

**Министерство образования Республики Беларусь**

**Учреждение образования  
«Гомельский государственный технический  
университет имени П. О. Сухого»**

**Кафедра «Материаловедение в машиностроении»**

# **ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ**

**ПОСОБИЕ**

**для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство  
изделий на основе трехмерных технологий»  
дневной формы обучения**

**Гомель 2021**

УДК 54(075.8)  
ББК 24я73  
О-75

*Рекомендовано научно-методическим советом  
механико-технологического факультета ГГТУ им. П. О. Сухого  
(протокол № 6 от 27.04.2020 г.)*

Составители: *С. Н. Бобрышева, Н. В. Грудина*

Рецензент: зав. каф. «Металлургия и технологии обработки материалов»  
ГГТУ им. П. О. Сухого канд. техн. наук, доц. *Ю. Л. Бобарикин*

**Основы** материаловедения и структурообразования : пособие для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство изделий на основе трехмерных технологий» днев. формы обучения / сост.: С. Н. Бобрышева, Н. В. Грудина. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2021. – 298 с. – Систем. требования: PC не ниже Intel Celeron 300 МГц ; 32 Mb RAM ; свободное место на HDD 16 Mb ; Windows 98 и выше ; Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: <https://elib.gstu.by>. – Загл. с титул. экрана.

Изложены основные теоретические сведения в области материаловедения и структурообразования материалов и процессов, применяемых в аддитивных технологиях. Даны примеры, вопросы для самопроверки, а также справочный материал.

Для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство изделий на основе трехмерных технологий» дневной формы обучения.

**УДК 54(075.8)  
ББК 24я73**

© Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого», 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

Раздел 1	Общие сведения о строении и свойствах материалов. Формирование структуры сплавов при кристаллизации	6
Тема 1.1	Строение вещества	6
Тема 1.2	Кристаллизация металлов и сплавов	42
Раздел 2	Основы термической обработки сталей	92
Тема 2.1	Структурные превращения в стали при нагреве и охлаждении	92
Тема 2.2	Закалка сталей. Отжиги I и II рода.	101
Раздел 3	Химико-термическая обработка сталей	120
Тема 3.1	Основные стадии и закономерности ХТО. Цементация стали	120
Тема 3.2	Азотирование сталей. Цианирование, нитроцементация, борирование, силицирование сталей	126
Раздел 4	Металлические материалы для аддитивных технологий	134
Тема 4.1	Конструкционные легированные стали	138
Тема 4.2	Инструментальные стали. Стали и сплавы со специальными свойствами	149
Тема 4.3	Чугуны	159
Тема 4.4	Цветные металлы и сплавы Сплавы на основе меди и алюминия	167
Тема 4.5	Сплавы на основе магния и титана	184
Раздел 5	Аддитивные технологии и полимерные материалы	192
Тема 5.1	Терминология и классификация аддитивных технологий. Краткая характеристика процессов Классификация применяемых материалов	192
Тема 5.2	Классификация полимерных материалов	203
Тема 5.3	Вязкие свойства полимерных материалов	210
Тема 5.4	Кинетика отверждения терморезистивных материалов	216
Тема 5.5	Дисперсные, прутковые, листовые полимерные материалы	222

Тема 5.6	Полимеры со специальными свойствами	229
Раздел 6	Наполненные полимерные материалы для аддитивных технологий	233
Тема 6.1	Назначение наполнителя	233
Тема 6.2	Дисперсные наполнители	239
Тема 6.3	Волокнистые наполнители	240
Тема 6.4	Свойства наполненных полимеров	242
Раздел 7.	Керамические материалы для аддитивных технологий	244
Тема 7.1	Классификация керамик	244
Тема 7.2	Основные физико-механические и технологические свойства керамик	251
Тема 7.3	Порошкообразные и пастообразные керамические материалы	255
Раздел 8	Вязущие материалы для аддитивных технологий	259
Тема 8.1	Классификация вязущих, применяемых в аддитивных технологиях	259
Тема 8.2	Основные физико-механические и технологические свойства	262
Тема 8.3	Технологии получения, особенности свойств, применение	265
Раздел 9	Вспомогательные материалы	268
Тема 9.1	Устройство и назначение платформы	268
Тема 9.2	Материалы платформы	269
Тема 9.3	Поддерживающие материалы, назначение, основные требования, использование, свойства	271
Раздел 10	Методы доработки материалов и изделий	277
Тема 10.1	Механическая и химическая обработка изделий полученных по аддитивным технологиям	277
Тема 10.2	Соединение деталей	284
Тема 10.3	Печать изделий из нескольких материалов	287
Тема 10.4	Разработка сборной конструкции на стадии проектирования	289
	Заключение	293
	Литература	297

## ВВЕДЕНИЕ

Технология аддитивного производства в настоящее время получает все большее развитие. Аддитивное производство активно проникает как в высокотехнологичные отрасли, ярким примером которых является, космонавтика, атомная промышленность, военная отрасль, так и в отдельные сферы нашей повседневной жизни – образование, культуру, сферу услуг. Для каждого направления подходит соответствующая технология и материалы. Для высокотехнологичных отраслей – металлические материалы, для сферы услуг в большей степени подходят доступные по цене полимерные материалы.

В аддитивном производстве задействованы все основные типы материалов: металлические материалы, полимерные, керамические, композиционные материалы.

Металлические материалы - все более востребованная группа материалов, применяемых для аддитивного производства ответственных деталей. В курсе лекций (1 раздел) рассматриваются все основные классы металлических материалов – на основе железа, меди, никеля и кобальта, титана, алюминия, используемые или перспективные в аддитивном производстве.

Во 2-ом разделе курса лекций дан материал по полимерным материалам. Достаточно широко представленная группа материалов, имеющих существенные отличия по механическим, химическим и эксплуатационным свойствам. Подробно рассматриваются термопластичные материалы, которые получили широкое распространение ввиду того, что уже достаточно интенсивно применяются в технологии литьевого прессования. Кроме того, неметаллические материалы, применяемые в аддитивном производстве, включает термореактивные полимерные материалы, эластомеры, функциональные полимеры, полимерные смеси, композиционные материалы. В пособие уделено внимание всем существующим в настоящее время технологиям аддитивного синтеза.

## ***Раздел 1. Общие сведения о строении и свойствах материалов. Формирование структуры сплавов при кристаллизации.***

### ***Тема 1.1. Строение вещества***

Каждый материал обладает определенным *внутренним строением*, которое может быть рассмотрено на атомарном, молекулярном и микроструктурном уровнях.

На *атомарном уровне* оно характеризуется строением атомов, свойства которых определяются структурой электронных оболочек и ядер. Одной из основных характеристик элемента является атомная масса, которая определяет плотность и теплоемкость твердых тел, но относительно слабо влияет на механические характеристики материалов. От электронного строения атомов зависит характер межатомного взаимодействия и формирование электромагнитного поля, оптических и теплофизических свойств.

*Молекулярный уровень* характеризуется взаимным расположением атомов и образованием отдельных фаз. Атомы, соединяясь определенным образом, образуют молекулы, имеющие однозначную структуру, которая зависит от валентности атомов. При этом многие свойства, в частности, химические, зависят не только от вида атомов, составляющих молекулу, но и от их относительного расположения и вида связи между ними. Молекулы представляют собой не простую сумму атомов, а качественно новый продукт. Они состоят из нескольких или нескольких десятков, сотен, тысяч атомов. Увеличение числа атомов, в зависимости от их свойств, приводит к образованию материальных систем совершенно другого строения, которые качественно отличаются от составляющих их атомов по своим свойствам и законам движения.

*Уровень микроструктуры* характеризуется объединениями отдельных кристаллов и фаз в единое целое.

Каждый из этих уровней по-своему влияет на свойства материалов. Следовательно, при желании получить материал с заданными свойствами необходимо создать внутреннюю структуру, обуславливающую требуемые характеристики.

*Структура макроскопических тел* связана с их агрегатным состоянием. В зависимости от условий окружающей среды и, в первую очередь, от температуры и давления, вещества могут находиться в различных агрегатных состояниях, отличающихся между собой величиной и природой сил, действующих между частицами, а также

характером движения частиц. Различают четыре *агрегатных состояния вещества*: твердое, жидкое, газообразное и плазменное.

В *твердом агрегатном состоянии вещества* среднее расстояние между образующими его микрочастицами близко к размерам самих частиц, а энергия взаимодействия значительно превышает их среднюю кинетическую энергию. Основным видом движения микрочастиц является тепловое колебательное движение вблизи фиксированных равновесных положений, что и объясняет наличие у них собственной формы и объема, большого сопротивления сдвигу.

В *жидком состоянии* кинетическая энергия молекул несколько выше, чем у твердых тел. В среднем по времени ближайшие друг к другу частицы в жидкости располагаются не хаотически, а более или менее упорядоченно, реализуя так называемый «ближний порядок», частицы совершают тепловое колебательное движение и изредка поступательный скачок за пределы своей группировки. Жидкости не имеют определенной формы (они принимают форму сосуда, в котором находятся, и их форма изменяется под действием относительно небольших сил), но они обладают определенным объемом, который при данной температуре может быть заметно изменен только при сильном силовом воздействии.

В результате испарения жидкостей или сублимации твердых тел вещества могут переходить в *газообразное агрегатное состояние*. Кинетическая энергия молекул в этом состоянии максимальная, а энергия их взаимодействия минимальная. Упаковка молекул в газах настолько низка, что каждая молекула практически независима от других и не существует определенного порядка в их расположении. Главным видом движения молекул в газах является поступательное, хаотическое. Молекулы в газах сохраняют свою индивидуальность и многие физико-химические свойства таких систем могут быть определены по правилу аддитивности свойств. Газы не обладают ни определенной формой, ни определенным объемом. Они заполняют каждый раз доступный для этого объем, а для изменения их формы не требуется сколько-нибудь заметных силовых затрат.

При нагреве разреженных газообразных систем до очень высоких температур, как правило, выше 10000 С, происходит ионизация молекул и газ переходит в специфическое состояние с электронно-ионной проводимостью, называемое *плазменным состоянием*. При наложении электрических и магнитных полей большой напряженности возникает направленное движение этих частиц, что позволяет использовать такое состояние для различных технологических целей.

Твердые тела по структуре и свойствам подразделяются на кристаллические и аморфные. Для *кристаллических тел* характерно упорядоченное расположение в пространстве элементарных частиц, из которых они состоят (ионов, атомов, молекул). В монокристаллах эта регулярность распространяется на весь объем твердого тела. В поликристаллических образцах имеются упорядоченные области-зерна, размеры которых значительно превышают расстояния между микрочастицами. Такая структура имеет «дальний порядок».

Если регулярность в расположении наблюдается только в отношении ближайших микрочастиц и размеры этих областей соизмеримы с ними, то такая структура напоминает структуру застывшей жидкости, т. к. имеет «ближний порядок», например, стекло, некоторые полимеры и т. д. Такие вещества называются *аморфными*.

Аморфное состояние в связи с этим называют также стеклообразным. Аморфные тела характеризуются изотропностью свойств, т. е. идентичностью их в любых направлениях. По мере нагрева тепловое движение образующих его частиц возрастает, а вязкость системы снижается, постепенно приближаясь к жидкости. Переход в жидкое состояние происходит без резкого скачка в пределах температур, называемых *интервалом размягчения*.

В отличие от аморфных тел монокристаллы обладают анизотропными свойствами. Переход из кристаллического твердого агрегатного состояния в жидкое осуществляется скачкообразно при постоянной температуре, называемой температурой плавления. Высокая степень упорядоченности частиц в кристалле сообщает последним высокую энергетическую устойчивость. В связи с этим при кристаллизации из жидкой фазы выделяется энергия, т. е. этот процесс экзотермический.

Кристаллические тела классифицируются по *симметрии кристаллов* (кубические, тетрагональные, ромбические, гексагональные и т. д.) или по *осуществляемому в них типу химических связей* (ионные, ковалентные, металлические, вандерваальсовы). Оба этих вида классификации дополняют друг друга. Классификация по симметрии предпочтительнее при оценке оптических свойств кристаллов, а также их каталитической активности. Вторая классификация предпочтительнее при оценке теплот плавления, твердости, электропроводности, теплопроводности, растворимости.

Регулярное расположение образующих кристалл микрочастиц может быть изображено в виде так называемой *кристаллической*

*решетки*, представляющей собой сетку из регулярно расположенных в пространстве точек, называемых узлами решетки. В узлах располагаются центры частиц (атомы, ионы, молекулы), формирующие данный кристалл.

По *типу химических связей* кристаллические решетки подразделяются: на ионные, атомные, молекулярные и металлические.

*Ионные кристаллы* содержат в качестве элементов решетки положительные и отрицательные ионы, которые удерживают друг друга на определенном расстоянии благодаря электростатическому притяжению противоположных зарядов. Типичным примером является NaCl. Электростатические силы, действующие между ионами, вследствие малых расстояний между элементами решетки относительно велики. Поэтому ионные кристаллы являются жесткими, плавятся большинство из них при высоких температурах, летучесть незначительна. Они почти не проводят электрический ток, т. к. отсутствует подвижность ионов. Некоторые вещества с такой решеткой способны намагничиваться. К ним относятся так называемые ферриты, представляющие собой оксиды металлов состава  $MeO \cdot Fe_2O_3$ .

*Атомные (ковалентные)* кристаллы состоят из нейтральных атомов неметаллических элементов, удерживающихся друг относительно друга (за некоторым исключением) силами ковалентных связей, например, алмаз. В алмазе каждый атом углерода окружен четырьмя другими такими же атомами, находящимися на равном расстоянии (0,154 нм), так что эти атомы углерода образуют вершины тетраэдра, в центре которого находится рассматриваемый атом. Высокая энергия ковалентных связей (480 кДж/моль) обуславливает большую твердость, высокую температуру плавления и ничтожную летучесть алмаза. Правда, есть кристаллические вещества и с сочетанием типа связей: ковалентной и вандерваальсовой, например, у графита в каждой плоскости атомы углерода связаны ковалентными силами, а между плоскостями действуют силы Ван-дер-Ваальса. Связь между атомами в плоскости чрезвычайно сильна, поэтому высока температура сублимации графита. А между плоскостями силы взаимодействия ниже, поэтому графит легко расщепляется. В противоположность алмазу графит хорошо проводит электрический ток, т. к. в бензольных кольцах графита имеются нелокализованные электроны, вызывающие многоцентровые связи, способные переносить электрический заряд.

*Молекулярные кристаллы* представляют собой кристаллические тела, элементами решетки которых являются молекулы. Молекулы, находящиеся в узлах таких решеток, относительно самостоятельны, их атомы связаны между собой достаточно прочными ковалентными связями. Между собой молекулы связаны относительно слабыми вандерваальсовыми силами, а иногда водородными связями. Поэтому такие кристаллические вещества имеют низкую температуру плавления, большую летучесть. К ним относится большинство органических соединений.

*Металлические кристаллы* содержат в качестве элементов решетки положительные ионы металлов, связанные между собой электронами, движущимися между ними более или менее свободно. Типично металлические свойства проявляют элементы, обладающие большим числом валентных электронов и большим количеством незаполненных орбиталей во внешнем квантовом слое. При кристаллизации атомы упаковываются с максимальной плотностью так, чтобы их незаполненные орбитали оказались как можно полнее «заселены» валентными электронами соседних атомов. Таким образом, валентные электроны участвуют в образовании связи сразу с 8 или 12 атомами, каждый из которых входит в другую группировку с таким же количеством атомов. Такая нелокализованная химическая связь называется *металлической*.

Наименьший объем кристалла, дающий представление об атомной структуре материала во всем объеме, называется *элементарной ячейкой*. Для описания элементарной ячейки кристаллической решетки используют шесть величин: три отрезка, равные расстояниям до ближайших элементарных частиц по осям координат ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ), и три угла между этими отрезками ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) (рис. 1.1.1). Соотношение между этими величинами определяет форму ячейки. Размеры ячейки определяются отрезками  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , называемыми периодами решетки.

По форме элементарных ячеек кристаллы подразделяются на семь систем (сингоний) (табл. 1.1.1).

## Кристаллические системы элементов

Система	Ребра	Углы
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma \neq 90^\circ$
Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ромбоэдрическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$
Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

На рис. 1.1 приведена простая кристаллическая решетка. В большинстве случаев элементарные частицы находятся не только в узлах решетки, но и на ее гранях или в центре решетки.

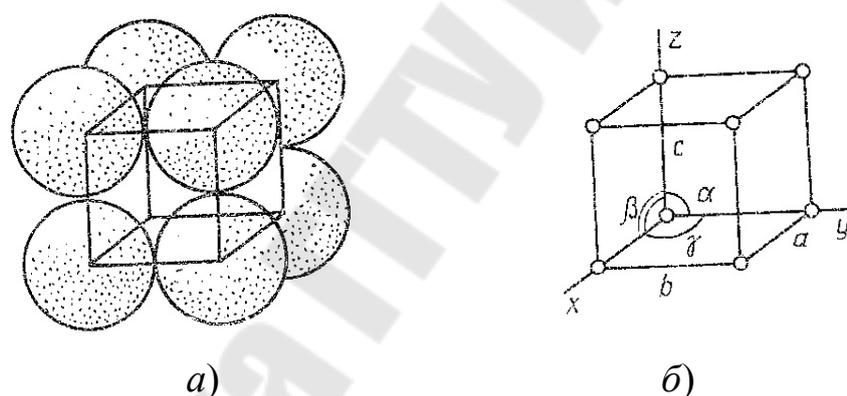


Рис. 1.1.1. Расположение элементарных частиц в решетке:  
*a* – пространственное изображение; *б* – схема

Основными типами кристаллических решеток для металлов являются:

– *объемноцентрированная кубическая (ОЦК)* (рис. 1.1.2, *a*), в которой атомы располагаются в вершинах куба и в его центре (V, W,  $\beta$ -Ti,  $\alpha$ -Fe) и др.;

– *ранецентрированная кубическая (ГЦК)* (рис. 1.1.2, *б*), в которой атомы располагаются в вершинах куба и по центру каждой из 6 граней (Ag, Au,  $\gamma$ -Fe, Pb, Ni, Cu, Co и др.);

– *гексагональная*, в основании которой лежит шестиугольник:

- *простая* – атомы располагаются в вершинах ячейки и по центру двух оснований (углерод в виде графита);
- *плотноупакованная* (ГПУ) (рис. 1.1.2, *в*) имеется 3 дополнительных атома в средней плоскости (Zn,  $\alpha$ -Ti, Mg и др.).

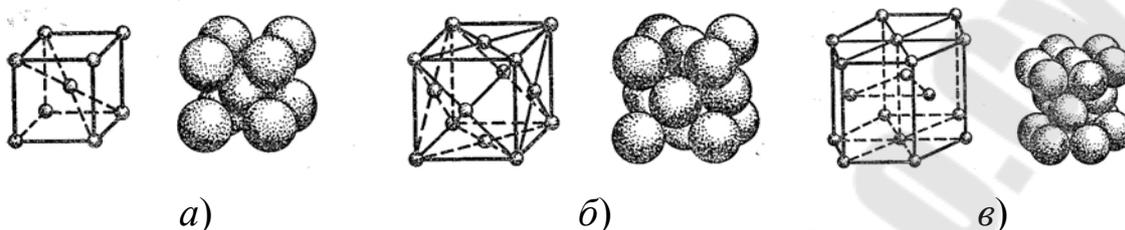


Рис. 1.1.2. Типы элементарных ячеек кристаллических решеток и схемы упаковки в них атомов:

*a* – объемноцентрированная кубическая; *б* – гранецентрированная кубическая; *в* – гексагональная плотноупакованная решетка

Для характеристики плотности упаковки элементарных частиц в кристалле используют две характеристики: координационное число и коэффициент компактности упаковки. Координационное число показывает наибольшее число равноудаленных элементарных частиц. Например, в ОЦК решетке для каждой элементарной частички число таких соседей 8 и обозначается оно  $K_8$ . Простой кубической решетке соответствует  $K_6$ . У ГЦК решетки координационное число равно 12 ( $K_{12}$ ). У гексагональной плотноупакованной решетки тоже будет это число равно 12 и обозначается  $\Gamma_{12}$ . Отношение объема всех элементарных частиц, приходящихся на одну элементарную ячейку, к объему ячейки называется *коэффициентом компактности*. Для кубической простой решетки он равен 0,52, для ОЦК – 0,68, для ГЦК – 0,74.

### **Кристаллографические индексы**

Для обозначения расположения элементарных частиц в кристаллической решетке используются понятия кристаллографических плоскостей и кристаллографических направлений.

Под *кристаллографической плоскостью* понимается плоскость, проходящая через узлы кристаллической решетки. Положение плоскости в пространстве определяется отрезками, отсекаемыми плоскостью по осям  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Эти отрезки выражаются целыми числами  $m$ ,  $n$ ,  $p$  в единицах периодов решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Индексы плоскостей

обозначаются в круглых скобках  $(h, k, l)$  и представляют собой обратные величины отрезков  $(h = \frac{1}{m}, k = \frac{1}{n}, l = \frac{1}{p})$  (рис. 1.1.3, а-в).

*Кристаллографические направления* определяются прямой, проходящей через начало координат и узел кристаллической решетки. Обозначаются индексы направлений в квадратных скобках и выражаются целыми числами  $[u, v, w]$  (рис. 1.1.3, г).

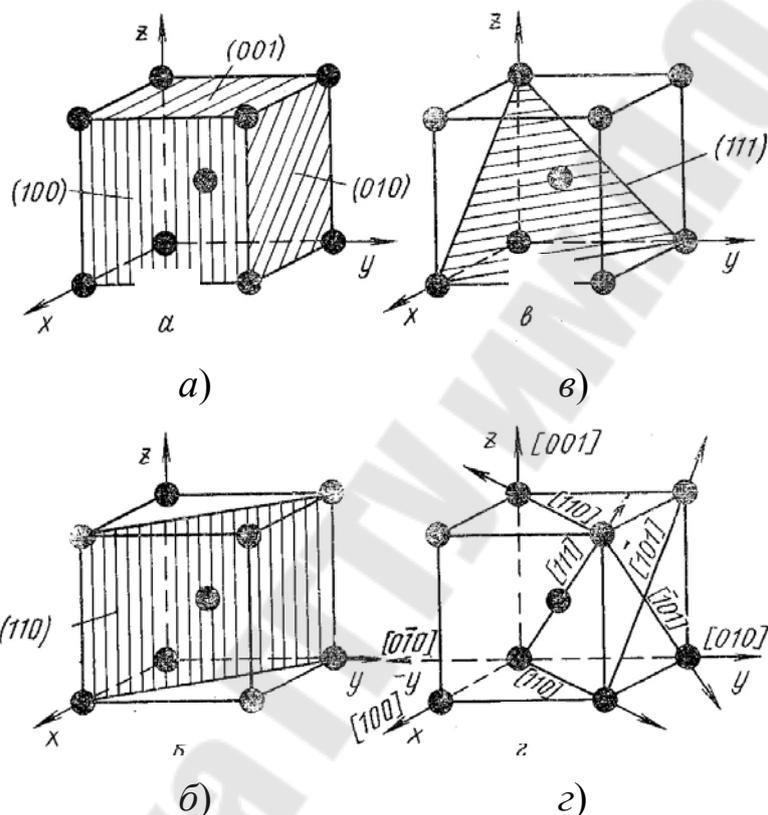


Рис. 1.1.3. Индексы кристаллографических плоскостей и направлений в ОЦК решетке

Свойства кристаллов определяются взаимодействием атомов в решетке. В связи с различием расстояний между элементарными частицами в различных кристаллографических направлениях и неодинаковой их плотности наблюдается *анизотропия* свойств, таких как удельное электрическое сопротивление, магнитные свойства, коэффициент линейного расширения, оптические свойства, прочность, пластичность и др.

Анизотропия свойств особенно проявляется в монокристаллах. В поликристаллических телах, состоящих из множества мелких, различно ориентированных кристаллов, анизотропия практически не

наблюдается, за исключением текстурированных материалов, вследствие обработки их методами пластического деформирования.

### ***Дефекты кристаллических тел***

В идеальных кристаллах дальний порядок охватывает все атомы. Однако в реальных кристаллах всегда существует огромное количество структурных нарушений, обычно называемых несовершенствами, или дефектами.

Существует две основных причины возникновения дефектов в кристаллах. Первая обусловлена тепловым движением частиц, формирующих кристалл. С повышением температуры твердого тела энергия такого движения растет, возрастает и вероятность образования этих дефектов, обычно называемых собственными, или тепловыми. Другой вид дефектов связан с наличием в структуре веществ примесей. Дефекты могут возникать также и как следствие воздействия механических нагрузок (трещины, микродефекты).

В зависимости от геометрии дефекты подразделяются: на точечные, линейные, поверхностные и объемные. Размеры точечных дефектов соизмеримы с межатомным расстоянием (рис. 1.1.4). Длина линейных дефектов во много раз превышает размеры поперечного сечения. У поверхностных дефектов длина и ширина их значительно превосходят толщину. Объемные дефекты имеют значительные размеры во всех трех измерениях (поры, трещины).

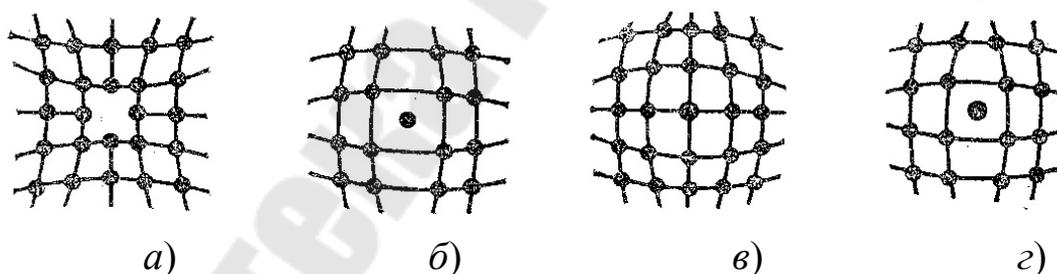


Рис. 1.1.4. Точечные дефекты и схемы искажения около них кристаллической решетки: а – вакансия; б – дислоцированный атом; в, г – примесные атомы

*Точечные дефекты* возникают тогда, когда отдельные, изолированные атомы, молекулы или ионы, приобретающие повышенный запас кинетической энергии, покидают узлы кристаллической решетки и переходят в междоузлия или на поверхность кристалла, оставляя в решетке незаполненный узел, называемый *вакансией*. Если элемент

вырывается вблизи поверхности кристалла, то он достигает ее и может принять участие в дальнейшем росте кристалла (дефект по *Шоттке*). Если же элемент покидает свое место внутри кристалла и переходит в междоузлие, то этот дефект называется дефектом по *Френкелю*.

Вышедший из равновесного положения в междоузлие атом принято называть дислоцированным. Наряду с повышением температуры, возникновению точечных дефектов способствуют большие расстояния между узлами их решеток, а также малые размеры самих частиц. Образовавшуюся вакансию может занять другой элемент решетки, таким образом может происходить как бы перемещение вакансий. Это явление существенно сказывается на свойствах, которые связаны с движением элементов решетки, таких как электропроводность и диффузия.

На свойства твердых тел значительное влияние оказывают примесные дефекты, при образовании которых частицы примесей (молекулы, атомы или ионы) располагаются в узлах решетки, вытесняя из нее частицы основного вещества, или занимают место в междоузлиях. В определенных условиях атомы примесей могут ионизироваться, существенно изменяя свойства кристалла. Этот эффект используется широко в полупроводниковой технике. Точечные дефекты приводят к локальному изменению межатомных расстояний, что приводит к некоторому упрочнению кристаллов и повышению их электрического сопротивления. Точечные дефекты вызывают искажение решетки, которые распространяются во все стороны от дефекта по радиусу примерно на пять межатомных расстояний.

Более сложным видом нарушения структуры кристалла являются *линейные дефекты*, называемые *дислокациями*. Для линейных дефектов характерны малые размеры в двух измерениях, но значительные протяженности в третьем измерении. Возникновение дислокаций обусловлено нарушением положения целой группы частиц, размещенных вдоль какой-либо воображаемой линии в кристалле. Возникновение их требует большой энергии. Появляются они, как правило, в процессе выращивания кристаллов. Различают краевые и винтовые дислокации. *Краевая дислокация* возникает за счет появления новой атомной плоскости ( $PP'Q'Q$ ) в решетке (рис.1.1.5, *а*), а *винтовая* образуется за счет смещения микрочастиц в одной части кристалла относительно другой, в результате чего вокруг линии дислокации ( $EF$ ) образуется винтообразная плоскость (рис. 1.1.5, *б*). Линия дислока-

ции EF отделяет ту часть плоскости скольжения, в которой сдвиг уже завершился, от части, где сдвиг еще не происходил.

Дислокации образуются как при кристаллизации металлов, так и при пластическом деформировании и фазовых превращениях. Энергию искажения кристаллической решетки характеризуют с помощью вектора Бюргерса. Для краевой дислокации он равен межатомному расстоянию и перпендикулярен линии дислокации. Для винтовой дислокации он тоже равен одному межатомному расстоянию, но направлен вдоль линии дислокации. Если экстраплоскость находится в верхней части кристалла, то дислокацию называют положительной, в нижней – отрицательной. При взаимодействии дислокации одного знака отталкиваются, а противоположного – притягиваются.

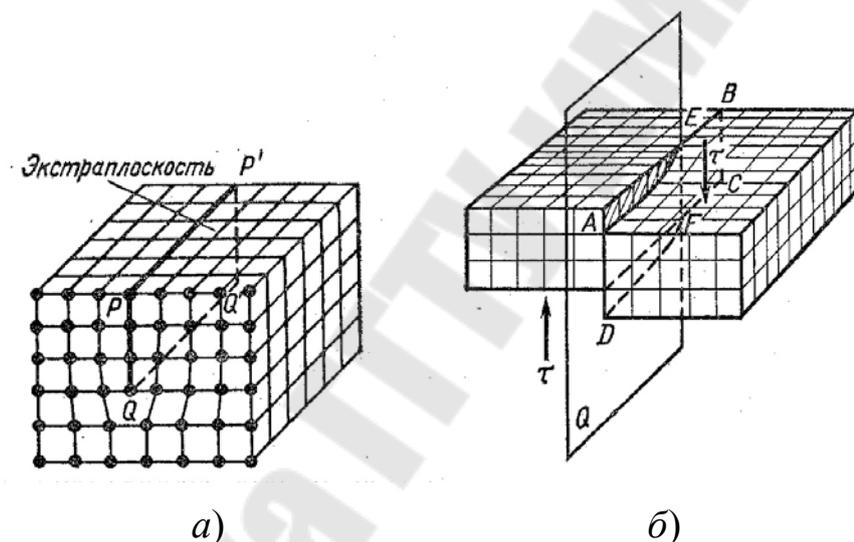


Рис. 1.1.5. Кривая и винтовая дислокации

Под *плотностью дислокаций*  $\rho$  понимается суммарная длина дислокаций  $\Sigma l$ , приходящаяся на единицу объема  $V$  кристалла:  $\rho = \frac{\Sigma l}{V} [\text{см}^{-2}]$ . Плотность дислокаций оказывает существенное значение на прочностные свойства металлов (рис. 1.1.6). Вследствие наличия дислокаций в металлах их фактическая прочность на 2...3 порядка ниже теоретической. Сам процесс пластического деформирования описывается перемещением дислокаций в плоскости сдвига, а не смещением одной части кристалла относительно другой, на что требуется значительно меньше энергии. В результате перемещения дислокации выходят на поверхность и исчезают, а на поверхности возникают сту-

пеньки скольжения. Дислокации легко перемещаются в направлении перпендикулярном экстраплоскости. При наличии дислокаций в разных плоскостях и направлениях во время движения они взаимодействуют друг с другом, мешая свободному перемещению. Часть из них аннигилируют (взаимно уничтожаются). С повышением плотности дислокаций появляется больше препятствий для движения дислокаций, что требует больших усилий для деформирования металла, т. е. металл упрочняется. Снижению подвижности дислокаций способствует также понижение температуры. При низких температурах металл становится прочнее, но более хрупким. Дислокации оказывают существенное влияние на процессы фазовых превращений, кристаллизации, выполняя функции центров образования второй фазы из твердого раствора. Дислокации способствуют повышению пластичности кристаллов, т. к. снижают затраты энергии на их деформирование. Наличие дислокаций ускоряет диффузионные процессы, способствует скоплению примесных атомов, образующих вокруг дислокации зону повышенной их концентрации, так называемую атмосферу Коттрела, создающую препятствие для движения дислокаций, что способствует упрочнению материала.

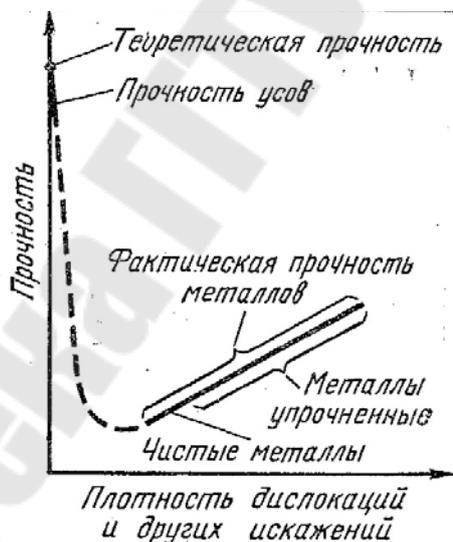


Рис. 1.1.6. Влияние искажения кристаллической решетки на прочность кристалла

Из рис. 1.6 следует, что существует два пути увеличения прочности металлов: 1) создание материалов с минимальным количеством дефектов (выращивание нитевидных кристаллов, называемых усами); 2) увеличение плотности дислокаций и создание других несо-

вершенств кристаллического строения, тормозящих движение дислокаций (растворение в металлах примесей и легирующих элементов, измельчение зерна при термической и химикотермической обработке и т. д.).

Еще более сложным видом искажений кристалла являются *поверхностные дефекты*, имеющие малую толщину и значительные размеры в двух других измерениях. Ими являются границы между зернами, фрагменты внутри зерен и др. Границы между зернами представляют собой узкую переходную зону толщиной 5...10 атомных расстояний с нарушенным порядком в расположении атомов (рис. 1.1.7). Границы зерен являются препятствием для движения дислокаций и местом повышенной концентрации примесей. Вещество на границе зерен и блоков, как правило, обладает повышенной реакционной способностью и может существенно отличаться по химическому составу от объема зерна. Вдоль границ зерен более интенсивно протекают диффузионные процессы. Наличие дислокаций и поверхностных дефектов в реальных кристаллах сильно сказывается на механических свойствах твердых тел.

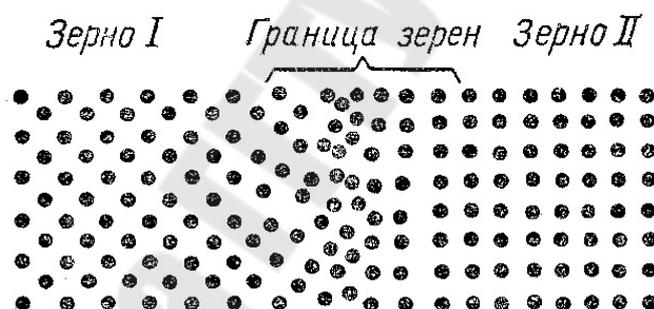


Рис. 1.1.7. Схема строения зерен и границы между ними

Кроме перечисленных микродефектов в металлических изделиях имеются *макродефекты объемного характера* со значительными размерами во всех трех измерениях. К ним относятся поры, газовые пузыри, неметаллические включения, микротрещины и др., которые снижают прочностные характеристики материалов.

#### ***Диффузия в металлах и сплавах***

Многие процессы, протекающие в металлах и сплавах (кристаллизация, фазовые превращения, рекристаллизация, процессы насыщения поверхности другими компонентами), носят диффузионный характер.

Под *диффузией* понимают перемещение атомов в кристаллическом теле на расстояние, превышающее средние межатомные расстояния данного вещества. Если перемещения атомов происходит из узла кристаллической решетки в соседний или междоузелье и не связаны с изменением концентрации в отдельных объемах, то такой процесс называется *самодиффузией*.

Перемещение разнородных атомов, сопровождающееся изменением концентрации компонентов в отдельных зонах сплава, называется *гетеродиффузией*, или просто *диффузией*.

Предложено несколько механизмов для объяснения процесса диффузии: циклический, обменный, вакансионный, междоузельный и др. Реализуется в системе тот механизм, который энергетически более выгоден и определяется во многом энергией активации диффузионных процессов, зависящей от межатомных связей и дефектов кристаллической решетки. Для атомов металлов наиболее вероятен вакансионный механизм, а для элементов с малым атомным радиусом (H, N, C) – междоузельный.

При постоянной температуре количество вещества  $m$ , диффундирующего в единицу времени  $\tau$  через единицу площади поверхности раздела, пропорционально градиенту концентрации  $\frac{dc}{dx}$ , коэффициенту диффузии  $D$  и описывается *первым законом Фика*:

$$m = -D \frac{dc}{dx},$$

где  $c$  – концентрация компонентов;  $x$  – расстояние от поверхности в выбранном направлении.

Знак «минус» указывает, что диффузия протекает в направлении от зоны с большей концентрацией к зоне с меньшей концентрацией диффундирующего элемента.

При изменении градиента концентрации во времени и независимости коэффициента диффузии от концентрации процесс диффузии описывается *вторым законом Фика*, согласно которому

$$\frac{dc}{d\tau} = D \frac{d^2c}{dx^2}.$$

Коэффициент диффузии  $D$  характеризует скорость диффузии при перепаде концентрации, равном единице и зависит от состава, размеров зерен и температуры процесса. Температурная зависи-

мость коэффициента диффузии подчиняется экспоненциальному закону:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}},$$

где  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель, зависящий от сил межатомного взаимодействия в кристаллической решетке;  $Q$  – энергия активации диффузионных процессов;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура.

Энергия активации меньше по границам зерен, соответственно в этих зонах облегчаются и диффузионные процессы.

### ***Механические свойства материалов и методы их определения***

В процессе эксплуатации различные машины, аппараты, их отдельные узлы и детали подвергаются механическим нагрузкам, воздействию тепловых электрических и магнитных полей, химически активных сред, радиации и т.д. Устойчивость материалов к воздействию этих факторов характеризуется определенными свойствами. Поведение материалов при воздействии тепловых, электромагнитных, гравитационных и радиационных полей определяют физические свойства материалов (плотность, теплоемкость, температура плавления, теплопроводность, электрические и магнитные характеристики и т.д.). Химические свойства характеризуют поведение материалов при воздействии внешней среды, в частности, сопротивляемость окислению, коррозии и др. Так как данный курс лекций подготовлен для машиностроительных специальностей, то в нем рассмотрены лишь механические свойства материалов.

*Механические свойства* характеризуют способность материалов сопротивляться деформированию и разрушению при воздействии различных нагрузок. Механические нагрузки могут быть статическими, динамическими и циклическими. Кроме того, материалы могут подвергаться деформированию и разрушению под воздействием температурных факторов, внешней агрессивной среды и т.д.

#### *Деформация и разрушение материалов.*

##### *Упругая и пластическая деформации*

*Деформацией* называется изменение геометрической формы и размеров тела под действием внешних или внутренних факторов.

Атомы в кристаллических решетках занимают строго определенное положение и силы взаимодействия между ними оказывают

сопротивление воздействию внешних нагрузок. При действии сжимающих нагрузок, сближающих атомные плоскости, между атомами возникают силы отталкивания. При действии растягивающих нагрузок – силы притяжения. Если внешние нагрузки превысят силы взаимодействия, атомы или молекулы перейдут в новое положение, в результате чего первоначальная форма и размеры будут нарушены. Если по окончании действия внешних нагрузок форма и размеры твердого тела восстанавливаются, то такая деформация называется *упругой*. Необратимое изменение формы и размеров тела под воздействием внешних нагрузок называется *пластической деформацией*. При увеличении действующих нагрузок деформация может закончиться разрушением.

При упругой деформации кристаллическая решетка лишь искажается по форме, происходит изменение расстояний между узлами решетки, однако это искажение решетки существует до тех пор, пока воздействует внешняя нагрузка. После снятия нагрузки кристаллическая решетка возвращается в исходное положение. Упругая деформация линейно зависит от приложенного напряжения, особенно в области малых напряжений. Способность материала сопротивляться упругим деформациям характеризует *модуль упругости при растяжении  $E$  (модуль Юнга)*. Зависимость между относительной деформацией и вызывающим её напряжением при одноосном растяжении описывается *законом Гука*, согласно которому

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E},$$

где  $\varepsilon$  – относительная деформация при растяжении;  $\sigma$  – действующее напряжение;  $E$  – модуль упругости при растяжении.

Эта зависимость сохраняется в области деформаций до 2% для всех твердых тел, кроме высокомолекулярных. Особенности свойств этого класса материалов будут рассмотрены в соответствующем разделе курса.

Модуль упругости является одной из важнейших характеристик упругих свойств материала и определяется прочностью связей между атомами. Эта характеристика является структурно нечувствительной, т.е. термическая обработка и другие способы воздействия на структуру без изменения химического состава материала не оказывают существенного влияния на модуль упругости. Изменение же температуры, приводящее к изменению межатомных расстояний, снижает модуль упругости. Если нормальные напряжения превысят

значения сил межатомных связей, то происходит хрупкое разрушение материала путем отрыва.

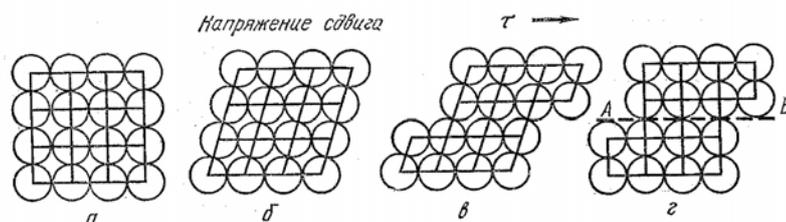


Рис.1.1.8. Схема пластической деформации скольжением:  
*a* – исходное недеформированное состояние кристалла;  
*б* – упругодеформированное;  
*в* – упруго-пластически деформированное состояние;  
*г* – состояние после пластической деформации по плоскости АВ

Пластическая деформация представляет собой необратимое перемещение одних частей кристалла относительно других. Для металлов характерно большее сопротивление растяжению или сжатию, чем сдвигу. Поэтому процесс пластической деформации обычно представляет собой процесс *скольжения одной части кристалла относительно другой* по кристаллографической плоскости или плоскостям скольжения с более плотной упаковкой атомов. В результате скольжения кристаллическое строение перемещающихся частей не меняется (рис. 1.1.8.).

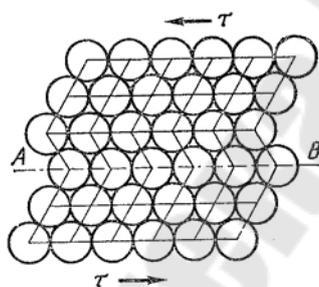


Рис. 1.1.9 Пластическая деформация двойникованием (АВ - плоскость двойникования)

Другим механизмом пластической деформации является *двойникование*, при котором происходит сдвиг части кристалла в положение, соответствующее зеркальному отображению несдвинутой части (рис. 1.1.9). Деформация двойникованием требует больших напряжений сдвига и характерна при низких температурах и высоких

скоростях деформирования для металлов с гексагональной плотноупакованной решеткой (Ti, Mg, Zn).

Скольжение происходит обычно по плоскостям с наибольшим межплоскостным расстоянием. Скольжение по плоскостям становится возможным в том случае, когда напряжения, возникающие при внешних воздействиях, выше или равны критическим напряже-

ниям сдвига ( $\tau_{кр}$ ). Наибольшие напряжения сдвига создаются в случае, если плоскость скольжения и направление скольжения расположены под углом  $45^\circ$  к направлению действующего напряжения. Однако исследования, проведенные на кристаллах, показали, что практически напряжения сдвига, при которых происходит процесс скольжения, в 1000 раз ниже теоретических значений, определенных исходя из строения кристаллической решетки. Это говорит о том, что имеются ещё и другие факторы обеспечивающие скольжение при значительно более низких напряжениях. Этим фактором являются дислокации. Учеными была предложена концепция механизма скольжения, основанная на движении дислокаций, что было доказано на примере «усов», прочность которых на несколько порядков выше, чем у обычных кристаллов.

В соответствии с дислокационной концепцией процесс скольжения осуществляется не одновременным сдвигом одной атомной плоскости относительно другой, а последовательным перемещением дислокаций в плоскости сдвига. Для перемещения дислокаций требуются гораздо меньшие усилия, чем для жесткого смещения атомных плоскостей, в связи с чем фактические напряжения сдвига значительно ниже теоретических. Величина напряжения, необходимого для осуществления пластической деформации, зависит от скорости деформирования и температуры. С увеличением скорости деформирования требуются большие напряжения, а при увеличении температуры они снижаются. При понижении температуры предел текучести большинства металлов растет, особенно у металлов с объемноцентрированной и гексагональной плотноупакованной решеткой.

В первоначальный момент при приложении нагрузки пластическая деформация осуществляется довольно легко, т.к. движение дислокаций происходит довольно свободно при отсутствии препятствий на их пути. Но по мере снижения дефектности материала, а также скопления дислокаций и возникновения препятствий на их пути, для его деформирования уже необходимо приложить большие усилия. Это явление называется *деформационным упрочнением или наклепом*. При этом зерна металла меняют свою форму и ориентируются вдоль направления деформации, образуя волокнистую структуру, называемую *текстурой*. Вследствие этого возникает анизотропия свойств вдоль и поперек направления волокон. В связи с увеличением плотности дислокаций происходит рост предела прочности и предела текучести ме-

талла, снижение пластичности металла. Металл находится в неравно-  
весном неустойчивом состоянии. Деформационное упрочнение играет  
важную роль в инженерной практике и широко используется для по-  
вышения прочности металлов.

В поликристаллических материалах границы зерен представ-  
ляют собой нарушения непрерывности микроструктуры, препятст-  
вующие скольжению, особенно при низких температурах, при кото-  
рых движение дислокаций затруднено. Эти же границы  
препятствуют распространению дислокаций в соседние зоны. По-  
этому мелкозернистый материал с большей площадью границ имеет  
более высокую прочность, чем крупнозернистый материал. Связь  
между пределом текучести и размером зерен выражается уравнени-  
ем Холла-Петча.

$$\sigma_T = \sigma_0 + k/\sqrt{d},$$

где  $d$  – размер зерна;

$\sigma_0$  – «характеристическая» прочность монокристаллического  
материала (сопротивление Нобарро);

$k$  – константа;

$\sigma_0$  и  $k$  – определяются экспериментально.

### Разрушение материалов

При достижении достаточно больших напряжений процесс де-  
формации заканчивается разрушением и состоит из трех стадий: за-  
рождение трещины, её распространение и разделение тела на макро-  
кристаллические части.

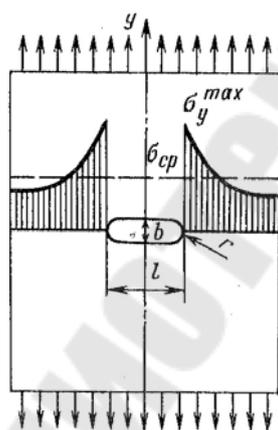


Рис. 1.1.10. Концентрация  
напряжений вблизи  
эллиптической трещины

В зависимости от величины пла-  
стической деформации перед разруше-  
нием различают два основных вида раз-  
рушения: хрупкое и вязкое. *Хрупкое*  
*разрушение* происходит путем отрыва  
или скола по определенным плоскостям  
кристалла, а также излома по границам  
зерен, т.е. носят межкристаллический  
характер, при этом плоскость разруше-  
ния перпендикулярна действующим  
нормальным напряжениям. *Вязкое раз-*  
*рушение* происходит путем сдвига под  
действием касательных напряжений,  
плоскость скольжения располагается

под углом  $45^\circ$  к направлению действия главных нормальных напряжений и сопровождается значительными пластическими деформациями. Чисто хрупкое разрушение свойственно идеально упругим материалам, например, алмазу. Реальным материалам одновременно свойственно и вязкое и хрупкое разрушение, а разделение на отдельные виды разрушения условное по преобладающему признаку.

Для возникновения разрушения без существенной пластической деформации, т.е. хрупкого, необходимо полное отделение соседних атомов кристаллической решетки. Требуемое для этого усилие зависит от величины межатомных сил. Установлено, что разрушающее напряжение значительно ниже теоретического, вследствие наличия различных дефектов, в частности, множества мелких трещин, имеющих на поверхности материала. Возникновение микротрещин чаще происходит благодаря скоплению движущихся дислокаций перед препятствием (границы субзерен, межфазовые границы, граничные включения и т.д.), что приводит к возникновению концентрации напряжений, достаточных для образования микротрещины. Концентрация напряжения в устье трещины зависит от действующего номинального напряжения  $\sigma_n$  и геометрических характеристик трещины (рис. 1.1.10)

$$\sigma_k = 2\sigma_n \cdot \sqrt{\frac{l}{r}},$$

где  $l$  – глубина трещины;

$r$  – радиус кривизны в её вершине.

Когда  $\sigma_k$  достигает значения, достаточного для нарушения целостности материала, размер трещины становится критическим и дальнейший её рост идет самопроизвольно.

*Коэффициент концентрации напряжений*  $\frac{\sigma_k}{\sigma_n}$  может достигать до  $10^2$  или даже  $10^3$  при  $r$  равном радиусу атома.

Для хрупкого разрушения характерна острая, часто ветвящаяся, а для вязкого – тупая, раскрывающаяся трещина.

Вязкое и хрупкое разрушение различаются между собой по величине пластической зоны в вершине трещины. При хрупком разрушении она мала, а при вязком величина пластической зоны, идущей впереди распространяющейся трещины, велика. Пластическое течение сопровождается увеличением радиуса в вершине трещины и, следовательно, уменьшением  $\sigma_k$ , которое может стать недостаточ-

ным для продолжения распространения трещины и она не достигнет критического размера.

Вязкое разрушение обусловлено малой скоростью распространения трещины. При хрупком разрушении она близка к скорости распространения упругой волны, т.е. скорости звука, поэтому хрупкое разрушение называют «внезапным» или катастрофическим. Вязкое разрушение связано с большей затратой энергии, т.е. с большей работой распространения трещины, чем хрупкое.

С точки зрения микроструктуры существует два вида разрушения *транскристаллитное* и *интеркристаллитное*. При *транскристаллитном* разрушении трещина распространяется по телу зерна. Оно может быть и вязкое и хрупкое. А при *интеркристаллитном* – разрушение проходит по границам зерен. Интеркристаллитное разрушение всегда хрупкое и происходит обычно в случае выделения по границам зерен частиц хрупкой фазы.

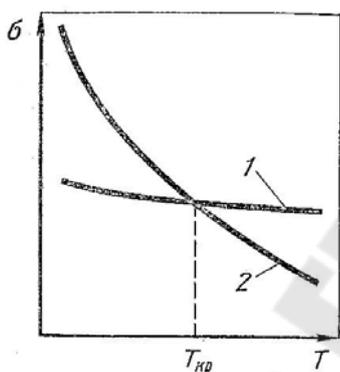


Рис. 1.1.11. Схема вязко-хрупкого перехода по Иоффе-Давиденкову:

- 1 - разрушающее напряжение или сопротивление отрыву;
- 2 – напряжение течения или сопротивление сдвигу;
- $T_{кр}$  – критическая температура хрупкости

В зависимости от температуры многие материалы могут разрушаться как вязко, так и хрупко. С понижением температуры разрушение переходит от вязкого к хрупкому, т.к. величина разрушающего напряжения изменяется незначительно, в то время как предел текучести резко возрастает (рис. 1.1.11). Точка пересечения кривых называется температурой перехода от вязкого разрушения к хрупкому или *критической температурой хрупкости* (порогом хладноломкости). Увеличение скорости деформирования сдвигает эту точку в сторону более высоких температур.

Мы рассмотрели разрушение твердых тел при действии растягивающих напряжений. При действии сжимающих напряжений картина несколько отличается.

Мы рассмотрели разрушение твердых тел при действии растягивающих напряжений. При действии сжимающих напряжений картина несколько отличается.

Сжимающие усилия в отличие от растягивающих могут передаваться через существующие микротрещины, не приводя к концентрации напряжений. Поэтому хрупкие материалы обычно имеют более высокую прочность при сжатии, чем при растяжении. Это обстоятельство необходимо учитывать конструктору. Например, бетон предназначен только для использования при сжимающих нагрузках.

Низкая чувствительность материалов к концентраторам напряжений при сжатии широко используется в промышленности для повышения прочности материалов путем создания предварительно напряженного состояния.

Обычно стремятся избежать хрупкого разрушения, за исключением процессов дробления материалов. Поэтому в число технических требований, предъявляемых к конструкционному материалу, обычно входят прочность и пластичность. Предпочтение отдается пластическому разрушению, т.к. пластичность во многих случаях является желательной для обеспечения «безотказности» конструкции и во избежание катастрофического разрушения. Во-вторых, незначительные пластические деформации часто приводят к упрочнению материала. Кроме того, эти материалы менее чувствительны к концентраторам напряжений. Полностью пластическое разрушение наблюдается при высоких температурах, когда деформационное упрочнение минимально.

#### *Определение механических свойств материалов*

Механические свойства материалов характеризуют поведение их при воздействии внешних нагрузок. В связи с тем, что механические свойства материалов зависят от скорости приложения и вида нагрузки, температурных условий, геометрических размеров и формы образцов, условия их определения строго регламентированы соответствующими стандартами.

В зависимости от условий нагружения испытания подразделяются на:

1. Статические – при медленном и плавном возрастании нагрузки на образец при однократном нагружении.
2. Динамические – при возрастании нагрузки с большой скоростью, имеющей ударный характер, при однократном воздействии.
3. При циклическом многократном нагружении с изменением нагрузки по величине и направлению.

### Статические испытания

Испытания на растяжение для металлов проводятся в соответствии с ГОСТ 1497-73 на специальных испытательных машинах с записью диаграммы растяжения в координатах нагрузка-деформация, на основании которой определяют временное сопротивление  $\sigma_b$ , предел текучести  $\sigma_{0,2}$  ( $\sigma_T$ ), предел пропорциональности  $\sigma_{пл}$ , предел упругости  $\sigma_{0,01}$ , модуль упругости  $E$ , коэффициент Пуассона  $\nu$ , относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon$  и относительное сужение  $\psi$ .

Диаграмму «нагрузка-удлинение» перестраивают в координатах «напряжение ( $\sigma$ ) - относительное удлинение ( $\varepsilon$ )» (рис. 1.1.12). Напряжение определяется по формуле

$$\sigma = \frac{P}{F_0},$$

где  $P$  – нагрузка;

$F_0$  – первоначальная площадь сечения образца в месте разрушения.

Способность материала сопротивляться упругим деформациям при одноосном растяжении (сжатии) характеризует *модуль продольной упругости  $E$  (модуль Юнга)*. Зависимость между относительным удлинением  $\varepsilon$  и вызывающим его напряжением  $\sigma$  описывается *законом Гука*

$$\sigma = \varepsilon E.$$

Упругие свойства материалов при одноосном растяжении характеризует также *коэффициент Пуассона  $\nu$* , представляющий собой отношение модуля относительного поперечного сжатия  $|\varepsilon_x|$  к относительному продольному удлинению образца  $\varepsilon_z$ .

$$\nu = |\varepsilon_x| / \varepsilon_z.$$

Для идеально упругого материала  $\nu = 0,50$ . Для реальных материалов  $\nu$  имеет следующие значения: свинец – 0,40, алюминий – 0,34, медь – 0,36, железо – 0,28, стекло – 0,25, полиэтилен – 0,40, полиизопрен – 0,49.

Аналогичная линейная зависимость между относительной деформацией сдвига  $\gamma$  и действующими касательными напряжениями  $\tau$  наблюдается в области упругих деформаций при сдвиге

$$\tau = G\gamma,$$

где  $G$  – модуль сдвига.

Модуль сдвига в этой области деформаций является величиной постоянной и связан с модулем упругости при растяжении посредством коэффициента Пуассона соотношением

$$G = E/[2(1+\nu)].$$

Так как коэффициент Пуассона всегда меньше 0,50 и для большинства материалов составляет около 0,30, то модуль сдвига для них равен приблизительно 38...40% от значений модуля упругости при растяжении.

С модулями упругости при растяжении и сдвиге связаны не только механические свойства материалов, но и скорости распространения звуковых и других упругих волн. Эти зависимости используются для определения динамических характеристик материалов, величины которых, вследствие кратковременности воздействия динамических нагрузок, несколько выше, чем аналогичные статические характеристики.

Упругие свойства материала при всестороннем сжатии характеризует модуль объемной упругости  $K$ . Между действующим нормальным напряжением  $\sigma$  и относительной объемной деформацией  $\Delta$  существует также линейная зависимость

$$\sigma = K\Delta.$$

Все приведенные характеристики упругих свойств материалов являются структурно чувствительными параметрами, величина их зависит от направления действия нагрузки и температурных условий.

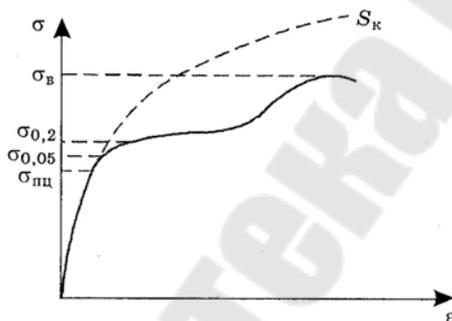


Рис. 1.1.12. Зависимость нормального напряжения  $\sigma$  от относительного удлинения  $\epsilon$  при одноосном растяжении пластичных материалов

Максимальное напряжение, при котором сохраняется линейная зависимость между относительным удлинением и напряжением, называется *пределом пропорциональности*  $\sigma_{пц}$ . Под *пределом упругости*  $\sigma_y$  понимается напряжение, при котором остаточная деформация после снятия нагрузки не превышает допустимую по техническим условиям на изделие (обычно не более 0,01), что указывается соответствующим индексом, например  $\sigma_{0,01}$ ,  $\sigma_{0,005}$ . (рис. 1.1.12).

При напряжениях выше предела упругости остаточная деформация увеличивается. Для пластичных материалов на диаграмме «напряжение-деформация» наблюдается площадка текучести, где деформация растет без заметного изменения нагрузки. Минимальное напряжение, при котором образец деформируется без заметного увеличения растягивающей нагрузки, называется *пределом текучести*  $\sigma_T$ . Вследствие того, что трудно точно зафиксировать эти значения для большинства материалов, не имеющих явно выраженной площадки текучести, используется *условный предел текучести*  $\sigma_{0,2}$ , т.е. напряжение, при котором остаточное удлинение достигает значения 0,2% расчетной длины образца. Дальнейшее пластическое деформирование протекает с увеличением нагрузки, так как материал упрочняется в процессе деформирования. Упрочнение металла при пластическом деформировании называется *наклепом*.

Напряжение, соответствующее наибольшей нагрузке  $P_{max}$ , предшествующей разрушению образца, отнесенной к начальной площади его поперечного сечения  $F_0$  до испытания, называется *пределом прочности* или *временным сопротивлением (разрушающим напряжением при растяжении)* и обозначается  $\sigma_s = P_{max}/F_0$ . Это напряжение является условным. Для определения *истинного предела прочности*  $S_k$  необходимо нагрузку отнести к действительной площади поперечного сечения  $F_k$ , которую имеет образец в месте разрушения.

Предел упругости и предел текучести характеризуют сопротивление материалов малым пластическим деформациям. Временное сопротивление  $\sigma_B$  дает представление о предельной несущей способности материала.

*Пластические свойства материалов* характеризуются относительным удлинением при разрыве и относительным сужением. *Относительное удлинение при разрыве*  $\varepsilon$ , % определяется как отношение приращения длины образца в момент разрыва к его первоначальной длине. Под *относительным сужением*  $\psi$ , % понимают отношение уменьшения площади поперечного сечения образца в месте разрыва  $(F_0 - F_R)$  к начальной площади поперечного сечения  $F_0$

$$\psi = 100 \cdot (F_0 - F_R) / F_0 .$$

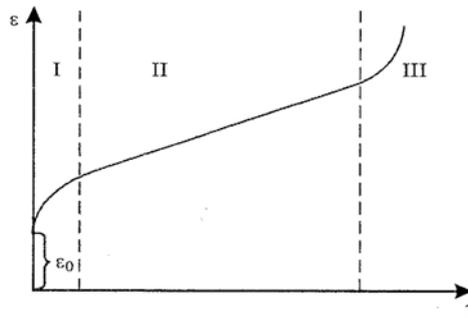


Рис. 1.1.13. Кривая ползучести:

I – зона неустановившейся ползучести; II – участок установившейся ползучести; III – участок ускоренной ползучести;  $\varepsilon_0$  – деформация в момент приложения нагрузки

Все перечисленные характеристики, за исключением модуля сдвига, определяются в результате испытаний на растяжение при одноосном нагружении. Размеры образцов и режимы испытаний для различных материалов оговорены в соответствующих стандартах ГОСТ 11262-76, 9550-71. Предел прочности при сжатии определяется в соответствии с ГОСТ 4651-82, а при изгибе – ГОСТ 4648-71. Как правило, эти испытания проводятся при малой скорости нагружения, оценивая сопротивление материалов статическим нагрузкам, медленно изменяющимся во времени. При воздействии статической нагрузки оценивают также *ползучесть* материалов, под которой понимается увеличение деформации материала, протекающее во времени, под действием постоянной нагрузки или напряжения (рис. 1.1.13).

В результате испытаний на растяжение или сжатие определяют *предел ползучести* – максимальное напряжение, при котором средняя скорость ползучести или деформация за определенный промежуток времени не превышает допустимое значение, установленное техническими условиями. Испытания при растяжении проводят в соответствии с ГОСТ 18197-82.

*Длительная прочность* материалов ниже чем временное сопротивление разрушению. Под *пределом длительной прочности* понимается напряжение, которое вызывает разрушение материала при заданной температуре и времени нагружения. Испытания проводят в соответствии с ГОСТ 10145-81.

Все перечисленные технические свойства определяются на специальных образцах, характеризуют объемные свойства материалов и связаны с доведением образцов до разрушения. Характеристи-

кой, позволяющей судить о свойствах материалов без разрушения образцов, является твердость.

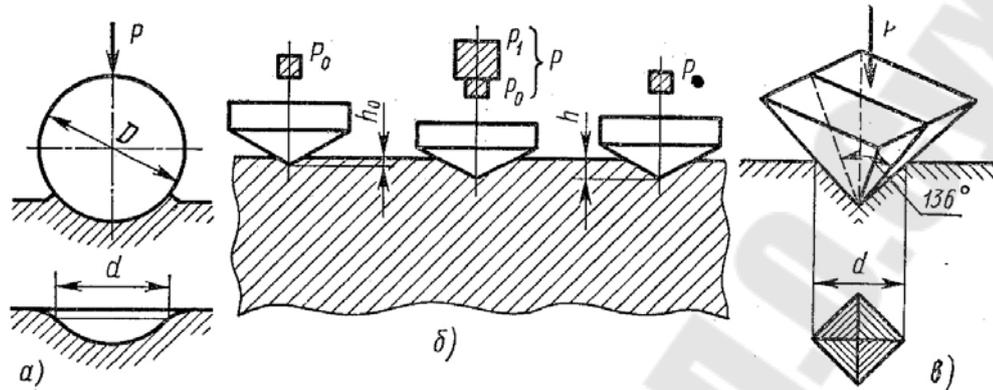


Рис. 1.1.14. Схема определения твердости: а – по Бринеллю; б – по Роквеллу; в – по Виккерсу.

*Твердостью* называется свойство материала оказывать сопротивление пластической деформации при контактом воздействии на поверхностный слой. Вследствие простоты определения этой характеристики и возможности оценки свойств без разрушения изделия, этот параметр широко используется в технике. В машиностроении применяются в основном три метода измерения твердости материалов: по Бринеллю, Роквеллу и Виккерсу (рис. 1.1.14).

Для определения твердости отдельных зерен и очень тонких слоев измеряется микротвердость.

#### *Определение твердости по Бринеллю (ГОСТ 9012-59)*

Метод основан на внедрении в плоскую испытываемую поверхность стального закаленного или твердосплавного шарика диаметром  $D$  под постоянной нагрузкой  $P$ , выдержке в течение определенного времени  $\tau$  и измерении диаметра отпечатка  $d$ , остающегося на поверхности после снятия нагрузки. Твердость определяется по формуле

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

При измерении твердости необходимо соблюдать следующие условия:

- площадка измерения должна быть плоской;
- размер площадки должен составлять не менее двух диаметров шарика;

- толщина образца должна быть не менее десяти глубин внедрения шарика;

- твердость измеряемого образца должна быть не более 4500 МПа при измерении стальным шариком и 6000 МПа при измерении твердосплавным шариком, т.к. возможно искажение результатов измерений, вследствие деформации шарика.

При измерении твердости нагрузка выбирается таким образом, чтобы диаметр отпечатка был в диапазоне  $0,2D \leq d \leq 0,6D$ . В зависимости от вида материалов и их твердости рекомендуются следующие соотношения для выбора нагрузки:

- черные металлы (стали и чугуны)  $P = 30 D^2$

- сплавы на основе титана  $P = 15 D^2$

- сплавы на основе меди (бронзы, латуни)  $P = 10 D^2$

- мягкие сплавы (алюминиевые сплавы, баббиты и др.)  $P = 2,5 D^2$ .

Стандартным считается шарик диаметром 10 мм и для него значения твердости в зависимости от диаметра отпечатка приведены в таблицах, прилагаемых к прибору. Твердость по Бринеллю обозначается в кгс/мм<sup>2</sup> или МПа, например, 190 НВ (190 кгс/мм<sup>2</sup>) или 1900 НВ (1900 МПа). Если использовался шарик другого диаметра, то в обозначении твердости указывается диаметр шарика, нагрузка  $P$  и время выдержки  $\tau$ , например, 1900 НВ  $D/P/\tau$  (1900 НВ 5/750/10) – шарик диаметром 5 мм, нагрузка 750 кгс, время выдержки под нагрузкой 10 с.

#### *Определение твердости по Роквеллу (ГОСТ 9013-59)*

Твердость определяется по глубине отпечатка при внедрении в твердое тело алмазного конуса с углом при вершине 120° или стального закаленного шарика диаметром 1,588 мм. Индентор вдавлируется при двух последовательных нагрузках, предварительной  $P_0=10$  кгс и основной  $P_1$ , величина которой зависит от твердости измеряемого материала и формы индентора. Основная нагрузка для шарика составляет 90 кгс и измерения проводятся по шкале В. При использовании конического индентора и измерении по шкале А основная нагрузка составляет 50 кгс, по шкале С – 140 кгс.

Измерение твердости производится путем внедрения индентора сначала под нагрузкой  $P_0 = 10$  кгс, а затем с добавлением основной нагрузки  $P_1$ , выдержке 10 с, и измерения остаточной глубины внедрения индентора после снятия основной нагрузки при сохранении первоначальной нагрузки  $P_0$ . За единицу твердости принимается

величина, соответствующая осевому перемещению индентора 0,002 мм. В соответствии со шкалой, по которой определялась твердость, она обозначается, соответственно, HRA, HRB, HRC, например, 65 HRC. Диапазоны измерения твердости и сферы применения шкал приведены в табл. 1.1.2.

Таблица 1.1.2

Измерение твердости по Роквеллу

Шкала	Вид индентора	Нагрузка $P=P_0+P_1$ , кгс	Диапазон измерений	Обозначение	Область применения
A	▽	60	70-85	HRA	Керамика, твердые и хрупкие материалы и покрытия, поверхности после ХТО
B	○	100	25-100	HRB	Пластичные материалы, тонкие фольги и покрытия
C	▽	150	20-67	HRC	Твердые материалы после термической обработки

Определение твердости по Виккерсу (ГОСТ 2999-75)

Измерение твердости производится путем внедрения в поверхность правильной четырехгранной алмазной пирамиды с углом при вершине  $136^\circ$  при определенной нагрузке, выдержке  $\tau$  и измерении диагонали отпечатка  $d$ , остающегося на поверхности после снятия нагрузки. Твердость измеряется на тщательно отшлифованной или полированной поверхности при нагрузках 1, 2, 5, 10, 20, 30, 50, 100 кгс. Чем меньше толщина образца, тем меньше выбирается нагрузка. Твердость определяют по формуле

$$HV = 1,854 \frac{P}{d^2}.$$

Основной режим испытаний  $P=30$  кгс,  $\tau=10\div 15$  с. Твердость обозначается HV420, при других режимах в обозначении твердости указывается нагрузка и время выдержки под нагрузкой, например, HV50/20-420.

Этот метод применяется в основном для оценки твердости малотолщинных деталей и тонких поверхностных слоев.

### Определение микротвердости

Метод применяется для характеристики твердости отдельных структурных составляющих сплавов и композиционных материалов, а также изделий мелких размеров. Испытания проводятся на приборе, включающем алмазную правильную четырехгранную пирамиду с углом при вершине  $136^\circ$ , нагружающее устройство и металлографический микроскоп. Измерение твердости производится путем внедрения индентора в отполированную поверхность при нагрузках от 5 до 500 гс и измерения размера диагонали отпечатка, остающегося на измеряемой поверхности после снятия нагрузки. Твердость определяется аналогично как и по методу Виккерса

$$H_\mu = 1,854 \frac{P}{d^2}.$$

### Динамические испытания

Основным динамическим испытанием является метод испытания на ударный изгиб (ГОСТ 9454-78) с целью определения ударной вязкости и склонности материалов к хрупкому разрушению. Метод основан на разрушении образца с концентратором посередине одним ударом маятникового копра (рис. 1.1.15).

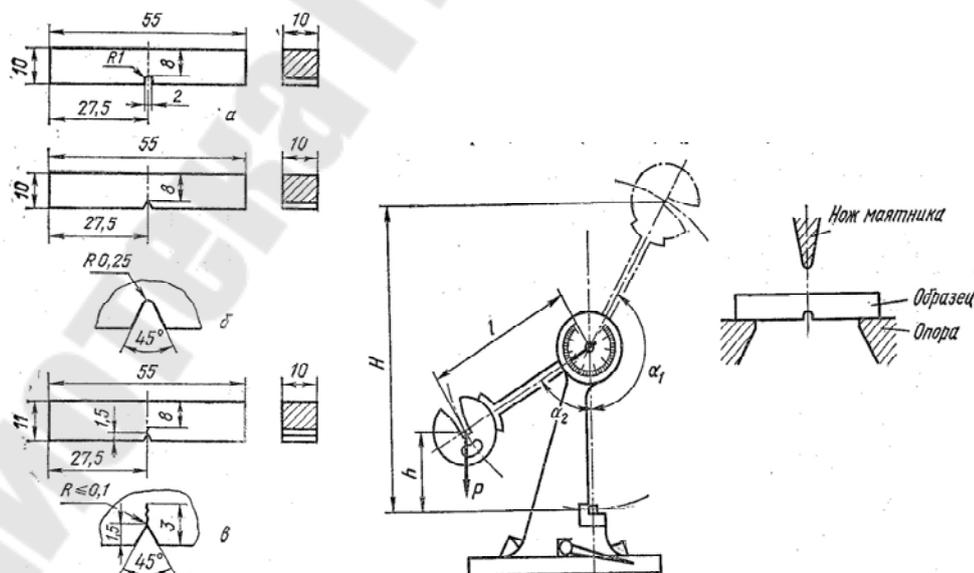


Рис. 1.1.15. Схема испытаний при определении ударной вязкости и основные виды образцов для испытания

*Ударная вязкость*  $KC$  определяется как отношение работы, пошедшей на деформацию и разрушение образца  $K$ , к начальной площади поперечного сечения образца в месте надреза  $F_0$ :

$$KC = K/F_0, \text{ кДж/м}^2.$$

Образец устанавливают на опорах копра и наносят удар со стороны, противоположной надрезу. Работу, пошедшую на деформирование и разрушение образца, можно определить по формуле:

$$K = mg(H - h) = mgl(\cos \beta - \cos \alpha),$$

где  $m$  – масса маятника;

$H, h$  – высота подъема маятника до и после удара;

$l$  – расстояние от оси маятника до центра тяжести бойка;

$\alpha, \beta$  – углы подъема маятника до и после удара.

Величины  $m, l$  постоянны для конкретного копра, поэтому по углам  $\alpha$  и  $\beta$  можно определить работу разрушения.

В зависимости от вида концентратора различают образцы трех видов: с радиусом у основания надреза 1,0 мм (тип U), 0,25 мм (тип V) и с инициированной трещиной (тип T).

Чем острее надрез, тем более жесткие условия испытаний. Вид надреза входит в обозначение работы удара и ударной вязкости, соответственно, KU, KV, KT и KCU, KCV и KCT.

С помощью этих испытаний возможно определение работы зарождения  $KCз$  и работы развития  $KCр$  трещины. Работа зарождения трещины в малой степени зависит от формы надреза и характеризует склонность металла к хрупкому разрушению.

#### *Испытания при циклическом нагружении*

Длительное воздействие циклических нагрузок приводит к возникновению трещин, их распространению и разрушению образца. Около 80% всех разрушений носит усталостный характер. Процесс накопления повреждений в материале под действием циклических напряжений, приводящих к образованию трещин и разрушению, называется *усталостью*, а свойство материала сопротивляться усталости называется *выносливостью*.

Под *пределом выносливости* понимается наибольшее значение напряжения цикла, при действии которого не происходит усталостного разрушения образца после произвольно большого или заданного числа циклов нагружения.

*Цикл напряжений* – это совокупность переменных значений напряжений за один период изменения. Цикл характеризуется коэффициентом асимметрии.

$$R_{\sigma} = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}}$$

Если  $R_{\sigma} = -1$ , то цикл симметричный.

Предел выносливости при асимметричном цикле обозначается  $\sigma_R$ , а при симметричном  $\sigma_{-1}$ . Определяется он на вращающихся образцах (гладких или с надрезом) с приложением изгибающей нагрузки по симметричному циклу (рис. 1.1.16. а) или при циклическом нагружении «растяжение-сжатие». Для образцов с надрезом предел выносливости обозначается  $\sigma_{-1H}$ . Чувствительность к концентраторам напряжений оценивается по эффективному коэффициенту концентрации напряжений

$$k_{\sigma} = \frac{\sigma_{-1}}{\sigma_{-1H}}$$

Предел выносливости определяют по кривым зависимости  $\sigma_{\max}$  от числа циклов  $N$  до разрушения, которые обычно строятся в полупологарифмических координатах (рис. 1.1.16. б).

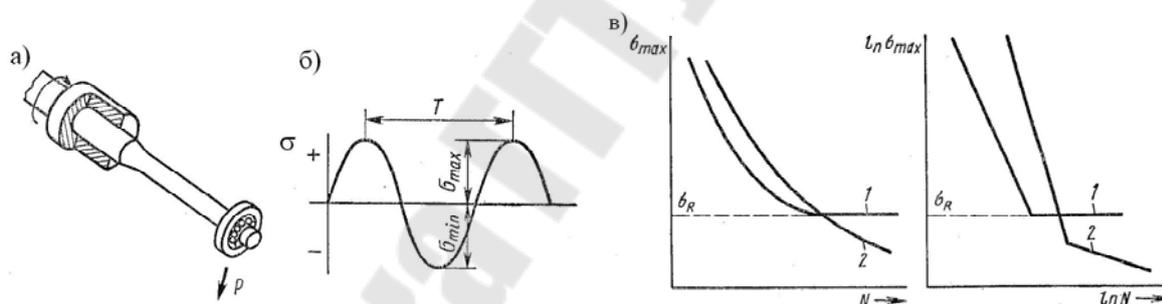


Рис. 1.1.16. Схема испытания на усталость (а), диаграмма циклического изменения напряжений (б), кривые усталости (в)

По характеру кривых усталости материалы можно разделить на две группы. Материалы, имеющие достаточно четко выраженный предел усталости при количестве циклов нагружений свыше  $10^7$  (кривая 1), и материалы, практически не имеющие четкого предела усталости (кривая 2). Для последних можно говорить об усталостной прочности при заданном числе циклов нагружений (большинство цветных металлов).

Обычно эти напряжения являются знакопеременными, т.е. растяжение сменяется сжатием, как в случае нагруженного вращающе-

гося вала. Но может усталость возникать и под действием напряжений одного знака, как в рессорах автомобиля, вагона и т.д.

При усталостном разрушении излом состоит из трех зон: зоны зарождения трещины, зоны усталости (распространения трещины), имеющей гладкую поверхность, и зоны долома, имеющей структуру, характерную для хрупкого или вязкого разрушения при однократном нагружении.

Образование усталостной зоны происходит постепенно и связано с образованием и ростом микротрещин, чаще всего поверхностных, т.к. поверхностные слои подвергаются наибольшему напряжению при изгибе и кручении, а также вследствие наличия различных концентраторов напряжений. Т.к. трещина растет в результате действия растягивающих напряжений, то различные технологические приемы, создающие в поверхностных слоях деталей напряжения сжатия, приводят к увеличению усталостной прочности, т.е. выносливости материала. Предел выносливости является структурно чувствительной характеристикой материала. Мелкозернистые материалы обладают более высокими усталостными характеристиками по сравнению с крупнозернистыми материалами того же химического состава.

Существенное влияние на усталостную прочность оказывает текстура материала, получаемая при обработке давлением, и направление нагружения. Наибольшая усталостная прочность достигается при циклическом нагружении вдоль ориентации зерен (волокон), т.е. вдоль направления прокатки или протяжки, и значительно ниже в направлении, перпендикулярном их ориентации. Усталостная прочность сварных соединений значительно ниже, чем у монолитных деталей из того же материала, что связано с нарушением однородности материала в зоне сварки, а также возникающими термическими напряжениями в этой зоне.

На усталостную прочность оказывает влияние также состояние поверхности, т.к. значительная часть напряжений зарождается на поверхности деталей. Наличие грубых неровностей приводит к снижению усталостной прочности. Предел выносливости полированной поверхности на 45-50% выше, чем после точения. К снижению усталостной прочности приводят и растягивающие остаточные напряжения, возникающие в поверхностных слоях детали при обработке. В тоже время сжимающие напряжения, создаваемые в поверхностных

слоях, затрудняют распространение усталостных трещин и приводят к увеличению усталостной прочности.

К значительному снижению усталостной прочности приводит коррозионная среда. Даже обычная дистиллированная вода может снизить усталостную прочность материала на 20-30%. Безусловно на усталостную прочность материала оказывают влияние и частота нагружения, характер циклов нагружения и др. факторы.

Для тел, испытывающих фрикционное взаимодействие, определяют *фрикционные свойства*, к основным из которых относятся износостойкость и коэффициент трения. Под *износостойкостью* понимается свойство материала сопротивляться изнашиванию. *Изнашивание* представляет собой процесс разрушения поверхностей трения, сопровождающийся изменением геометрических размеров и формы контактирующих тел. Количественно результат изнашивания определяется *износом*, который выражается в единицах длины (линейный износ) или массы (массовый износ). Износ в единицу времени называется *скоростью изнашивания*, а износ отнесенный к единице пути трения – *интенсивностью изнашивания*.

*Коэффициент трения* характеризует сопротивление контактирующих под определенной нормальной нагрузкой тел относительно перемещению под действием тангенциальной силы. Определяется коэффициент трения по формуле

$$f = \frac{F}{N},$$

где  $F$  – сила трения;

$N$  – нормальная сила, действующая во фрикционном контакте.

Фрикционные свойства, в отличие от описанных выше механических свойств материалов, характеризуют свойства пары трения, а не материалы. Причем эти свойства зависят от природы контактирующих тел, кинематической пары контакта, нагрузок, скоростей относительного движения, окружающей среды и т.д.

*Конструкционная прочность материалов и критерии её оценки*

*Конструкционная прочность* представляет собой комплексную характеристику, включающую сочетание критериев прочности, надежности и долговечности.

Критерии прочности материала выбираются в зависимости от условий его работы. Для деталей, работающих при статических нагрузках, используются такие характеристики как временное сопро-

тивление  $\sigma_b$  и предел текучести  $\sigma_{0,2}$ . Предел текучести применяется для деталей, в которых при эксплуатации недопустима пластическая деформация. Для приближенной оценки статической прочности поверхностных слоев используют твердость НВ, которая связана с временным сопротивлением определенным соотношением, например, для стали  $\sigma_b \approx 0,35 \text{ НВ}$ . Эти соотношения определяются эмпирически.

Для деталей, работающих в условиях воздействия циклических нагрузок, используют в качестве критерия предел выносливости  $\sigma_R$ .

Приведенные критерии используются при расчете допустимых рабочих напряжений в деталях.

Для изделий, от которых требуется высокая жесткость, сохранение точных размеров и формы (станины станков, корпуса редукторов и др.), важными характеристиками являются модуль упругости, модуль сдвига. Чем выше модуль, тем меньше упругие деформации ( $\varepsilon_{уп} = \sigma/E$ ).

Для упругих элементов типа мембран, пружин, где необходимо обеспечить большие упругие деформации, от материала требуется высокий предел упругости при низком модуле упругости.

При разработке изделий, от которых требуется минимальная материалоемкость, например, в авиа- и ракетной технике, используются удельные характеристики: удельная прочность  $\sigma_s/\rho g$  и удельный модуль упругости  $E/\rho g$ , где  $\rho$  - плотность,  $g$  - ускорение свободного падения.

В случае эксплуатации изделий при повышенных температурах и в различных средах необходимо определить эти критерии при соответствующих условиях эксплуатации.

*Надежность* – свойство материала противостоять хрупкому разрушению, вызывающему внезапный отказ деталей при эксплуатации. Для предупреждения хрупкого разрушения материалы должны обладать достаточной пластичностью ( $\varepsilon$ ,  $\psi$ ) и ударной вязкостью (КСУ). В качестве оценочных характеристик для сосудов, работающих под давлением, трубопроводов и других конструкций повышенной надежности используют параметры КСВ и КС. Наиболее распространенными в настоящее время методами определения склонности сталей к хрупкому разрушению являются методы определения порога хладноломкости при ударных испытаниях и вязкости разрушения по критериям Ж.Ирвина.

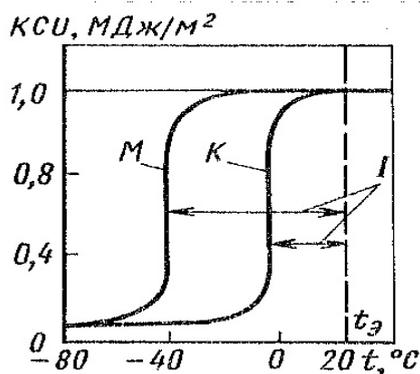


Рис. 1.1.17. Зависимость ударной вязкости от температуры испытания стали (0,22% С): М – мелкозернистая; К – крупнозернистая; I – температурный запас вязкости

Температуру порога хладноломкости определяют на основании кривой зависимости процента вязкой составляющей в изломе от температуры. Обычно принимается температура, при которой в изломе 50% вязкой составляющей ( $t_{50}$ ), в этой точке на кривой наблюдается перегиб (рис. 1.1.17).

О пригодности материала для работы при заданной температуре судят по температурному запасу вязкости равному разности между температурами эксплуатации и порога хладноломкости.

Для ответственных деталей за критическую температуру хрупкости могут приниматься другие температуры, например, при которых в изломе имеется до 90% вязкой составляющей  $t_{90}$ . Порог хладноломкости ( $t_{п.х.}$ ) является структурно чувствительной характеристикой, зависит от условий испытаний, наличия концентраторов напряжений и др.

Критерий Ж.Ирвина  $K_{1C}$  характеризует значение напряжения вблизи вершины трещины в момент разрушения и связывает среднее приложенное напряжение с критической длиной трещины ( $l_{кр}$ )

$$K_{1C} = \sigma_{cp} \sqrt{\alpha l_{кр}}$$

где  $\alpha$  – безразмерный коэффициент, зависящий от геометрии трещины.

Величина  $K_{1C}$  определяется на специальных образцах с надрезом и с заранее созданной на дне разреза усталостной трещиной. Испытания проводят в условиях плоского деформированного состояния, когда разрушение происходит путем отрыва перпендикулярно плоскости трещины. Данный коэффициент показывает относительное повышение растягивающих напряжений в устье трещины при переходе её от стабильной к нестабильной стадии роста и называется вязкостью разрушения при плоской деформации. Чем больше  $K_{1C}$ , тем выше сопротивление материала вязкому разрушению и его надежность.

*Долговечность* – свойство материала сопротивляться развитию постепенного разрушения, обеспечивая работоспособность деталей в течение заданного времени (ресурса). Для большинства деталей машин долговечность определяется сопротивлением материалов усталостным разрушениям (циклической долговечностью) или сопротивлением изнашиванию (износостойкостью).

### ***Тема 1.2. Кристаллизация металлов и сплавов Энергетические условия кристаллизации***

Любое вещество в зависимости от температурных условий может находиться в твердом, жидком или газообразном агрегатном состоянии, в соответствии с тем, какое энергетическое состояние будет более устойчиво. Согласно второму закону термодинамики более устойчиво будет состояние, обладающее меньшей свободной энергией. Переход металла из жидкого или парообразного агрегатного состояния в твердое с образованием кристаллической структуры называется *первичной кристаллизацией*. Образование новых кристаллов при изменении термических условий в твердом кристаллическом веществе называется *вторичной кристаллизацией*.

*Термодинамическое состояние* системы описывается первым законом термодинамики, согласно которому свободная энергия или термодинамический потенциал системы выражается следующим уравнением:

$$F = H - TS,$$

где  $H$  – полная энергия системы;  $T$  – абсолютная температура;  $S$  – энтропия.

С изменением температуры термодинамический потенциал вещества в твердом и в жидком состоянии изменяется по разным зависимостям (рис. 1.2.1). При температуре  $T_{пл}$  величина свободной энергии жидкого и твердого агрегатного состояния системы равны. Эта температура называется *равновесной температурой кристаллизации* (плавления). Однако при данной температуре кристаллизация из жидкой фазы невозможна. Для начала кристаллизации необходимо систему вывести из состояния равновесия путем переохлаждения системы на некоторую величину  $\Delta T$ , чтобы произошло уменьшение свободной энергии на величину  $\Delta F$  по сравнению с жидким состоянием. Разность  $\Delta T$  между температурами начала кристаллизации  $T_{кр}$

и равновесной температурой кристаллизации  $T_{пл}$  называется *степенью переохлаждения*. Кристаллизация происходит в том случае, если свободная энергия вещества в твердом агрегатном состоянии ниже чем в жидком, т. е. это состояние термодинамически более выгодно. Аналогично для расплавления вещества его необходимо перегреть на некоторую величину  $\Delta T$ , чтобы термодинамически жидкое состояние было бы предпочтительнее.

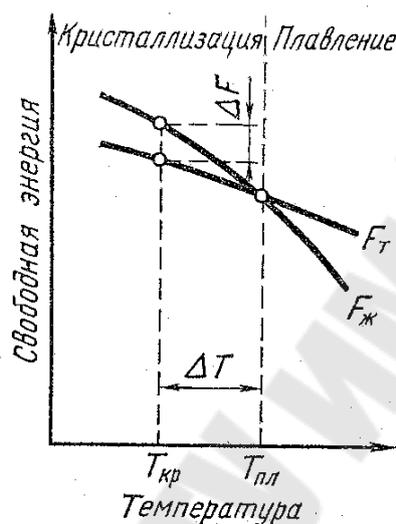


Рис. 1.2.1. Влияние температуры на изменение свободной энергии жидкого и твердого металла

Жидкий металл имеет ближний порядок в расположении атомов и обладает большей внутренней энергией, чем твердый со структурой дальнего порядка, вследствие чего при кристаллизации выделяется теплота, называемая *скрытой теплотой кристаллизации*, и на кривой охлаждения в координатах температура–время наблюдается горизонтальный участок. Выделившаяся теплота компенсирует естественное охлаждение. Степень переохлаждения зависит от чистоты металла и скорости охлаждения системы. Обычно она составляет 10...30 °С. С увеличением скорости охлаждения процесс кристаллизации начинается при более низких температурах, значительно ниже равновесной температуры кристаллизации (рис. 1.2.2).

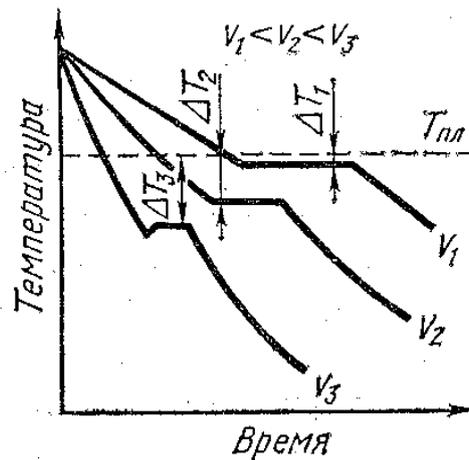


Рис. 1.2.2. Температурные кривые кристаллизации металла с различными скоростями охлаждения

Процесс кристаллизации состоит из двух одновременно протекающих процессов: зарождения и роста кристаллов. Кристаллы могут зарождаться самопроизвольно (*самопроизвольная кристаллизация*) или расти на уже имеющихся центрах кристаллизации (*несамопроизвольная, или гетерогенная кристаллизация*).

#### Самопроизвольная кристаллизация

При самопроизвольной кристаллизации из жидкой фазы центрами кристаллизации становятся группировки атомов небольшого объема с расположением атомов аналогичным их расположению в кристаллической решетке, которые при переохлаждении способны к росту. Образованию центров (зародышей) кристаллизации способствуют флуктуации энергии, т. е. отклонения энергии таких группировок атомов в отдельных зонах жидкого металла от некоторого среднего значения в системе.

При образовании зародышей кристаллизации происходит изменение термодинамического потенциала системы (рис. 1.2.3, а). При переходе жидкости в твердое состояние с одной стороны свободная энергия уменьшается на величину  $V\Delta f$ , а с другой стороны возрастает на величину  $S\sigma$  вследствие образования поверхности раздела. Общее изменение свободной энергии равно

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

где  $V$  — объем зародыша кристаллизации;  $\Delta f$  — разность свободных энергий жидкого и твердого металла;  $S$  — суммарная величина поверхности кристаллов;  $\sigma$  — удельное поверхностное натяжение на границе кристалл–жидкость.

Минимальный размер зародыша  $R_k$ , способного к росту при данных температурных условиях, называется *критическим размером зародыша*, а сам зародыш *критическим*, или *равновесным*. Зародыши размером меньше критического нестабильны и растворяются в жидком металле. При не слишком больших степенях переохлаждения величину критического зародыша можно определить из выражения

$$R_k = \frac{2\sigma}{\Delta f}.$$

С увеличением степени переохлаждения поверхностное натяжение изменяется незначительно, а  $\Delta f$  быстро повышается. Размеры критических зародышей с увеличением степени переохлаждения уменьшаются (рис. 1.2.3, б), а их количество в кристаллизующейся системе увеличивается.

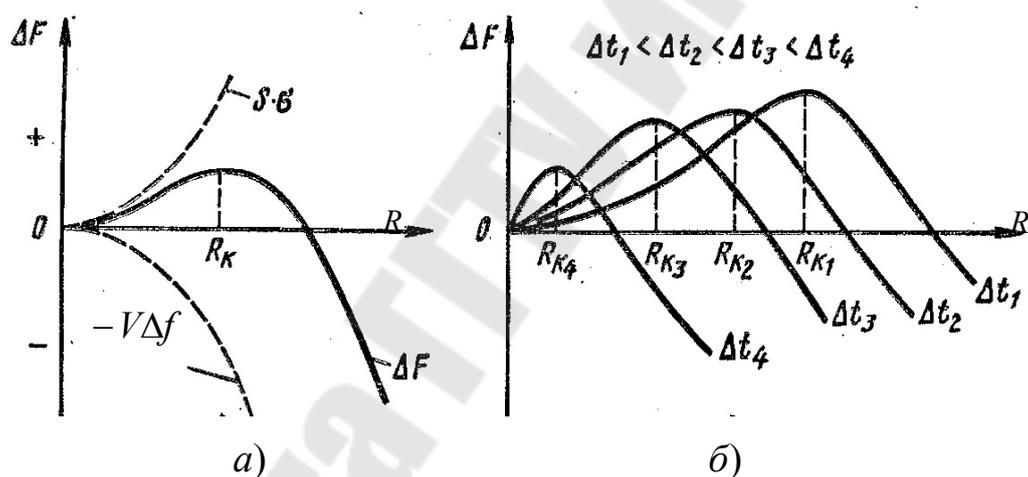


Рис. 1.2.3. Изменение свободной энергии металла при образовании зародышей кристалла в зависимости от их размера (а) и степени переохлаждения (б)

Соотношение скоростей образования центров кристаллизации и их роста определяет скорость процесса кристаллизации и размеры образующихся кристаллов. Процессы образования и роста кристаллов связаны с диффузионными перемещениями атомов в жидком металле. С увеличением степени переохлаждения диффузионная подвижность падает и при определенных скоростях охлаждения подвижность атомов столь мала, что высвобождающейся свободной энергии  $\Delta f$  становится недостаточно для образования зародышей и

их роста (рис. 1.2.4). В этом случае при затвердевании система находится в аморфном состоянии.

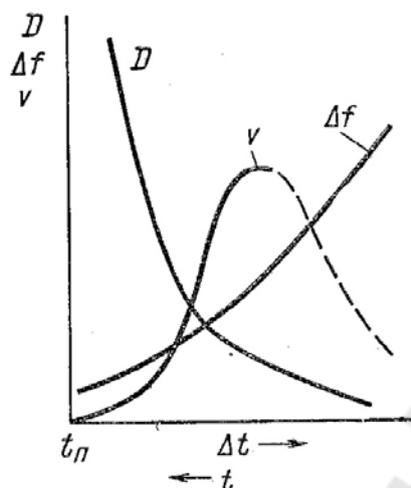


Рис. 1.2.4. Зависимость высвобождающейся свободной энергии  $\Delta f$  коэффициента диффузии  $D$  и средней скорости кристаллизации  $V$  от степени переохлаждения

Небольшие степени переохлаждения достигаются при заливке жидкого металла в формы с низкой теплопроводностью (земляные, шамотовые) или в подогретые металлические. В связи со сравнительно большими критическими радиусами зародышей кристаллизации и малой скоростью роста кристаллов формируется крупнозернистая структура. Более мелкая кристаллическая структура образуется при отливке в холодные металлические формы, в которых обеспечивается более высокая степень переохлаждения, а также при отливке тонкостенных деталей.

#### **Гетерогенная кристаллизация**

Самопроизвольная кристаллизация характерна только для высокочистых жидких металлов. В реальных металлах в расплавах всегда присутствуют различные неметаллические включения, оксиды и другие примеси, которые чаще всего становятся источниками образования зародышей кристаллизации. При кристаллизации атомы металла оседают на активированных поверхностях примесей, как на готовых зародышах, что приводит к увеличению количества центров кристаллизации и измельчению структуры. Такая кристаллизация называется *гетерогенной*. Роль зародышей играют и сами стенки формы.

Измельчению структуры способствуют также растворенные в жидком металле примеси, которые при затвердевании осаждаются

на поверхности растущих кристаллов в виде тонких слоев, снижая поверхностную энергию на границе раздела жидкость – твердая фаза. Такие примеси называются *поверхностно-активными*.

Для измельчения структуры металлов в жидкий металл перед разливкой вводят в количестве от тысячных до десятых долей процента специальные добавки – *модификаторы*, которые, практически не изменяя химического состава сплава, измельчают зерно и улучшают механические свойства металла. Чаще всего эти добавки в расплаве образуют карбиды, нитриды, оксиды и другие тугоплавкие соединения, кристаллизующиеся в первую очередь, которые служат в дальнейшем центрами кристаллизации.

### ***Полиморфные превращения***

Многие металлы в зависимости от температуры могут существовать в разных кристаллических формах (Fe, Mn, Sn, Ti и др.). Существование одного металла в нескольких кристаллических формах носит название *полиморфизма*. Полиморфные модификации элемента устойчивые при более низкой температуре обозначаются буквой  $\alpha$ , следующие  $\beta$ ,  $\gamma$  и т. д. Полиморфизм также основан на принципе устойчивости состояния с наименьшим запасом энергии при данной температуре. Так, например, железо, кристаллизующееся при температуре 1539 °С, в диапазоне до 1392 °С имеет ОЦК решетку. При температуре ниже 1392 °С энергетически более выгодна ГЦК решетка, которая сохраняется до 911 °С. При более низких температурах опять энергетически более устойчиво железо с ОЦК решеткой. Температура, при которой осуществляется переход из одной модификации решетки в другую, называется *температурой полиморфного превращения* (рис. 1.2.5).

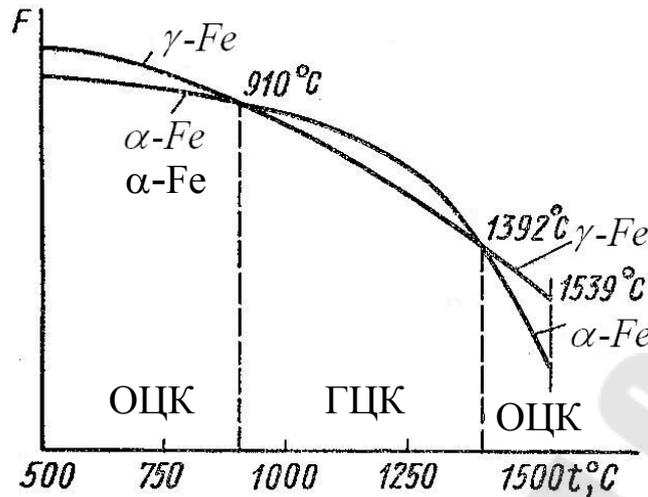


Рис. 1.2.5. Схема зависимости величины свободной энергии от температуры для  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe

Как и при кристаллизации из жидкой фазы, для полиморфного превращения необходимо переохлаждение. Только в отличие от жидкости для твердых тел нужно достигать достаточно высоких степеней переохлаждения. Полиморфное превращение по механизму представляет собой кристаллизационный процесс и начинается с образования зародышей и последующего их роста. В результате образуются новые кристаллические зерна, имеющие другой размер и форму, поэтому такой процесс называют перекристаллизацией и сопровождается он изменением всех структурночувствительных свойств (теплоемкости, теплопроводности, плотности, магнитных, механических и других свойств). Полиморфные превращения при нагреве сопровождаются поглощением, а при охлаждении выделением теплоты, и происходят они при постоянной температуре.

#### ***Механизм кристаллизации и строение слитка***

Форма и размеры зерен, образующихся при кристаллизации из жидкой фазы, зависят от условий их роста и в первую очередь от скорости и направления теплоотвода, температуры жидкого металла и химического состава, в частности, содержания примесей. Чаще в процессе кристаллизации образуются разветвленные или древовидные кристаллы, называемые дендритами (рис. 1.2.6, а).

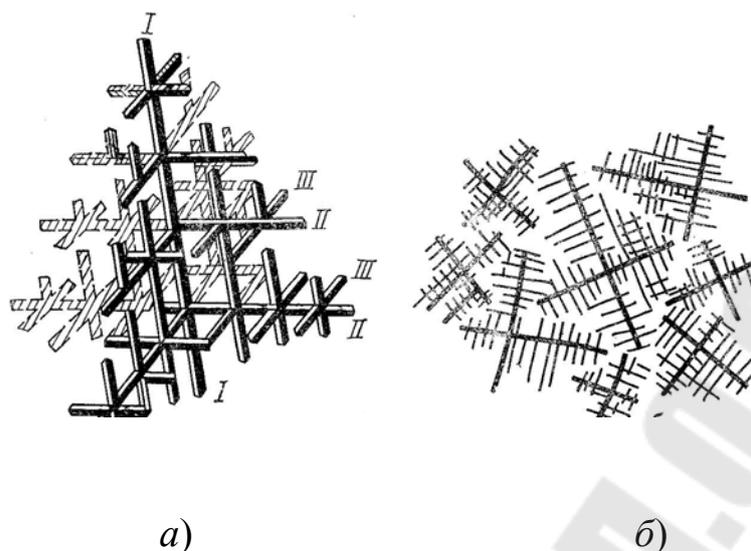


Рис. 1.2.6. Дендритная кристаллизация:  
*a* – схема дендритного кристалла; *б* – схема его роста

Образование кристаллов в основном идет перпендикулярно плоскостям с максимальной упаковкой атомов и в этом направлении образуются длинные ветви, называемые осями первого порядка. По мере роста на их ребрах зарождаются и растут перпендикулярно к ним оси второго порядка. В свою очередь на них зарождаются и растут оси третьего порядка и т. д. Аналогичным образом происходит рост дендритов из различных центров кристаллизации (рис. 1.2.6, *б*). Дендриты растут до соприкосновения с соседними, после чего кристаллизуются межосные пространства. Происходит образование зерен или кристаллитов с неправильной внешней огранкой.

На форму образующихся зерен при кристаллизации из жидкого металла большое влияние оказывают условия теплоотвода. Кристаллы растут преимущественно в направлении противоположном направлению отвода тепла. Поэтому при направленном теплоотводе образуются вытянутые (столбчатые) структуры. При равенстве скоростей теплоотвода во всех направлениях образуются равновесные зерна.

Структура металла в слитках зависит от химического состава жидкого сплава, температуры заливки в форму, условий охлаждения при кристаллизации, геометрической формы детали, теплопроводности и состояния внутренних поверхностей форм.

Кристаллизация слитка начинается у поверхности формы в тонком сильно переохлажденном слое, вследствие чего образуется большое количество равноосных мелких кристаллов (зона I). При образовании тонкой корки закристаллизованного металла меняются

условия теплоотвода, снижается градиент температур, уменьшается степень переохлаждения. Происходит рост кристаллов перпендикулярно стенке изложницы в направлении противоположном интенсивному отводу тепла. Образуются столбчатые структуры (зона II). В больших слитках температура в центральной части выравнивается и создаются условия для равновесной кристаллизации (зона III) (рис. 1.2.7).

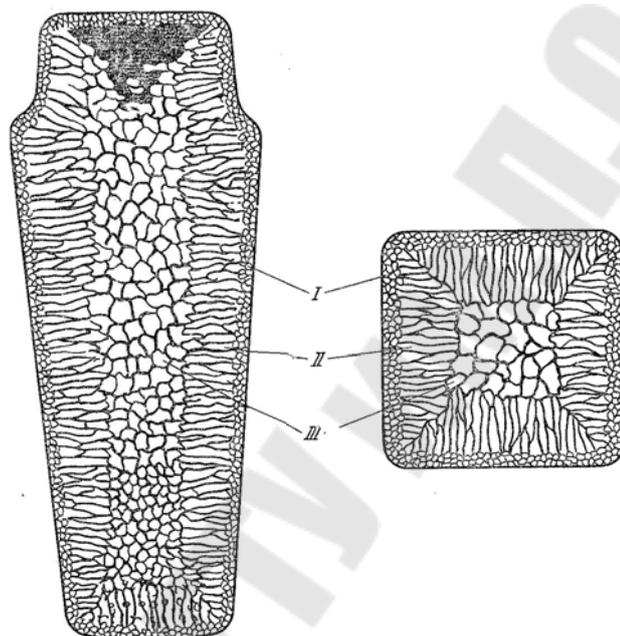


Рис. 1.2.7. Строение слитка спокойной стали

Зона столбчатых структур имеет более высокую плотность, но в месте стыка столбчатых кристаллов собираются нерастворимые примеси и при последующей обработке давлением (ковке, прокатке) в этих участках возможно образование трещин. Для малопластичных металлов наличие таких структур нежелательно. При их кристаллизации применяют специальные технологические приемы, такие как продувка жидкого металла инертным газом, наложение вибраций, модифицирование при заливке в ковше и др.

Основными дефектами слитка являются усадочные раковины, пористость и ликвация. Усадочные раковины образуются вследствие того, что металлы имеют больший удельный объем в жидком состоянии, чем в твердом. Этот факт является также причиной образования усадочной пористости, которая сосредоточена обычно вблизи усадочных раковин и по оси слитка.

Слитки сплавов зачастую имеют по сечению неоднородный состав. Химическая неоднородность по отдельным зонам называется *зональной ликвацией*. При разности плотности жидкой и твердой фаз по мере кристаллизации слитка наблюдается также *гравитационная ликвация*.

### ***Фазы в металлических сплавах***

Металлический сплав представляет собой кристаллическое тело, обладающее металлическими свойствами, полученное при сплавлении, спекании или другими технологическими методами, и содержащее два или более компонента. Основу сплавов составляют металлы. В качестве компонентов используются чаще всего другие металлы, а также неметаллы (например, углерод в сталях и чугунах) и устойчивые химические соединения. По количеству компонентов сплавы соответственно называются двойными, тройными и многокомпонентными.

В основном сплавы получают путем кристаллизации жидкого расплава. Большинство металлов в жидком состоянии неограниченно растворимы друг в друге, однако в ряде случаев наблюдается их ограниченная растворимость и даже полная нерастворимость. При ограниченной взаимной растворимости металлов строение расплава зависит от концентрации компонентов. Если количество второго компонента не превышает предела его растворимости в первом, то образуется однородный жидкий раствор, как и в случае неограниченной растворимости компонентов. Если же концентрация второго металла выше предела его растворимости в первом, то образуется двухфазная смесь жидких растворов. С повышением температуры растворимость увеличивается и возможно состояние полной растворимости. К таким металлическим парам относятся, например, Fe–Pb, Fe–Bi, Cu–Pb и др.

Под *фазой* понимается структурно однородная часть гетерогенной системы, имеющая одинаковый химический состав, строение, физические свойства и ограниченная поверхностью раздела, при переходе через которую свойства резко изменяются.

В сплавах при кристаллизации их компоненты могут по-разному взаимодействовать между собой, образуя различные по химическому составу, типу связи и строению кристаллические фазы (твердые растворы, химические соединения и др.). В процессе кристаллизации атомы компонентов, входящих в расплав, располагают-

ся в кристаллической решетке таким образом, чтобы свободная энергия сплава была минимальной.

Весьма легко происходит растворение определенных веществ в жидком состоянии. Аналогично второй компонент может входить в структуру твердого тела. Такие фазы называются *твердыми растворами*. Так, в гранцентрированной кубической решетке меди может содержаться до 39 % атомов цинка. В этом сплаве, известном под названием латунь, медь играет роль растворителя, а цинк – растворенного вещества. Образование твердых растворов, как правило, требует более строгого соблюдения определенных соотношений между растворителем и растворенным веществом, чем в случае жидкостей, т. к. структура твердого тела более устойчива.

Твердые растворы представляют собой однофазные сплавы переменного химического состава, в которых сохраняется кристаллическая решетка одного из компонентов (растворителя), а атомы растворенного компонента статистически равномерно располагаются в ней, изменяя ее первоначальные параметры. И хотя эти сплавы могут быть многокомпонентными, они, подобно чистому металлу, имеют однородные зерна и лишь один тип кристаллической решетки.

Различают твердые растворы замещения и внедрения. *Твердые растворы замещения* (рис. 1.2.8, *а*) образуются путем частичного замещения атомов кристаллической решетки основного компонента (А) (металла-растворителя) атомами другого компонента (В). Атомные радиусы этих элементов не должны отличаться более чем на 15 %. Такое состояние характерно для большинства сплавов металлов (Fe с Cr, Mn, Ni, W, Mo; Cu с Zn, Al и др.).

*Твердые растворы внедрения* (рис. 1.2.8, *б*) образуются, когда атомы растворенного компонента (В) внедряются в кристаллическую решетку растворителя (А) в междоузлия. Обычно они образуются между металлами и неметаллами (С, N, H), характеризующимися малыми атомными (ионными) радиусами, соизмеримыми с размерами пор в кристаллической решетке металлов. Концентрация их обычно не превышает 1...2 %. Названные твердые растворы образуются на основе чистых металлов.

Твердые растворы внедрения всегда имеют ограниченную растворимость. При образовании твердых растворов внедрения наблюдается большее искажение решетки, чем при образовании твердых растворов замещения, в связи с чем наблюдается более резкое изменение свойств. С увеличением концентрации растворенного элемен-

та заметно возрастают твердость и прочность, но понижаются пластичность и вязкость.

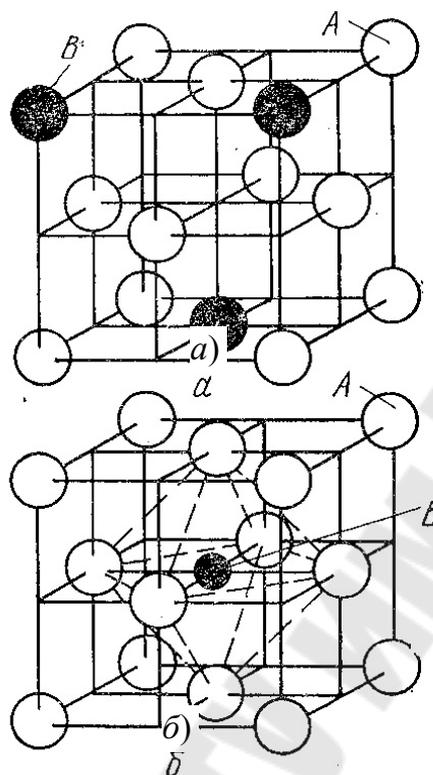


Рис. 1.2.8. Схема твердых растворов:  
а – замещения; б – внедрения

В многокомпонентных сплавах возможно растворение компонентов в одном и том же растворителе и путем замещения, и путем внедрения.

*Химические соединения* характеризуются определенным соотношением числа атомов элементов (стехиометрической пропорцией) и кристаллической решеткой с упорядоченным расположением атомов компонентов, отличной от решетки составляющих компонентов, а также определенной температурой плавления (диссоциации) и неравномерным изменением свойств в зависимости от изменения состава (сингулярностью). Образование химических соединений сопровождается значительным тепловым эффектом. В химических соединениях всегда сохраняется кратное соотношение компонентов и их состав обычно выражается формулой  $A_mB_n$ , где А и В – соответственно элементы,  $m$  и  $n$  – простые числа.

Атомы в решетках химического соединения расположены закономерно и по определенным узлам решетки. Большинство химических соединений имеют сложную кристаллическую решетку и определенную температуру плавления. Их свойства резко отличаются от свойств образующих компонентов. Обычно химические соединения образуются между компонентами, имеющими большое различие в электронном строении атомов и кристаллических решеток.

К числу наиболее важных химических соединений, образующихся в сплавах, относятся *фазы внедрения*, представляющие собой соединения переходных металлов (Fe, Mn, Cr, Mo и др.) с неметаллами, имеющими малые атомные радиусы (C, H, N, B). В общем виде фазы внедрения имеют химические формулы  $Me_4X$ ,  $Me_2X$ ,  $MeX$ ,  $MeX_2$ , где Me – металл, X – неметалл. К таким соединениям относятся карбиды (TiC, WC, VC, W<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>C), нитриды (Fe<sub>4</sub>N), гидриды (ZrH<sub>4</sub>).

Основное отличие фаз внедрения от твердых растворов внедрения состоит в том, что первые образуют новую кристаллическую решетку с закономерным расположением атомов компонентов, а вторые – сохраняют упаковку растворителя. Фазы внедрения имеют высокую температуру плавления, твердость. Им присуща способность к образованию твердых растворов с металлами, образуя *твердые растворы вычитания*. При этом атомы растворяемого компонента замещают определенное количество химических соединений в решетке. Такие структуры используются при производстве твердых сплавов (Ti в TiC, V в VC и др.).

Кроме названных фаз еще имеются *электронные соединения* (фазы Юм-Розери), образующиеся между одновалентными металлами или металлами переходных групп и простыми металлами с валентностью от 2 до 5 (Be, Mg, Zn, Cd, Al) с определенным соотношением числа валентных электронов к числу атомов: 3/2, 21/13, 7/4 и т. д. Например, в сплавах меди с цинком соединения CuZn, Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>, CuZn<sub>3</sub> соответственно. Эти соединения образуют твердые растворы с элементами, из которых они состоят. Электронные соединения присутствуют в сплавах цветных металлов, в частности, на основе меди, и являются упрочняющими фазами.

*Фазы Лавеса* со структурной формулой  $AB_2$  образуются между атомами A и B при соотношении их атомных диаметров  $D_A/D_B = 1,2 \dots 1,3$ , например, MoFe<sub>2</sub>, NbFe<sub>2</sub>, TiCr<sub>2</sub> и др.

*Механические смеси* образуют металлы, имеющие различные типы кристаллических решеток, неспособные к образованию твердых растворов или химических соединений (Pb–Sb, Zn–Sn и др.).

### ***Диаграмма состояния сплавов и принцип ее построения***

При рассмотрении кристаллизации чистых металлов уже отмечалось, что изменение внешних факторов может нарушить равновесие и привести к изменению фазового состава системы. Для многокомпонентных систем добавляется еще одна переменная термодинамическая составляющая – состав (концентрация компонентов).

Зависимость фазового состава сплава от температуры и химического состава графически представляется в виде *диаграммы состояния*. Диаграмма состояния показывает устойчивые (равновесные) состояния, т. е. состояния, которые при данных условиях обладают минимальной свободной энергией. Диаграмма состояния представляет собой теоретический случай, т. к. рассматривает процесс при отсутствии переохлаждения или перегрева, что практически невозможно. На практике используются диаграммы состояния, построенные при малых скоростях нагрева или охлаждения.

Общие закономерности сосуществования устойчивых фаз подчиняются *закону равновесия Гиббса*, называемому правилом фаз, выражающему зависимость между степенью свободы системы, количеством фаз и компонентов:

$$c = k - \phi + n,$$

где  $c$  – число степеней свободы;  $k$  – число компонентов;  $\phi$  – число фаз;  $n$  – число внешних факторов, оказывающих влияние на состояние системы (давление, температура).

Однородная жидкость представляет собой однофазную систему. Механическая смесь двух видов кристаллов – двухфазную, т. к. каждый кристалл отличается от другого по составу или строению и отделен поверхностью раздела.

*Компонентами* называются вещества, образующие систему.

Под *числом степеней свободы* (вариантностью) системы понимают число внешних и внутренних факторов (температура, давление, концентрация), которое можно изменять в системе без изменения числа фаз в ней. При числе степеней свободы равном нулю (нонвариантная система), очевидно, изменение любого из факторов вызовет изменение числа фаз. При  $c = 1$  – система моновариантная –

возможно изменение в некоторых пределах одного из факторов и это не вызовет уменьшения или увеличения числа фаз.

Обычно для металлов процессы кристаллизации и перекристаллизации протекают при постоянном атмосферном давлении и в этом случае  $n = 1$ . Тогда правило фаз можно представить в виде

$$c = \kappa - \phi + 1.$$

Рассмотрим однокомпонентную систему – чистый металл ( $\kappa = 1$ ). Когда металл находится в жидком состоянии  $\phi = 1$  (одна жидкая фаза)  $c = 1 - 1 + 1 = 1$ , т. е. 1 степень свободы – система моновариантна, при изменении температуры в определенных пределах (до температуры кристаллизации) число фаз не изменяется.

В момент кристаллизации  $\phi = 2$  (твердая и жидкая фазы)  $c = 1 - 2 + 1 = 0$ , система невариантна. Это значит, что две фазы находятся в равновесии при строго определенной температуре плавления (кристаллизации).

Для двухкомпонентных систем, исходя из правила фаз, в равновесном состоянии не может существовать более 3 фаз. Три фазы могут существовать лишь при определенном составе фаз и температуре (невариантное состояние). Диаграмма состояния строится в двух измерениях (температура-концентрация компонентов). Общее содержание компонентов в каждой точке равно 100 %. Для экспериментального построения диаграммы используют *термоанализ*. Приготавливают определенное количество сплавов различного химического состава и снимают кривые охлаждения сплавов при их естественном медленном охлаждении. Переход сплава из жидкого состояния в твердое и все фазовые превращения в твердом состоянии сопровождаются значительными тепловыми эффектами, что отражается на характере кривой охлаждения. Поэтому, измеряя температуру сплава в функции времени, по перегибам и остановкам температурной зависимости на кривых охлаждения можно определить характерные критические точки фазовых превращений. Данные точки наносятся на ординаты соответствующих сплавов в системе координат «состав–температура» и соединяют точки аналогичных превращений (первичных, вторичных и т. д.). Линии, соединяющие точки аналогичных превращений, разграничивают на диаграмме области фазовых состояний. Вид диаграммы состояния зависит от того, как реагируют оба компонента между собой в жидком и твердом состояниях, т. е. растворимы ли они в твердом и жидком состояниях, образуют ли химические соединения и т. д.

Преобразования, происходящие в металлах в твердом агрегатном состоянии, изучают посредством физико-химических анализов, микроанализа, рентгеноструктурного анализа, дилатометрии и др.

### ***Диаграмма состояния сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии***

Построение диаграммы состояния двухкомпонентных сплавов рассмотрим на примере сплава, компоненты которого неограниченно растворимы в жидком и твердом агрегатных состояниях и не образуют химических соединений. Компоненты сплава обозначим буквами А и В. В данной системе могут существовать только 2 фазы: жидкий и твердый растворы компонентов. Твердый раствор компонента В в А обозначим буквой  $\alpha$ . Для построения диаграммы состояния в данном случае необходимо приготовить некоторое количество сплавов (например, 80 % А + 20 % В, 50 % А + 50 % В, 20 % А + 80 % В) и взять чистые исходные компоненты А и В. Нагреть тигли со сплавами в термошкафу до перехода в жидкое агрегатное состояние, выдержать до полного расплавления и поставить их охлаждать на воздухе в естественных условиях. С помощью термомпары и потенциометра записать кривые охлаждения сплавов в координатах «температура–время», на которых определить характерные критические точки.

На кривой охлаждения чистого компонента А при температуре  $t_a$  наблюдается остановка (площадка), т. к. происходит кристаллизация компонента А из жидкой фазы (рис. 1.2.9), т. е. в системе одновременно находятся 2 фазы – жидкая и твердая, что согласно правилу фаз может происходить лишь при постоянной температуре  $c = 1 + 1 - 2 = 0$ . Постоянство температуры поддерживается вследствие выделения скрытой теплоты кристаллизации. После окончания кристаллизации температура вновь понижается. Аналогично идет процесс кристаллизации и компонента В.

При охлаждении сплава I до температуры, соответствующей точке 1, наблюдается на кривой охлаждения перегиб, т. к. начинается в этой точке процесс кристаллизации  $\alpha$ -твердого раствора и вследствие выделения скрытой теплоты кристаллизации скорость охлаждения замедляется. Процесс кристаллизации протекает в некотором интервале температур между точками 1 и 2, т. к. система в этом диапазоне температур двухфазна (ж +  $\alpha$ ) и двухкомпонентна, соответственно число степеней свободы равно единице ( $c = 2 + 1 - 2 = 1$ ).

При температуре, соответствующей точке 2, процесс кристаллизации заканчивается и при понижении температуры в системе существует только  $\alpha$ -твердый раствор. Аналогично происходит кристаллизация сплавов II и III данной системы.



Рис. 1.2.9. Построение диаграммы состояния для двухкомпонентных сплавов с полной взаимной растворимостью компонентов А и В в твердом состоянии

Если эти критические точки нанести на диаграмму в координатах «температура–химический состав» и соединить точки аналогичных превращений плавной кривой, то получим диаграмму состояния системы сплавов компонентов А и В, образующих непрерывный ряд твердых растворов.

Верхняя линия, представляющая собой геометрическое место точек начала кристаллизации, называется линией *ликвидус* (от лат. слова liquidus – жидкий). Выше данной линии весь сплав в системе находится в жидком агрегатном состоянии. Нижняя линия, представляющая собой геометрическое место точек завершения кристаллизации сплава из жидкой фазы, называется линией *солидус* (от лат. слова solidus – твердый). Ниже этой линии все сплавы системы находятся в твердом агрегатном состоянии ( $\alpha$ ). Между линиями ликвидус и солидус расположена двухфазная область, состоящая из жидкой (ж) и твердой фаз ( $\alpha$ ).

Из диаграммы состояния видно, что чем больше в сплаве более тугоплавкого компонента В, тем выше температура начала его кристаллизации. Следовательно, при различных температурах кристаллизуется  $\alpha$ -твердый раствор различного химического состава.

На примере сплава, содержащего по 50 % компонентов А и В, рассмотрим более подробно процесс кристаллизации. Для *определения состава фаз*, находящихся в равновесии при заданной температуре в двухфазной области между линиями ликвидус и солидус, согласно первому правилу отрезков, необходимо через данный температурный уровень провести линию, параллельную оси концентраций (коноду) до пересечения с линиями ликвидус и солидус, и найти координаты проекций точек пересечения с этими линиями на ось концентраций. Проекция точки пересечения с линией ликвидус укажет состав жидкой фазы, а с линией солидус – твердой.

Таким образом, при температуре, соответствующей точке 3 (начала кристаллизации) начинают выпадать кристаллы, обогащенные более тугоплавким компонентом В, соответствующие составу точки  $c'$ , а жидкая фаза имеет состав точки  $3'$ . При охлаждении сплава до температуры  $t_d$  выпадают кристаллы  $\alpha$ -твердого раствора состава точки  $e'$ , а жидкая фаза имеет состав точки  $f'$ . При завершении кристаллизации сплава в точке 4  $\alpha$ -фаза имеет состав точки  $4'$ , т. е. соответствующей составу исходной жидкой фазы. Из рис. 3.2 видно, что при охлаждении от точки 3 до точки 4 состав жидкой фазы изменяется в соответствии с линией ликвидус (от точки 3 до точки  $k$ ), а состав кристаллизующегося  $\alpha$ -твердого раствора – в соответствии с линией солидус (от точки  $c$  до точки 4). При медленной равновесной кристаллизации происходит диффузия компонента А из жидкой фазы в твердую и состав практически выравнивается. При неравновесной кристаллизации состав в пределах кристаллов не успевает выравниваться и он будет неодинаковым, что особенно характерно для цветного литья и крупных отливок. Внутренние участки кристаллов в этом случае более богаты тугоплавким компонентом. Такое явление называется *микроликвацией*. Аналогичным образом у поверхности слитка кристаллизуется состав, обогащенный более тугоплавким компонентом. В результате образуется *макроликвация*.

В процессе кристаллизации изменяется не только состав фаз, но и количественное соотношение между ними. *Количество каждой из фаз*, находящихся в равновесии в заданной точке ( $d$ ) двухфазной области, можно определить с помощью второго правила отрезков.

Для этого необходимо через точку  $d$  провести горизонтальную линию (коноду) до пересечения с ограничивающими данную область линиями диаграммы. Отрезки этой линии между заданной точкой и точками пересечения с линиями ликвидус и солидус, обратно пропорциональны количеству каждой из фаз. В точке  $d$  количество жидкой фазы составит  $w_c = \frac{de}{fe} \cdot 100\%$ , а выделившихся кристаллов  $\alpha = \frac{fd}{fe} \cdot 100\%$ .

***Диаграмма состояния двухкомпонентных сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии***

В данных сплавах оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, ограниченно растворимы в твердом и не образуют химических соединений.

В системе возможно существование следующих фаз: жидкая фаза (расплав), твердые растворы компонента В в А – $\alpha$ -фаза и компонента А в В – $\beta$ -фаза. Для таких сплавов характерны два вида диаграмм: диаграммы с эвтектическими и перитектическими превращениями.

*Диаграмма состояния двухкомпонентных сплавов, компоненты которых ограниченно растворимы в твердом состоянии и образуют эвтектику*

Данный вид диаграмм имеют сплавы Al-Cu, Al-Si, Cu-Ag и др.

Одной из основных особенностей этих сплавов является отсутствие при кристаллизации фаз с чистыми исходными компонентами. Из жидкой фазы могут выделяться твердые растворы  $\alpha$  и  $\beta$ . Следовательно, около вертикальных линий диаграмм, соответствующих кристаллизации чистых компонентов А и В, находятся области существования твердых растворов  $\alpha$  и  $\beta$  (рис. 1.2.10).

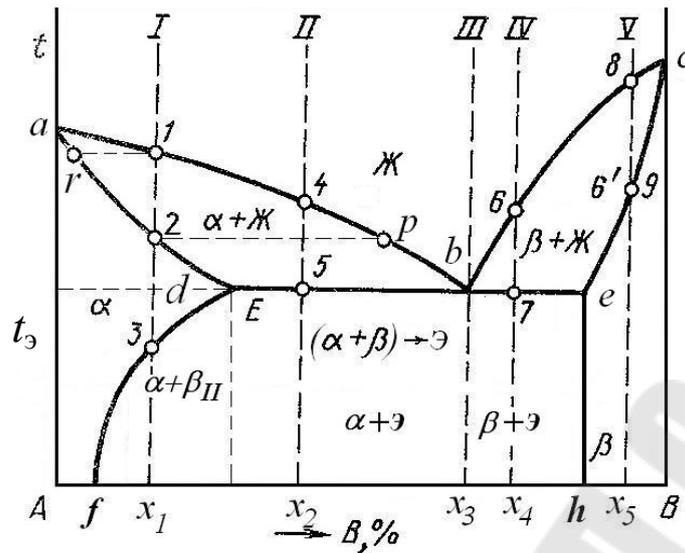


Рис. 1.2.10. Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых ограниченно растворимы в твердом состоянии и образуют эвтектику

Линия  $abc$  является на этой диаграмме линией ликвидус, а линия  $adbesc$  – линией солидус. Сплавы, находящиеся между двумя этими линиями, являются двухфазными, состоящими из жидкости (расплава) и твердых фаз  $\alpha$  или  $\beta$ .

При температурах, соответствующих линии  $ab$ , из жидкого расплава выделяются кристаллы твердого раствора  $\alpha$ , а ниже линии  $bc$  – кристаллы твердого раствора  $\beta$ . Линия ликвидус  $abc$  характеризует состав жидкой фазы в момент начала кристаллизации. Точка  $d$  характеризует предельную растворимость компонента В в А, а точка  $e$  – компонента А в В. Линии  $adf$  и  $ceh$  характеризуют изменение предельной растворимости соответствующих компонентов при изменении температуры. Твердый раствор компонента В в А является не только ограниченной, но и переменной растворимости ниже линии  $dbe$ , и при охлаждении изменяется в соответствии с линией  $df$ .

Рассмотрим кристаллизацию сплава состава I, соответствующего точке  $x_1$ . При температуре, соответствующей точке 1, из жидкой фазы начнется выделение кристаллов  $\alpha$ -твердого раствора, которое заканчивается в точке 2. При этом состав жидкой фазы при кристаллизации изменяется по линии ликвидус от точки 1 до  $p$ , а состав твердой фазы по линии солидус (отрезок  $r-2$ ). В точке 2 кристаллизация  $\alpha$  – твердого раствора из жидкости заканчивается, и полученные кристаллы должны иметь концентрацию компонентов,

соответствующую исходной жидкости (при равновесной кристаллизации). Ниже точки 3  $\alpha$ -твердый раствор является пересыщенным, т.к. предельная растворимость компонента В в А с понижением температуры уменьшается, поэтому из твердого раствора  $\alpha$  начинает выделяться избыточный компонент В, на основе которого образуются кристаллики вторичного твердого раствора компонента А в В –  $\beta_{II}$ . Процесс выделения вторичных кристаллов из твердой фазы носит название *вторичной кристаллизации*.

При охлаждении сплава V состава  $x_5$  ниже линии  $cb$  происходит выделение кристаллов твердого раствора  $\beta$  и заканчивается кристаллизация на линии  $ce$ . Состав сплава соответствует точке 9 и остается постоянным, т.к. растворимость компонента А в В при дальнейшем охлаждении не изменяется.

Фазовый состав сплавов между линиями ликвидус и солидус будет двухфазным. Левее точки  $b-(\alpha + ж)$  и правее точки  $b-(\beta + ж)$ .

Кристаллизация сплава III, соответствующего точке  $b$ , происходит при постоянной самой низкой температуре с одновременным выделением  $\alpha$ - и  $\beta$ -твердых растворов. Химический состав фазы  $\alpha$  соответствует точке  $d$ , а фазы  $\beta$  – точке  $e$ . В точке  $b$  одновременно в равновесном состоянии находятся 3 фазы в двухкомпонентной системе, т.е. процесс инвариантный  $c = 2 - 3 + 1 = 0$ .

Фазовое превращение, при котором из жидкой фазы одновременно кристаллизуются две твердые фазы, называется *эвтектическим* и протекает по схеме  $ж_b \leftrightarrow \alpha_d + \beta_e$ .

Механическая смесь выделившихся кристаллов твердых фаз  $\alpha$  и  $\beta$  называется *эвтектикой* (на диаграмме обозначим буквой «Э»). Соотношение фаз в эвтектике определяется по правилу отрезков.

Количество фазы  $\alpha_d = \frac{be}{de} \cdot 100 \%$ , соответственно  $\beta_e = \frac{db}{de} \cdot 100 \%$ .

Сам процесс образования эвтектики (эвтектической кристаллизации) был разработан А. А. Бочваром. Согласно теории, сначала зарождаются и растут кристаллики одной из фаз, например,  $\alpha$ -твердого раствора, обогащенного компонентом А. Прилегающая к нему жидкость обедняется компонентом А и соответственно обогащается компонентом В, в результате происходит выделение  $\beta$ -твердого раствора и т.д. Эвтектическая структура обычно состоит из мелких кристаллов обеих  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз т.к. при одновременной их кристаллизации из жидкого сплава рост каждой из них затруднен.

Сплавы состава, находящегося между точками  $d$  и  $b$ , называются *доэвтектическими*, а находящиеся между точками  $b$  и  $e$  – *заэвтектическими*.

Рассмотрим кристаллизацию доэвтектического сплава II состава  $x_2$ . При температуре, соответствующей точке 4, начинается кристаллизация  $\alpha$  – твердого раствора, как и у сплава состава I. По мере снижения температуры в области между линиями ликвидус  $ab$  и солидус  $db$  в системе будет увеличиваться количество  $\alpha$  - фазы и уменьшаться количество жидкой фазы и при достижении температуры  $t_3$ , соответствующей линии  $dbe$  (температуры эвтектических превращений), количество жидкости будет равно  $\frac{d-5}{db} \cdot 100\%$ . Со-

став жидкости при охлаждении изменяется по линии  $4-b$  и при температуре  $t_3$  соответствует точке  $b$ . Таким образом, состав жидкости и ее температура соответствуют точке эвтектических превращений, в которой из данного расплава одновременно будут кристаллизоваться кристаллы  $\alpha$  - и  $\beta$  - фаз образуя эвтектику. Следовательно, ниже линии  $db$  доэвтектический сплав состоит из уже ранее выделившихся кристаллов  $\alpha$  и эвтектики ( $\alpha+\beta$ ).

Аналогичным образом происходит кристаллизация заэвтектических сплавов, например, состава IV. Различие будет лишь в том, что на линии  $cb$  начинается кристаллизация твердого раствора  $\beta$ . Состав жидкой фазы при охлаждении изменяется по линии  $cb$  и в точке  $b$  будет соответствовать концентрации эвтектического превращения. Количество кристаллов твердого раствора  $\beta$  будет равно  $\frac{b-7}{be} \cdot 100\%$ , а жидкой фазы  $\frac{7-e}{be} \cdot 100\%$ . Из жидкой фазы при температуре  $t_3$  образуется эвтектика ( $\alpha + \beta$ ). Соответственно ниже линии  $be$  заэвтектический сплав будет состоять из эвтектики и ранее выделившегося твердого раствора  $\beta$ .

При кристаллизации сплавов в соответствии с данной диаграммой состояния образуются две фазы  $\alpha$  и  $\beta$ , которые отличаются по плотности от остающейся жидкой части сплава, вследствие чего всплывают кристаллы менее плотной фазы или оседают кристаллы более плотной. В результате получается слиток, неоднородный по составу и свойствам. Это явление называется *ликвацией по плотности*. Для предупреждения ликвации сплав быстро охлаждают или

энергично перемешивают, а также добавляют третий компонент, кристаллизующийся первым в виде разветвленных дендритов, препятствующих расслоению сплавов.

**Диаграмма состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии и претерпевающих перитектическое превращение**

Линия  $abc$  на диаграмме (рис. 1.2.11) соответствует линии ликвидус, а линия  $adec$  – линии солидус. Точка  $d$  характеризует максимальную растворимость компонента В в А, а точка  $e$  предельную растворимость А в В. В сплавах, содержащих компоненты в количествах меньше точки  $f$  и больше точки  $k$ , образуются однофазные твердые растворы соответственно  $\alpha$  или  $\beta$ . Линия  $bde$  называется линией перитектических превращений.

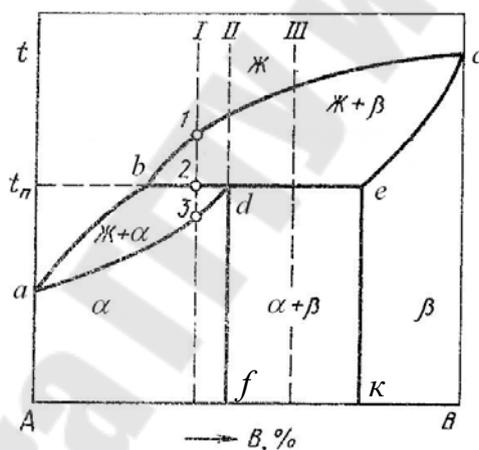


Рис. 1.2.11. Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых ограниченно растворимы в твердом состоянии и образуют перитектику

При перитектической температуре, так же как и при эвтектической, существуют одновременно три фазы постоянного состава: жидкая  $ж_b$  и две твердых  $\alpha_d$  и  $\beta_e$ , что соответствует инвариантному равновесию и возможно только при постоянной температуре  $t_n$ .

Перитектическое превращение отличается от эвтектического тем, что при эвтектическом превращении из жидкой фазы одновременно кристаллизуются 2 твердые фазы, а при перитектическом – кристаллизуется только 1 фаза, образующаяся в результате взаимо-

действия ранее выделившейся твердой фазы с жидкой фазой сплава определенного состава. Сплав II называется *перитектическим*. При охлаждении сплава ниже линии  $cb$  начинается кристаллизация твердого раствора  $\beta$ . При температуре  $t_n$  в точке  $d$  происходит перитектическое превращение, в результате которого при взаимодействии жидкости состава  $ж_b$  и выделившихся кристаллов  $\beta_e$  образуется новая фаза  $\alpha_d$ :



Количество фаз  $ж$  и  $\beta$ , вступающих в перитектическое превращение, определяется по правилу отрезков соотношением  $ж/\beta = de/bd$ .

При кристаллизации доперитектического сплава I при температуре  $t_n$  соотношение  $ж/\beta = (2-e)/(b-2) > de/bd$ , т. е. имеется избыток жидкой фазы по сравнению с количеством, необходимым для перитектического превращения. Следовательно, в точке 2 произойдет перитектическое превращение с образованием фазы  $\alpha_d$  и еще будет присутствовать избыточная жидкая фаза. Соответственно, состав сплава ниже температуры  $t_n$  будет  $ж + \alpha$ , т. е. кристаллизация еще не заканчивается. Окончание кристаллизации происходит на линии  $ad$ .

Аналогично в заперитектическом сплаве III при температуре  $t_n$  имеется избыток фазы  $\beta$  и после перитектического превращения в сплаве будет находиться кроме  $\alpha$ - фазы еще и избыточная  $\beta$ - фаза. Таким образом, заперитектические сплавы состава между точками  $k$  и  $f$  будут двухфазными, состоящими из  $\alpha$ - и  $\beta$  – фаз.

Перитектические превращения характерны для сплавов железа с углеродом, меди с цинком, меди с оловом и других при определенных составах компонентов.

### ***Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых образуют устойчивые химические соединения***

Под *устойчивыми* понимаются соединения, не разлагающиеся при нагреве до температуры плавления. В общем виде они обозначаются  $A_mB_n$ . Составляющими компонентами сплава являются вещества A и B (рис. 1.2.12), которые при соотношении, соответствующем точке  $c$ , образуют химическое соединение  $A_mB_n$ , где  $m$  и  $n$  коэффициенты. В зависимости от химического состава и температуры в сплаве могут быть следующие фазы: жидкость (расплав), твер-

дые растворы  $\alpha$  (компонента В в А),  $\beta$  (компонента А в В),  $\gamma$  (компонентов А и В в  $A_mB_n$ ). Данная диаграмма может быть разделена условно на две части, которые могут рассматриваться самостоятельно. Одна часть диаграммы – сплавы системы компонентов А– $A_mB_n$ , где  $A_mB_n$  рассматривается как самостоятельный компонент. Вторая часть аналогичным образом сплавы в системе В– $A_mB_n$ . Каждая часть диаграммы представляет собой сплавы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии, претерпевающие эвтектические превращения.

Линия ликвидус на данной диаграмме  $abcde$ , линия солидус  $akbfcndme$ . Точка  $k$  соответствует максимальной растворимости компонента В в А, точка  $m$  – компонента А в В, точка  $f$  – компонента А в  $A_mB_n$ , точка  $n$  – компонента В в  $A_mB_n$ . Процесс кристаллизации сплавов в системе А– $A_mB_n$  начинается на линии ликвидус  $abc$ , на линии  $ab$  начинается кристаллизация твердого раствора  $\alpha$ , а на линии  $bc$  – твердого раствора  $\gamma$ . Завершается кристаллизация на линии солидус  $akbfc$ . На линии  $ak$  заканчивается кристаллизация фазы  $\alpha$  и ниже образуется однофазный  $\alpha$  - сплав. Аналогично, на линии  $cf$  заканчивается кристаллизация  $\gamma$  - фазы и образуется также однофазный  $\gamma$  - сплав. На линии  $kbf$  происходит эвтектическое превращение  $\alpha_b \leftrightarrow \alpha_k + \gamma_f$ . Эвтектическую смесь ( $\alpha + \gamma$ ) обозначим на диаграмме как эвтектика  $\mathcal{E}_b$ . Тогда доэвтектические сплавы, состав которых находится в диапазоне между точками  $k$  и  $b$ , состоят из  $\alpha$  - фазы и эвтектики  $\mathcal{E}_b$ , а заэвтектические, соответствующие участку  $bf$ , состоят из  $\gamma$  - фазы и эвтектики  $\mathcal{E}_b$ .

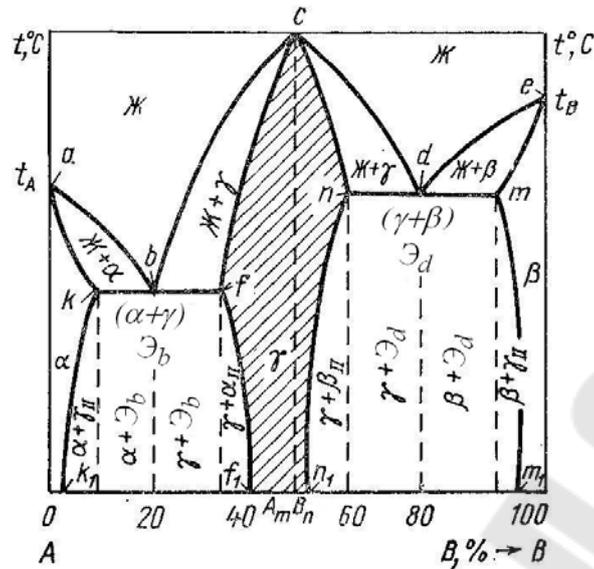


Рис. 1.2.12. Диаграмма состояния сплавов с образованием устойчивого химического соединения  $A_m B_n$

Аналогичным образом в системе  $B-A_m B_n$  кристаллизация начинается на линии ликвидус  $cde$ , заканчивается на линии солидус  $cn d m e$ . На линии  $cd$  кристаллизуется  $\gamma$ -фаза, а на линии  $de$   $\beta$ -фаза. На линиях  $cn$  и  $me$  заканчиваются эти процессы и образуются однофазные сплавы, соответственно  $\gamma$  и  $\beta$ . На линии  $ndm$  происходит эвтектическое превращение  $ж_d \leftrightarrow \gamma_n + \beta_m$  и образуется эвтектика  $\mathcal{E}_d$  ( $\gamma + \beta$ ).

Сплавы, имеющие состав, соответствующий участку  $nd$ , состоят из эвтектики  $\mathcal{E}_d$  и ранее выпавших кристаллов  $\gamma$ -фазы. Сплавы, расположенные между точками  $d$  и  $m$ , кроме эвтектики  $\mathcal{E}_d$  содержат еще и избыточные кристаллы  $\beta$ -фазы. В связи с тем, что при температурах ниже эвтектических, снижается растворимость компонентов, то в соответствующих зонах происходит вторичная кристаллизация  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз соответственно.

### **Диаграммы состояния сплавов, компоненты которых испытывают полиморфные превращения**

Во многих сплавах железа, титана и др. после их затвердевания при определенных температурах происходят фазовые превращения, которые вызываются полиморфными превращениями компонентов и сопровождаются распадом твердого раствора в связи с изменением взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии в новых

кристаллических решетках. Кристаллизационные процессы образования фаз в твердом состоянии подчиняются тем же закономерностям, что и процессы кристаллизации из жидкой фазы. То есть превращения протекают в результате образования зародышей и последующего их роста. Полиморфные превращения одного или обоих компонентов сплава изменяют его структуру и свойства.

Диаграмма состояния двухкомпонентного сплава, один из компонентов которого претерпевает полиморфное превращение, приведена на рис. 1.2.13.

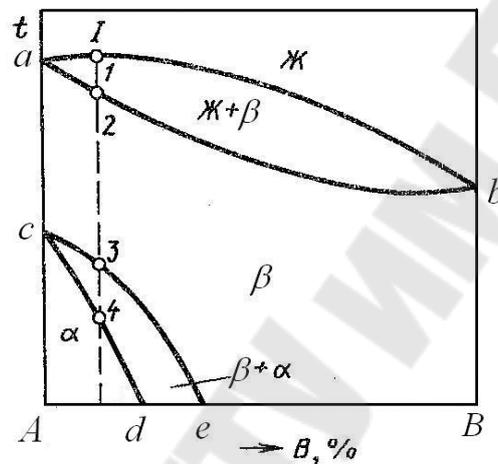


Рис. 1.2.13. Диаграмма состояния сплавов с полиморфным превращением одного из компонентов

В данном сплаве полиморфное превращение претерпевает компонент А. При температуре, соответствующей точке  $a$ , из жидкой фазы, кристаллизуется компонент А с кристаллической решеткой –  $A_\beta$ , а при температуре, соответствующей точке  $c$ , происходит полиморфное превращение и образуется компонент А с решеткой  $A_\alpha$ . В данном сплаве компоненты В и  $A_\beta$  имеют одинаковые кристаллические решетки и в высокотемпературной области образуют непрерывный ряд твердых растворов  $\beta$ . В низкотемпературной области компонент В ограниченно растворим в компоненте  $A_\alpha$ , образуя  $\alpha$  – твердый раствор.

На линии ликвидус  $alb$  для сплава I в точке 1 начинается кристаллизация  $\beta$  – твердого раствора, а на линии солидус  $a2b$  в точке 2 процесс кристаллизации из жидкой фазы заканчивается. Ниже линии солидус  $a2b$  образуется однофазный  $\beta$  - сплав.

При дальнейшем охлаждении до линии  $ce$  в точке  $3$ , вследствие изменения кристаллической решетки компонента  $A$ , происходит образование нового твердого раствора компонента  $B$  в  $A_\alpha$  модификации компонента  $A$ , который обозначим буквой  $\alpha$ . В точке  $4$  процесс перекристаллизации в твердом агрегатном состоянии  $\beta \rightarrow \alpha$  заканчивается и образуется однофазный  $\alpha$ -сплав.

В соответствии с данной диаграммой левее точки  $d$  кристаллизуются однофазные  $\alpha$ -сплав, правее точки  $e$  – однофазные  $\beta$ -сплавы между точками  $d$  и  $e$  кристаллизуются двухфазные сплавы, состоящие из  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз т.к. в этой области процесс перекристаллизации  $\beta \rightarrow \alpha$  до конца не закончился.

### Диаграмма состояния сплавов с полиморфными превращениями обоих компонентов и эвтектоидным превращением

В соответствии с данной диаграммой состояния (рис. 1.2.14) компоненты  $A$  и  $B$  в высокотемпературной области имеют одинаковый тип кристаллической решетки и неограниченно растворимы друг в друге, образуя твердые растворы  $\gamma$ .

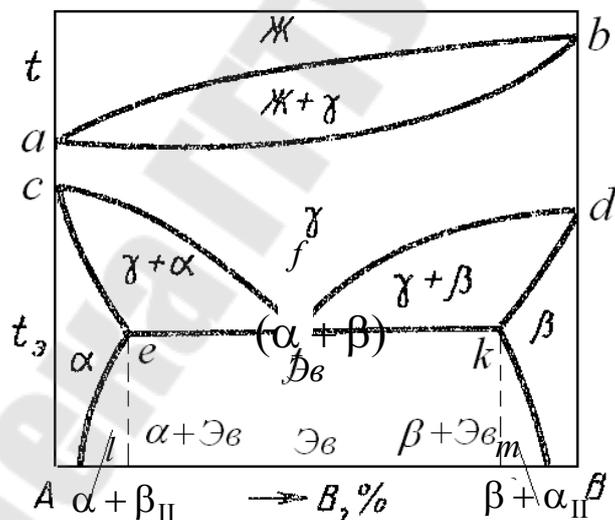


Рис. 1.2.14. Диаграмма состояния сплавов с полиморфными превращениями компонентов и эвтектоидным превращением

В точках  $a$  и  $b$  происходит кристаллизация компонентов  $A$  и  $B$  с кристаллическими решетками  $A_\beta$  и  $B_\beta$  соответственно. При температурах, соответствующих точкам  $c$  и  $d$ , происходит изменение кри-

сталлических решеток компонентов А и В и превращение их в модификации  $A_\alpha$  и  $B_\alpha$ . Соответственно новые образующиеся твердые растворы  $B_\alpha$  в  $A_\alpha$  обозначим  $\alpha$  и  $A_\alpha$  в  $B_\alpha$  –  $\beta$ . Точка  $e$  показывает максимальную растворимость компонента  $B_\alpha$  в  $A_\alpha$ , а точка  $k$  соответственно компонента  $A_\alpha$  в  $B_\alpha$ .

Вследствие полиморфных превращений компонентов А и В при понижении температуры ниже линий  $cf$  и  $df$  начинается распад  $\gamma$  - фазы с образованием  $\alpha$  - фазы для сплавов, расположенных левее точки  $f$ , и  $\beta$  - фазы для сплавов, находящихся правее точки  $f$ . Для сплавов состава левее точки  $e$  на линии  $ce$  процесс распада  $\gamma$  - фазы заканчивается и образуется однофазный  $\alpha$  - сплав. Аналогично, для сплавов правее точки  $k$  ниже линии  $dk$  образуется однофазный  $\beta$  - фазы. Состав  $\alpha$  - фазы при кристаллизации изменяется в соответствии с линией  $ce$ ,  $\beta$  - фазы – с линией  $dk$ , а  $\gamma$  - фазы – с линией  $efd$ . В точке  $f$  возникает инвариантное состояние, т.к. при распаде  $\gamma$  - фазы одновременно кристаллизуются две фазы  $\alpha$  и  $\beta$ , происходит *эвтектоидное превращение*



Механизм эвтектоидного превращения аналогичен эвтектическому, но исходной фазой при этом будет твердый раствор, а не жидкая фаза, т. е. превращение происходит уже в твердом агрегатном состоянии. Так как при этом  $c = 0$ , то процесс происходит при постоянной температуре. Количественное соотношение фаз при эвтектоидном превращении определяется отношением соответствующих отрезков на линии  $efk$ :

$$\alpha / \beta = fk / ef.$$

Сплавы, соответствующие составу точки  $f$ , называются *эвтектоидными*, а механическая смесь полученных кристаллов  $\alpha + \beta$  называется *эвтектоидом* (Эв). Соответственно сплавы состава левее точки  $f$  до точки  $e$  – доэвтектоидные, правее точки  $f$  до точки  $k$  – заэвтектоидные. Так как доэвтектоидные сплавы состава между точками  $e$  и  $f$  при температуре эвтектоидных превращений имеют избыток  $\alpha$  - фазы выделившейся при охлаждении до линии  $efk$  ( $\alpha / \beta > fk / ef$ ), то при температуре  $t_3$  из  $\gamma$  - фазы состава точки  $f$  образуется эвтектоид, однако в сплаве еще будут присутствовать избыточные  $\alpha$  - кристаллы. Аналогично для сплавов состава между точками  $f$  и  $k$  характерен избыток  $\beta$  - фазы и после эвтектоидных превращений эти

сплавы кроме эвтектоида содержат дополнительно ранее выпавшие кристаллы  $\beta$  - фазы

Линии  $el$  и  $kt$  на диаграмме показывают, что с понижением температуры уменьшается растворимость компонентов друг в друге. В связи с этим излишки компонентов вытесняются и на их основе происходит образование соответствующих вторичных кристаллов  $\beta_{II}$  и  $\alpha_{II}$ .

### ***Связь между свойствами сплавов и диаграммой состояния***

Свойства сплавов в значительной степени определяются фазовым составом, о котором можно судить по диаграммам состояния. Впервые на связь между видом диаграммы и свойствами сплавов обратил внимание В.Н. Курнаков. Им же заложены основы физико-химического анализа сплавов.

Для основных видов диаграмм существует зависимость, приведенная на рис. 1.2.15.

1. При образовании твердых растворов свойства сплавов изменяются по криволинейной зависимости, причем многие из них могут существенно превосходить свойства исходных компонентов (в первую очередь электросопротивление). Поэтому распад твердых растворов на две и более фазы приводит к увеличению электропроводности.

2. При образовании механических смесей свойства сплавов изменяются по линейному закону (аддитивно). Значения свойств находятся в интервале между свойствами чистых компонентов.

3. В сплавах с ограниченной растворимостью при концентрациях, соответствующих однофазному твердому раствору, изменяются свойства по криволинейному закону, а в двухфазной области – по линейному. Крайние точки на прямой соответствуют свойствам предельно насыщенных твердых растворов.

4. При образовании химических соединений на диаграмме концентрация–свойства при соответствующей концентрации наблюдается перелом, т. к. химические соединения обладают индивидуальными свойствами, отличными от свойств исходных составляющих.

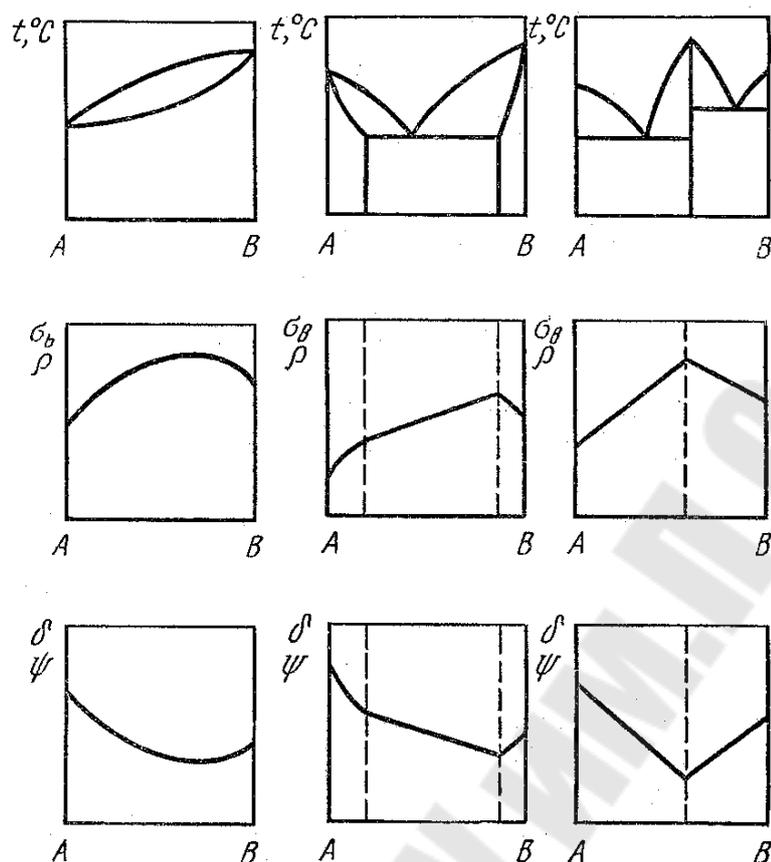


Рис. 1.2.15. Связь между диаграммами состояния, физическими и механическими свойствами сплавов

Советский металлург А. А. Бочвар установил, что существует определенная связь между видом диаграммы и технологическими свойствами. Сплавы, имеющие структуру однофазных твердых растворов, имеют низкие литейные свойства (низкая жидкотекучесть, обладают склонностью к образованию рассеянной пористости и трещин), а также трудно обрабатываются резанием. Однако эти сплавы хорошо обрабатываются методами пластического деформирования (ковка, штамповка, прокатка и т. д.). Пластичность сплавов сильно снижается при появлении в структуре эвтектики. Эвтектические сплавы обладают наилучшей жидкотекучестью, усадка у них проявляется в виде концентрированной раковины.

### ***Железоуглеродистые сплавы***

Сплавы железа получили наиболее широкое применение в промышленности среди конструкционных материалов и составляют в настоящее время около 93 % среди всех используемых материалов. Глав-

ные из них – сталь и чугун, представляющие собой сплавы железа и углерода.

Имеются два типа диаграмм состояния железоуглеродистых сплавов: метастабильная, характеризующая превращения в системе железо–цементит, и стабильная, характеризующая превращения в системе железо–графит.

Компоненты. Железо – металл серебристо-белого цвета с температурой плавления  $1539^{\circ}\text{C}$ , имеющий полиморфные модификации  $\alpha$  и  $\gamma$ . Выше температуры  $1392^{\circ}\text{C}$  и ниже  $911^{\circ}\text{C}$  существует железо с ОЦК решеткой. Чтобы различить высокотемпературную модификацию железа с ОЦК решеткой от низкотемпературной, первую обычно называют  $\delta$ -Fe, а вторую  $\alpha$ -Fe. В области температур  $1392\dots 911^{\circ}\text{C}$  железо имеет ГЦК решетку, т.к. она энергетически более выгодна (рис. 1.2.16). Эта модификация называется  $\gamma$ -Fe.

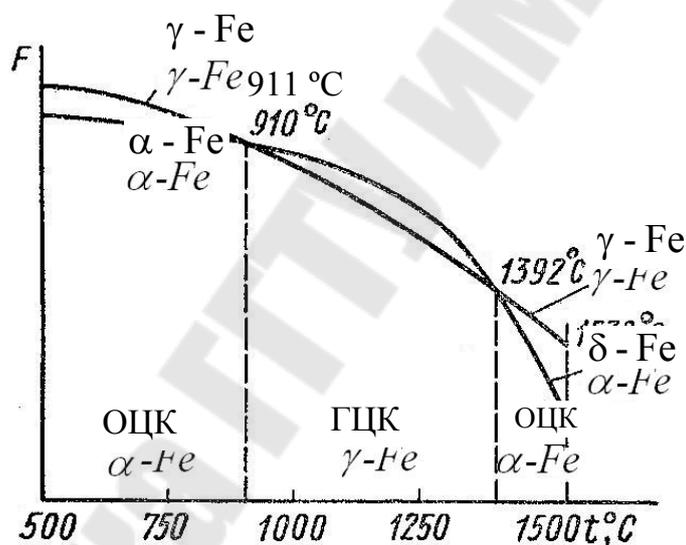


Рис. 1.2.16. Схема зависимости величины свободной энергии от температуры для  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe

До температуры  $768^{\circ}\text{C}$  железо обладает магнитными свойствами – является ферромагнетиком. При более высокой температуре оно теряет магнитные свойства и становится парамагнетиком. Данная критическая точка называется *точкой Кюри* и обозначается  $A_2$ .

При комнатной температуре  $\alpha$ -Fe имеет ОЦК решетку с периодом  $0,286$  нм. При температуре  $911^{\circ}\text{C}$  происходит перестройка решетки из ОЦК в ГЦК с периодом  $0,364$  нм. Эту критическую точку принято обозначать  $A_3$ . (При нагреве обозначают  $A_{c3}$ , при охлаждении  $A_{r3}$ .)

Плотность  $\alpha$ -Fe составляет  $7,68 \text{ г/см}^3$ , твердость  $750 \dots 900 \text{ НВ}$ , относительное удлинение при разрыве  $\delta = 40 \dots 50 \%$ , относительное сужение  $\psi = 85 \dots 90 \%$ . Плотность  $\gamma$ -Fe составляет  $8,0 \dots 8,1 \text{ г/см}^3$ . Критическую точку перехода  $\gamma \rightarrow \delta$  при температуре  $1392^\circ\text{C}$  называют  $A_4$ .

*Углерод* – неметаллический элемент с температурой сублимации  $3500 \text{ C}$  имеет плотность  $2,5 \text{ г/см}^3$ . Углерод тоже полиморфен и может существовать в двух модификациях: в виде графита и алмаза. В обычных физических условиях он существует в виде стабильной модификации – графита. При определенных условиях может существовать в метастабильной модификации – алмаза.

Углерод растворим в железе в жидком и твердом агрегатном состоянии и может вступать с ним в химическое взаимодействие, образуя карбид железа.

**Фазы.** В системе железо–углерод возможно образование следующих *фаз*: жидкий расплав, твердые растворы – феррит и аустенит, химическое соединение  $\text{Fe}_3\text{C}$  (цементит) и свободный углерод в виде графита.

*Феррит* ( $\Phi$ ) – твердый раствор углерода в железе с объемно-центрированной кубической решеткой. Предельная растворимость углерода в низкотемпературной  $\alpha$  - модификации железа при температуре  $727^\circ\text{C}$  составляет  $0,02 \%$ , а в высокотемпературной области в  $\delta$ -Fe при температуре  $1499^\circ\text{C}$  –  $0,1 \%$ , что связано с увеличением периода решетки и большей концентрацией вакансий. Столь низкая растворимость углерода в  $\alpha$ -Fe объясняется малым размером межатомных пор в ОЦК решетке. Феррит – мягкая, пластичная составляющая со следующими механическими свойствами при комнатной температуре:  $\sigma_{\text{в}} = 300 \text{ МПа}$ ,  $\sigma_{0,2} = 120 \text{ МПа}$ ,  $\delta = 40 \%$ ,  $\psi = 70 \%$ ,  $\text{КСУ} = 2,5 \text{ МДж/м}^2$ , твердость  $800 \dots 1000 \text{ НВ}$ .

*Аустенит* ( $A$ ) – твердый раствор углерода в железе с гранецентрированной кубической решеткой ( $\gamma$ -Fe). Максимальная растворимость углерода в  $\gamma$ -Fe составляет  $2,14 \%$  при температуре  $1147^\circ\text{C}$ . Аустенит пластичен, прочнее феррита, твердость его при нормальных физических условиях составляет  $1600 \dots 2000 \text{ НВ}$ .

*Цементит* ( $\text{Ц}$ ) – химическое соединение  $\text{Fe}_3\text{C}$  (карбид железа), со сложной ромбической решеткой с плотной упаковкой атомов, содержащее  $6,67 \%$  C. Цементит хрупок, малопластичен, имеет высокую твердость до  $8000 \text{ НВ}$ , ферромагнитен при температуре до  $210^\circ\text{C}$ . Температура плавления цементита  $1260^\circ\text{C}$ . Цементит является метостабильной фазой, при нагреве до определенных темпера-

тур он может распадаться с образованием углерода в свободном состоянии в виде графита.

*Графит* (Г) – углерод в свободном состоянии с гексагональной слоистой кристаллической решеткой, с расстояниями между атомами в плоскости 0,142 нм, а между плоскостями – 0,340 нм. Графит электропроводен, мягок и имеет низкую прочность.

#### ***Диаграмма состояния железо–цементит***

Диаграмма состояния Fe–Fe<sub>3</sub>C (рис. 1.2.17) характеризует фазовый состав и структуру в системе с концентрацией от чистого железа до цементита, содержащего 6,67 % С. По оси абсцисс диаграмма имеет две шкалы, показывающих содержание углерода в сплаве и количество цементита. Координаты характерных точек приведены в табл. 1.2.1.

*Таблица 1.2.1*

#### **Характерные точки диаграммы состояния железо–цементит**

<b>Точка на диаграмме</b>	<b>Температура, °С</b>	<b>Концентрация углерода, %</b>
A	1539	0
H	1499	0,1
J	1499	0,16
B	1499	0,51
N	1392	0
D	1260	6,69
E	1147	2,14
C	1147	4,3
F	1147	6,67
G	911	0
P	727	0,02
S	727	0,8
K	727	6,67

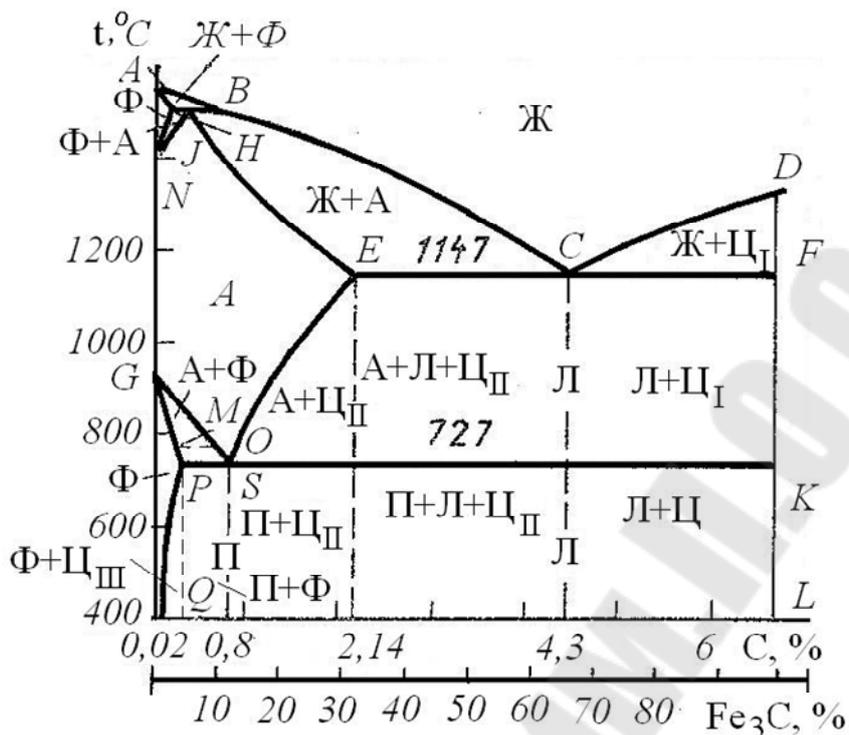


Рис. 1.2.17. Диаграмма состояния Fe–Fe<sub>3</sub>C

Точки *A* и *D* характеризуют температуру плавления железа и цементита соответственно. Точки *N* и *G* – температуры полиморфных превращений железа. Точки *H* и *P* характеризуют максимальную растворимость углерода в ОЦК решетке железа в высокотемпературной и низкотемпературной областях. Точка *E* определяет максимальную растворимость углерода в железе с ГЦК решеткой.

Фазовые превращения в системе Fe–Fe<sub>3</sub>C происходят как при затвердевании из жидкого агрегатного состояния, так и в твердом агрегатном состоянии. Первичная кристаллизация идет в областях между линиями ликвидус (*ABCD*) и солидус (*AHJESF*). Вторичная кристаллизация в твердом агрегатном состоянии является следствием полиморфного превращения железа и изменения растворимости углерода в железе с изменением температуры.

На линии ликвидус начинается кристаллизация из расплава соответственно на участке *AB* – феррита ( $\delta\Phi$ ), на участке *BC* – аустенита (*A*) и на участке *CD* – цементита первичного ( $\text{Ц}_I$ ). На линиях *AH* и *JE* завершается кристаллизация  $\delta\Phi$  и аустенита из жидкой фазы.

Для диаграммы Fe–Fe<sub>3</sub>C характерны три изотермических превращения:

– перитектическое на линии  $HJB$  при температуре  $1499\text{ }^{\circ}\text{C}$



– эвтектическое на линии  $ECF$  при температуре  $1147\text{ }^{\circ}\text{C}$



– эвтектоидное на линии  $PSK$  при температуре  $727\text{ }^{\circ}\text{C}$



Эвтектическая смесь аустенита и цементита называется *ледебуритом* (Л), а эвтектоидная смесь феррита и цементита вторичного – *перлитом* (П). Ледебурит и перлит рассматривают как самостоятельные структурные составляющие. Перлит чаще всего имеет пластинчатое строение и обладает высокими механическими свойствами:  $\sigma_b = 800 \dots 900\text{ МПа}$ ,  $\sigma_{0,2} = 450\text{ МПа}$ ,  $\delta \leq 16\%$ , твердость  $1800 \dots 2200\text{ НВ}$ . Ледебурит имеет сотовое или пластинчатое строение. Сотовая структура образуется при медленном охлаждении и представляет собой пластины цементита, переплетенные кристаллами аустенита. Большое количество цементита, присутствующего в ледебурите, обеспечивает его большую твердость, порядка  $6000\text{ НВ}$ , и хрупкость, что затрудняет механическую обработку сплавов с ледебуритной структурой.

Рассмотрим фазовые превращения, происходящие в сплавах, претерпевающих перитектическое превращение (рис. 1.2.18).

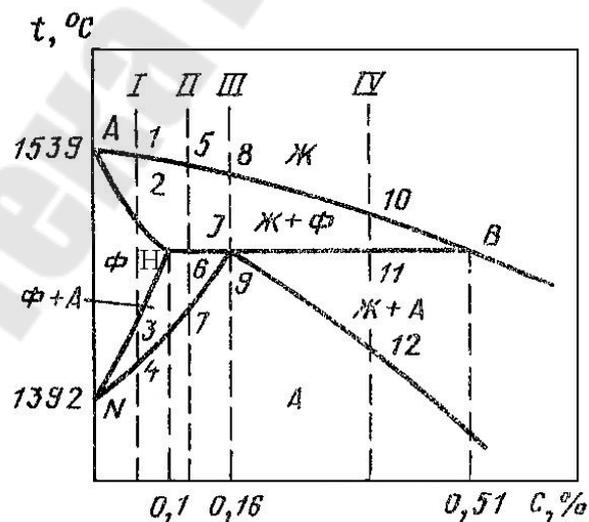


Рис. 1.2.18. Часть диаграммы состояния Fe–Fe<sub>3</sub>C для сталей, испытывающих перитектическое превращение

Сплав I, содержащий менее 0,1 % C, не претерпевает перитектических превращений. Образование феррита, начинающееся в точке 1, в точке 2 заканчивается и образуется однофазная ферритная структура. Однако вследствие полиморфизма железа и перестройки ОЦК решетки в ГЦК на линии *HN* начинается превращение феррита в аустенит и эта перестройка заканчивается на линии *NJ*, ниже которой образуется однофазная область аустенита. При кристаллизации сплава III, содержащего 0,16 % C, на линии *AB* начинается кристаллизация феррита из жидкой фазы и при температуре 1499 °C жидкая фаза будет иметь состав, соответствующий точке *B*, а феррит – точке *H*. Количество выделившегося феррита и оставшегося расплава находится в соотношении  $\Phi/Ж = JB/HJ$ . В точке *J* при этих условиях происходит *перитектическое превращение*  $\Phi_H + Ж_B \rightleftharpoons A_J$ .

При кристаллизации сплава II на линии *AB* начинается кристаллизация феррита и при понижении температуры до линии *HJB* в точке *б* при температуре 1499 °C составы жидкой фазы и феррита соответствуют условиям для перитектического превращения. Однако количество феррита выделилось больше, чем необходимо для этого превращения. В связи с этим при перитектическом превращении образуется аустенит, а «излишний» феррит останется в системе и между линиями *HJ* и *NJ* будет двухфазная область (*A + Φ*).

Аналогично при кристаллизации сплава IV при температуре 1499 °C будет избыток жидкой фазы. При перитектическом превращении образуется аустенит, а избыток жидкой фазы остается в системе. В области ниже линий *JB* существует двухфазное состояние (*A + Ж*).

На линиях *NJ* и *JE* заканчивается образование аустенита, свойство которого зависит от количества углерода, содержащегося в нем. Растворимость углерода в  $\gamma$ -Fe зависит от температуры. Максимальная растворимость наблюдается при температуре 1147 °C и составляет 2,14 %. При охлаждении ниже температуры 1147 °C растворимость углерода в  $\gamma$ -Fe уменьшается. Избыточный углерод вытесняется из решетки железа и, взаимодействуя с железом, образует цементит, который называется *вторичным*, т. к. процесс происходит уже в твердом агрегатном состоянии. Образование вторичного цементита происходит на поверхности аустенитных зерен, и он обволакивает эти зерна, образуя цементитную сетку.

В связи с полиморфным превращением при температуре 911 °C  $\gamma$ -Fe  $\rightarrow$   $\alpha$ -Fe на линии *GS* происходит образование феррита. Для

сплавов, содержащих менее 0,02 % С, процесс образования феррита из аустенита заканчивается на линии  $GP$ .

Рассмотрим превращения, протекающие в сплавах, испытывающих эвтектоидное превращение. При охлаждении сплавов состава между точками  $P$  и  $S$  на линии  $GS$  начинается образование феррита из аустенита. Химический состав аустенита изменяется по линии  $GS$  и при температуре  $727^\circ\text{C}$  в аустените содержится углерода 0,8 %, что соответствует точке  $S$ . При охлаждении сплавов между точками  $S$  и  $E$  на линии  $SE$  начинается образование цементита вторичного. Состав аустенита изменяется по линии  $SE$  и при температуре  $727^\circ\text{C}$  соответствует точке  $S$ . В точке  $S$  равновероятно образование из аустенита одновременно как феррита, так и цементита вторичного. Превращение, при котором из одной твердой фазы одновременно образуются две новые твердые фазы, называется *эвтектоидным*, а механическая смесь этих двух фаз – *эвтектоидом*.

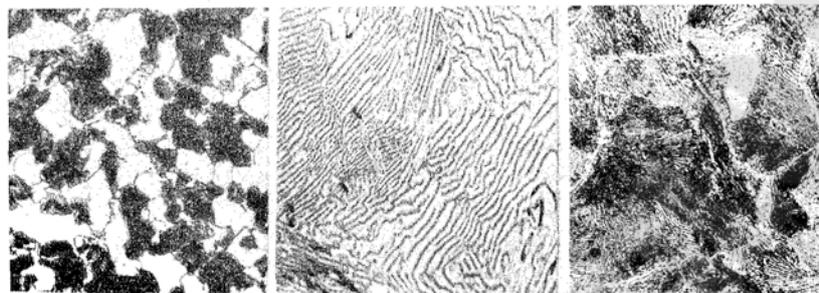
В точке  $S$  при температуре  $727^\circ\text{C}$  происходит эвтектоидное превращение  $A_S \leftrightarrow \Phi_P + \text{Ц}_K$ . При этом количество феррита и цементита находится в соотношении  $\frac{\Phi}{\text{Ц}} = \frac{SK}{PS}$ . Сплавы, соответствующие составу точки  $S$ , называются *эвтектоидными*, составу левее точки  $S$  и до точки  $P$  – *доэвтектоидными* и правее точки  $S$  до точки  $E$  – *заэвтектоидными*.

При охлаждении доэвтектоидных сплавов до температуры  $727^\circ\text{C}$  в системе находятся уже выделившиеся кристаллы феррита и аустенит, имеющий состав, соответствующий точке  $S$ . Следовательно, аустенит претерпевает эвтектоидное превращение и при дальнейшем охлаждении система имеет структуру феррит + перлит. Аналогично для заэвтектоидных сплавов при температуре  $727^\circ\text{C}$  имеются уже выделившийся цементит вторичный и аустенит, соответствующий по составу точке  $S$ . Аустенит претерпевает эвтектоидное превращение и система при дальнейшем охлаждении имеет структуру перлит плюс цементит вторичный.

При охлаждении сплавов состава левее точки  $P$  растворимость углерода в  $\alpha\text{-Fe}$  снижается по линии  $PQ$  и при комнатной температуре составляет всего 0,006 %. Избыточный углерод, вытесняемый из кристаллической решетки, взаимодействует с железом и образует цементит третичный, в виде отдельных точечных включений между зернами феррита. Сплавы, содержащие до 0,02 % С, называются *технически чистым железом*.

Сплавы, содержащие от 0,02 до 2,14 % углерода, относятся к *сталям*.

Стали в зависимости от содержания углерода подразделяются на эвтектоидные, содержащие ~ 0,8 % С, доэвтектоидные (от 0,02 до 0,8 % С) и заэвтектоидные (более 0,8 и до 2,14 % С). Микроструктура их приведена на рис. 1.2.19.



а) б) в)

Рис. 1.2.19. Микроструктура сталей:  
а – доэвтектоидная; б – эвтектоидная;  
в – заэвтектоидная,  $\times 300$

Сплавы с содержанием углерода более 2,14 % и до 6,67 % называются *чугунами*. Различают чугуны эвтектические, содержащие 4,3 % С, доэвтектические (от 2,14 до 4,3 %) и заэвтектические (более 4,3 %).

#### Фазовые превращения в чугунах

В соответствии с диаграммой Fe–Fe<sub>3</sub>C из жидкой фазы на линии BC начинается кристаллизация аустенита, а на линии CD – первичного цементита. В точке C происходит одновременная кристаллизация аустенита и цементита с образованием их механической эвтектической смеси, называемой *ледебуритом*  $J_C \leftrightarrow A_E + Ц_F$ . Чугун, соответствующий точке C, содержащий 4,3 % С, называется *эвтектическим*. Состав ледебурита постоянен и определяется соотношением  $\frac{Ц}{А} = \frac{EC}{CF}$ .

При дальнейшем охлаждении эвтектического чугуна растворимость углерода в  $\gamma$ -Fe уменьшается. Излишний углерод вытесняется из решетки и вступает во взаимодействие с железом, образуя вторичный цементит. При этом содержание углерода в аустените снижается по линии SE и при температуре 727°C составляет 0,8 %.

Аустенит, входящий в ледебурит, при данных условиях претерпевает эвтектоидное превращение, образуя перлит.

В доэвтектическом белом чугуна, содержащем менее 4,3 % С (сплав I), на линии  $BC$  в точке  $I$  начинается образование аустенита из жидкой фазы и по мере охлаждения увеличивается в системе количество выпавших кристалликов аустенита. Происходит обогащение жидкой фазы углеродом в соответствии с линией  $BC$  и при температуре  $1147^{\circ}\text{C}$  состав жидкой фазы соответствует точке  $C$ . Из жидкой фазы в результате эвтектического превращения происходит образование ледебурита. Таким образом, при температуре ниже  $1147^{\circ}\text{C}$  система будет состоять из ледебурита и выпавших ранее кристаллов аустенита.

При дальнейшем охлаждении состав свободного аустенита и аустенита, входящего в ледебурит, изменяется по линии  $ES$  и при  $727^{\circ}\text{C}$  соответствует точке  $S$ , вследствие чего он претерпевает эвтектоидное превращение и превращается в перлит. Углерод, вытесненный из решетки  $\gamma\text{-Fe}$  вследствие уменьшения его растворимости, образует вторичный цементит. Структура доэвтектического белого чугуна будет состоять из перлита, ледебурита и цементита вторичного.

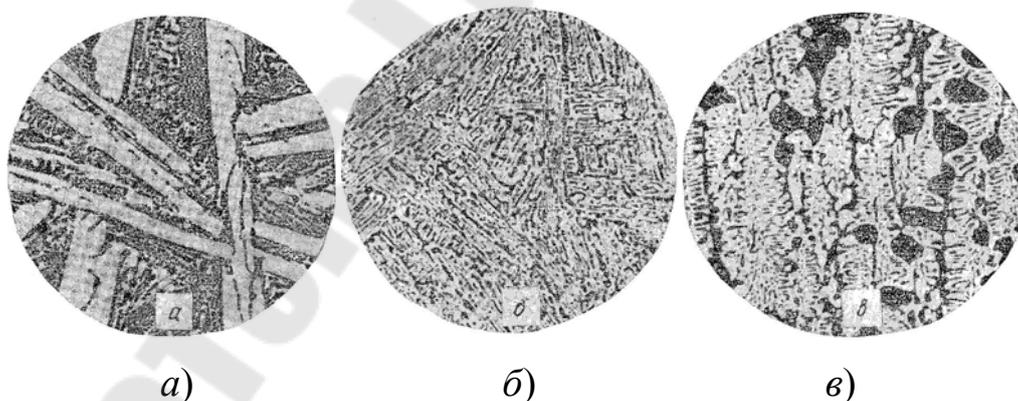


Рис. 1.2.20. Микроструктура белых чугунов:  
 $a$  – заэвтектический 3 % С;  $b$  – эвтектический 4,3 % С;  
 $в$  – доэвтектический 5 %С

Аналогично в заэвтектических чугунах, содержащих более 4,3 % углерода, на линии  $ECF$  происходят эвтектические, а на линии  $PSK$  эвтектоидные превращения. На линии ликвидус  $CD$  начинается

кристаллизация первичного цементита в виде пластин, которые сохраняются в структуре и при комнатной температуре (рис. 1.2.20).

### Диаграмма состояния железо–графит

Диаграмма состояния железо–графит (Fe–C) называется *диаграммой стабильного равновесия*, т.к. при кристаллизации из жидкой фазы на линии *CD* образуется стабильная модификация углерода – графит. Образование графита может происходить также в результате вторичных превращений и при распаде предварительно образовавшегося цементита. Процесс образования в системе графита называется *графитизацией*.

Диаграмма стабильного равновесия системы Fe–C приведена на рис. 1.2.21

Для удобства сравнения диаграмма Fe–C, изображенная пунктирными линиями, наложена на диаграмму Fe–Fe<sub>3</sub>C. На рис. 1.2.21 видно, что в системе Fe–C происходит изменение точек эвтектического и эвтектоидного превращений. Эвтектика образуется при температуре 1153 °С при содержании углерода в жидкой фазе 4,26 % и состоит из аустенита и графита. В диапазоне температур 1153...738°С вследствие снижения растворимости углерода в  $\gamma$ -Fe образуется графит вторичный. Максимальная растворимость углерода в  $\gamma$ -Fe в точке *E'* составляет 2,11 %. Эвтектоидное превращение в системе железо–графит происходит при температуре 738°С при содержании углерода в аустените 0,7 %. Эвтектоид состоит из феррита и графита вторичного.

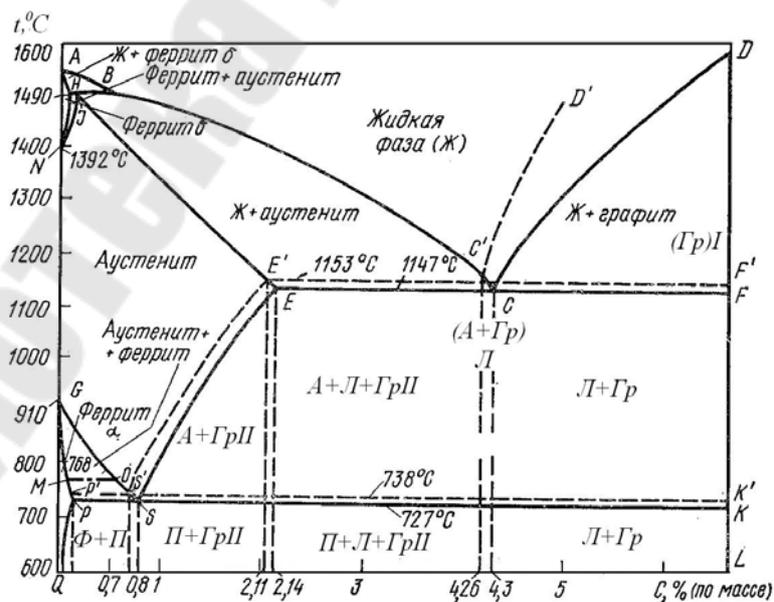


Рис. 1.2.21. Диаграмма состояния Fe–C (железо–графит)

Кристаллы графита имеют форму лепестков, выходящих из одного центра. При этом кристаллы вторичного графита выделяются на лепестках первичного и эвтектического графита.

Кристаллизация в соответствии с диаграммой Fe–C возможна лишь при весьма медленном охлаждении и при введении в железоуглеродистые сплавы графитизирующих добавок, в частности, кремния.

*Влияние количества углерода и примесей на свойства сталей*

Стали представляют собой многокомпонентные сплавы, содержащие кроме железа и углерода ряд элементов, таких как марганец, кремний, фосфор, сера, кислород, азот, водород и др., попадающих в процессе их получения, а также различные легирующие добавки: хром, никель, титан, вольфрам, ванадий и др.

В соответствии с диаграммой состояния Fe–Fe<sub>3</sub>C с увеличением количества углерода в стали происходит изменение соотношения количества феррита и цементита, что приводит к изменению механических и технологических свойств. С увеличением количества углерода увеличивается твердость, предел текучести, предел прочности сталей, снижается пластичность, ударная вязкость, плотность (рис. 1.2.22).

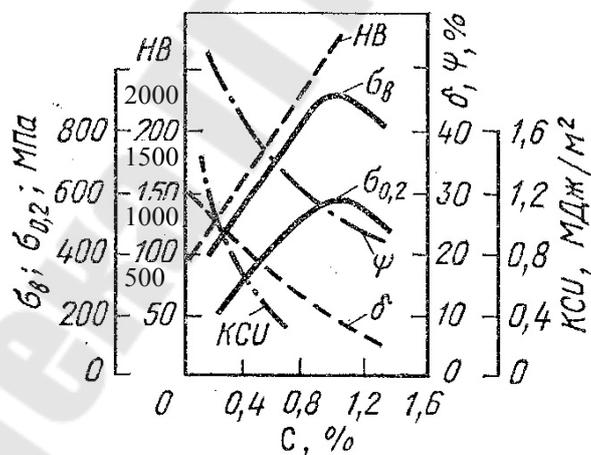


Рис. 1.2.22. Зависимость механических свойств стали от содержания углерода

Пределы прочности и текучести возрастают при увеличении количества углерода в стали до 1,0 %, после чего начинается их снижение. Причиной этому является образование цементной сетки вокруг зерен перлита.

Кремний и марганец попадают в сталь в процессе раскисления ее ферромарганцем и ферросилицием при выплавке. Кремний и марганец, соединяясь с кислородом оксида железа, в виде оксидов уходят в шлак. Кремний дегазирует сталь, увеличивая плотность отливки, растворяясь в феррите повышает предел текучести стали, снижает способность к вытяжке и холодной высадке. Поэтому для холодной штамповки или высадки следует выбирать стали с пониженным содержанием кремния. Обычно в углеродистых сталях количество кремния допускается не более 0,35...0,40 %. Марганец связывает серу, образуя сульфид марганца  $MnS$  в виде отдельных частиц. Растворяясь в феррите, марганец повышает предел прочности, не снижая пластичности, снижает склонность сталей к красноломкости, т. е. хрупкости при повышенных температурах. Обычно в углеродистых сталях содержится марганца до 0,50...0,80 %.

Сера и фосфор являются вредными примесями, попадающими в стали из чугуна при их производстве. Сера, взаимодействуя с железом, образует сульфид железа  $FeS$ . Сульфидные включения существенно снижают механические свойства, особенно ударную вязкость и пластичность, а также предел выносливости сталей, ухудшают их коррозионную стойкость и свариваемость. Сульфид железа с железом образуют легкоплавкую эвтектику, с температурой плавления  $985\text{ }^{\circ}C$ , располагающуюся по границам зерен, которая при горячей ковке или прокатке стали при температурах  $1000...1300\text{ }^{\circ}C$  приводит к образованию в местах расположения эвтектики надрывов и трещин. Это явление называется *красноломкостью*. Содержание серы в сталях строго ограничено и допускается не более 0,060 % для сталей обыкновенного качества и не более 0,035 % для качественных сталей.

Фосфор, соединяясь с железом, образует фосфиды железа  $Fe_3P$ , которые располагаются по границам зерен, повышая порог хладноломкости и снижая коррозионную стойкость сталей. Фосфор, растворяясь в феррите и аустените, искажает кристаллическую решетку, понижает пластичность, ударную вязкость, увеличивая предел прочности и предел текучести сталей. В сталях допускается количество фосфора не более 0,045 %. Чем меньше фосфора и серы в стали, тем выше ее качество.

Азот и кислород, образуя соответственно нитриды и оксиды, располагающиеся по границам зерен, снижают пластичность, ударную вязкость, предел выносливости, повышают порог хладноломко-

сти, ухудшают обрабатываемость сталей методами пластического деформирования.

Водород охрупчивает сталь, способствует образованию флокенов (трещин овальной формы), холодных трещин при сварке.

### ***Влияние легирующих элементов на структуру и свойства сталей***

Легирующие элементы вводятся в стали для управления процессами кристаллизации, изменения физико-механических и технологических свойств сплавов. При введении в стали легирующих элементов они могут образовывать следующие фазы:

- твердые растворы;
- легированный цементит или собственные карбиды;
- интерметаллидные соединения.

Все легирующие элементы, за исключением углерода, водорода, азота и бора (отчасти), образуют с железом твердые растворы замещения. Растворяясь в железе, они влияют на положение характерных точек на диаграмме состояния Fe–Fe<sub>3</sub>C, определяющих области существования  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe, температур эвтектических и эвтектоидных превращений.

По влиянию на температурную область существования полиморфных модификаций железа легирующие элементы можно разделить на две группы. К первой группе относятся элементы, понижающие точку  $A_3$  и повышающие точку  $A_4$ . К таким элементам относятся: никель, марганец, медь, кобальт, азот. На диаграмме железо-легирующий элемент область существования  $\alpha$ -Fe уменьшается, а  $\gamma$ -Fe – увеличивается (рис. 1.2.23, а).

Точка  $A_3$  снижается до комнатной температуры при содержании легирующего элемента, соответствующем точке  $x_2$ . Сплавы с содержанием легирующего элемента выше точки  $x_2$ , не претерпевающие  $\gamma \rightarrow \alpha$  перехода, называются *аустенитными* и состоят из твердого раствора легирующего элемента в  $\gamma$ -Fe. Сплавы, содержащие количество легирующего элемента между точками  $x_1$  и  $x_2$ , претерпевающие частичные  $\gamma \rightarrow \alpha$  переходы, относятся к *полуаустенитным*.

Ко второй группе относятся легирующие элементы, понижающие точку  $A_4$  и повышающие точку  $A_3$ . В эту группу входят: хром, вольфрам, молибден, ванадий, кремний, алюминий и др. При определенной концентрации легирующего элемента интервалы  $A_3$  и  $A_4$  сливаются и область существования  $\gamma$ -фазы замыкается (рис. 1.2.23, б).

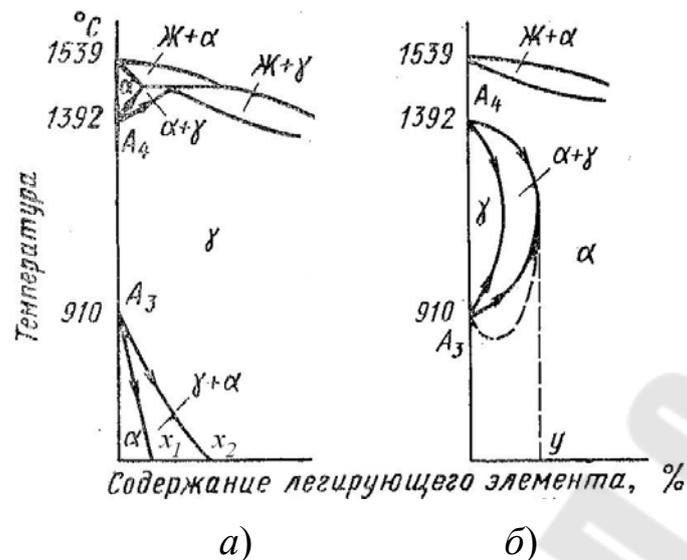


Рис. 1.2.23. Схема влияния легирующих элементов на полиморфизм железа

При содержании легирующего элемента больше «у» образуются однофазные сплавы, относящиеся к классу *ферритных*, состоящих из твердого раствора легирующего элемента в  $\alpha$ -Fe. Точка «у» для большинства легирующих элементов соответствует 1...1,5 % и лишь для хрома составляет около 12 %. Сплавы частично претерпевшие  $\alpha \rightarrow \gamma$  переход называются *полуферритными*.

Необходимо отметить, что при введении нескольких легирующих элементов их влияние на  $\alpha$  и  $\gamma$  - области не суммируется.

Растворимые в феррите легирующие элементы увеличивают предел прочности при разрыве, не изменяя существенно относительное удлинение, за исключением марганца и кремния при содержании более 2,5...3 %. Наибольший упрочняющий эффект на феррит оказывают марганец, кремний и никель. Легирующие элементы в количестве 1...2 % снижают ударную вязкость и повышают порог хладноломкости, за исключением никеля, который увеличивает ударную вязкость и понижает порог хладноломкости (рис. 1.2.24).

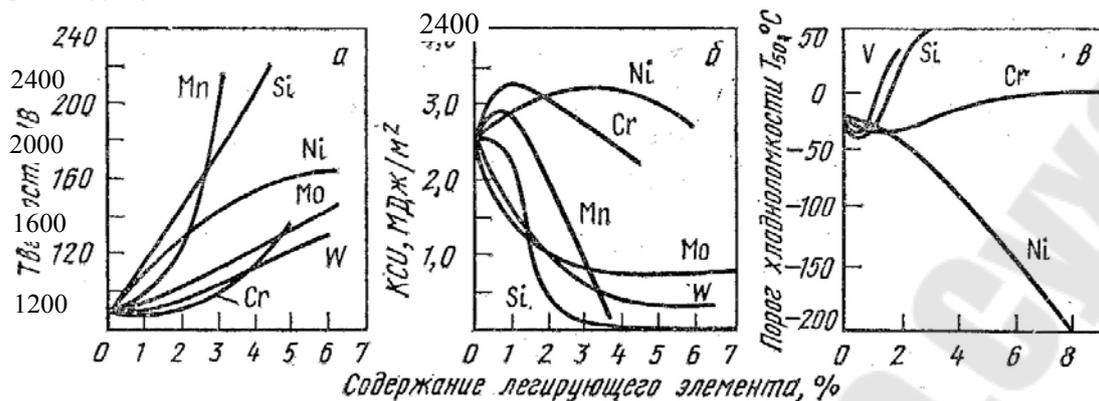


Рис. 1.2.24. Влияние легирующих элементов на свойства медленно охлажденного (нормализованного) феррита и порог хладоломкости

Легирующие элементы, растворимые в аустените, упрочняют его, снижая предел текучести. Никель, хром, марганец и другие хорошо растворимые в аустените легирующие элементы повышают устойчивость переохлажденного аустенита, увеличивая прокаливаемость сталей. Никель также снижает порог хладноломкости. Поэтому хромоникелевые стали широко используются в качестве конструкционных.

Аустенитные и ферритные стали в отличие от других сталей не испытывают фазовых превращений при нагреве и охлаждении.

По отношению к углероду легирующие элементы можно разделить на две группы:

- графитизирующие;
- карбидообразующие.

К первой группе относятся легирующие элементы: кремний, никель, медь, алюминий, кобальт, которые не образуют карбидов, а находятся в твердых растворах.

К карбидообразующим элементам относятся Fe, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Zr, Ti, которые приведены здесь по возрастающей степени сродства к углероду и устойчивости карбидов. При малом содержании Cr, Mn, W и Mo растворяются в цементите, замещая в нем атомы железа, образуя легированный цементит состава  $(Fe, M)_3C$ , где M – легирующий элемент.

Марганец может заместить все атомы железа, хром – до 18 %, молибден – до 3 %, вольфрам – 0,6 %. Титан, ванадий, ниобий практически не растворяются в цементите, а образуют самостоятельные карбиды.

Хром в зависимости от его количества может образовывать карбиды трех типов. При содержании хрома до 2 % образуется легированный цементит  $(Fe, Cr)_3C$  с ромбической решеткой (твердостью 9000...10000 HV). При содержании хрома 2...10 % образуются карбиды хрома, имеющие гексагональную решетку со структурной формулой  $Cr_7C_3$  (твердостью 16000...18000 HV), а при более высоком содержании хрома – кубические карбиды типа  $Cr_{23}C_6$  (твердостью 10000...11000 HV). Карбиды  $Cr_7C_3$  способны растворить при 20 °С до 55 % железа, образуя сложные карбиды типа  $(Cr, Fe)_7C_3$  с кубической кристаллической решеткой. Карбиды  $Cr_{23}C_6$  могут растворить до 35 % железа, образуя карбиды типа  $(Cr, Fe)_{23}C_6$ .

При совместном присутствии в сталях хрома с молибденом и вольфрамом при определенном их соотношении вместо фаз внедрения  $MC$  возможно образование сложных карбидов типа  $M_6C$ .

Карбиды типа  $M_3C$  легко растворимы в аустените. Более трудно растворимы карбиды типа  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  и  $M_6C$ , для растворения которых требуются более высокие температуры и длительности выдержки.

Сильные карбидообразователи  $Mo$ ,  $W$ ,  $V$ ,  $Nb$ ,  $Ti$  образуют с углеродом фазы внедрения типа  $MC$ , а при определенных условиях –  $M_2C$ . Эти фазы практически нерастворимы в аустените. Для распада и растворения  $TiC$ ,  $NbC$ ,  $WC$  необходим нагрев до температуры 1300 °С.

При высоком содержании легирующих элементов возможно образование интерметаллидных соединений типа  $Fe_7Mo_6$ ,  $Fe_7W_6$ ,  $Fe_3Ti$  и др. В сплавах  $Fe-Cr$ ,  $Fe-V$  возможно образование твердой и хрупкой  $\sigma$ -фазы, отвечающей соединениям  $FeCr$  и  $FeV$ .

Влияние некоторых легирующих элементов на температуру эвтектоидных превращений и содержание углерода в эвтектоиде приведено на рис. 1.2.25.

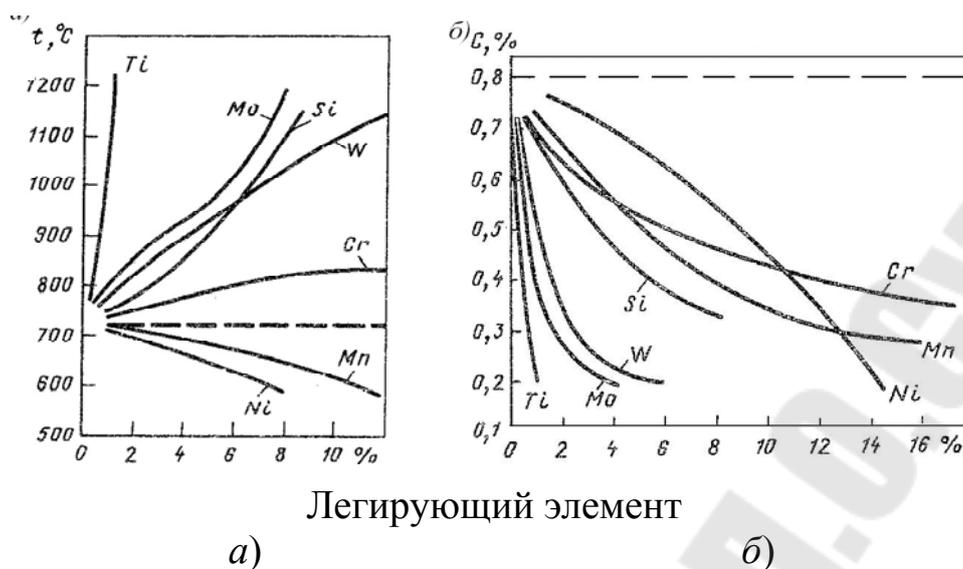


Рис. 1.2.25. Влияние легирующих элементов на температуру эвтектоидных превращений (а) и содержание углерода в эвтектоиде (б)

Большинство легирующих элементов уменьшают растворимость углерода в аустените при всех температурах, что равносильно сдвигу линии  $SE$  ( $A_{сг}$ ) на диаграмме состояния Fe–Fe<sub>3</sub>C влево, в сторону меньших концентраций. Так, при легировании хромом в количестве 10...11 % в составе стали, содержащей 1 % углерода, уже появляется ледебурит. В нелегированных сплавах железа с углеродом появление ледебурита наблюдается при содержании углерода более 2,14 %. Небольшое содержание ледебурита не снижает способность сталей обрабатываться давлением в горячем состоянии, в отличие от белых чугунов.

#### *Структурные классы легированных сталей*

По структуре в условиях равновесия легированные стали можно подразделить на классы: перлитные, ферритные, аустенитные и ледебуритные.

*Перлитные стали* в свою очередь подразделяются на:

- доэвтектоидные, содержащие в структуре эвтектоид и избыточный легированный феррит;
- эвтектоидные;
- заэвтектоидные, содержащие в структуре эвтектоид и избыточные вторичные карбиды типа  $M_3C$ , выделившиеся из аустенита при охлаждении. *Ледебуритные (карбидные)* стали имеют в литом состоянии в структуре эвтектику ледебуритного типа, в которой находятся крупные частицы карбидов (до 35 %).

Наглядное представление о смещении точек  $S$  и  $E$  диаграммы  $Fe-Fe_3C$  в зависимости от количества хрома и углерода дает рис. 1.2.26.

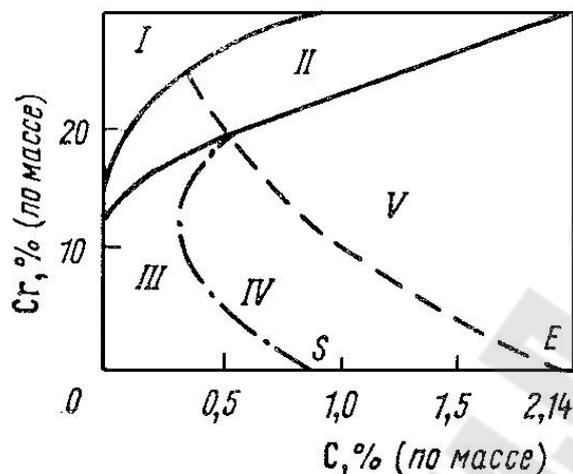


Рис. 1.2.26. Структурные классы сталей в системе  $Fe-Cr-C$   
 I – ферритная; II – полуферритная; III – доэвтектоидная;  
 IV – заэвтектоидная; V – ледебуритная стали

Из рис. 1.2.26 видно, что при введении 10...11 % хрома эвтектоидные превращения в стали происходят при содержании углерода в аустените около 0,4 %. При малом содержании углерода и высоком содержании легирующих элементов (Cr, W, Al, V, Si, Al) можно получить *ферритные* стали со структурой легированного феррита. При введении большого количества никеля и марганца расширяется область устойчивого состояния аустенита и возможно получение сталей *аустенитного* класса, со структурой легированного аустенита.

#### Вопросы для самопроверки

1. Что такое элементарная кристаллическая ячейка и чем она характеризуется?
2. Что такое полиморфизм?
3. Виды дефектов кристаллической решетки.
4. Каковы термодинамические условия фазовых превращений?
5. Каковы основные параметры процесса кристаллизации?
6. Какова связь между величиной зерна, скоростью зарождения, скоростью роста кристаллов и степенью переохлаждения?
7. Строение слитка.
8. В чем различие между пластической и упругой деформациями?

9. Как влияют дислокации на прочность металла?
10. В чем сущность наклепа?
11. В чем причина различия теоретической и практической прочности?
12. Какие характеристики механических свойств определяют при испытании на растяжение?
13. Что такое твердость и методы ее определения?
14. Какие необходимо соблюдать условия при измерении твердости по Бринеллю?
15. Каковы особенности измерения твердости по Роквеллу?
16. Измерение твердости по Виккерсу.
17. Что такое ударная вязкость? Методы ее определения.
18. Что такое порог хладноломкости и как он определяется?
19. Что такое предел выносливости? Методы его определения.
20. Что такое конструкционная прочность.
21. Что такое компонент, фаза, система, число степеней свободы?
22. Что такое твердые растворы, химические соединения, электронные соединения, фазы Лавеса?
23. Как выглядит кривая охлаждения двухкомпонентного сплава на участке кристаллизации твердой фазы из жидкости в двухфазной области?
24. Что такое диаграмма состояния и принцип ее построения?
25. Диаграмма состояния для сплавов с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии.
26. Диаграмма состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.
27. Диаграмма состояния сплавов с эвтектическим превращением.
28. Диаграмма состояния сплавов с перитектическим превращением.
29. Диаграмма состояния сплавов с эвтектоидным превращением.
30. Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых образуют химические соединения.
31. Что такое феррит, аустенит, цементит, перлит, ледебурит?
32. Охарактеризуйте перитектическое, эвтектическое и эвтектоидное превращения в соответствии с диаграммой Fe-Fe<sub>3</sub>C.
33. Какова причина образования вторичного цементита?
34. Как влияет количество углерода и сопутствующих примесей на свойства сталей?
35. Как влияют легирующие элементы на положение линий A<sub>1</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>?

36. Какие легирующие элементы являются карбидообразующими? Какого типа карбиды они образуют?

37. Как влияют легирующие элементы на свойства феррита и аустенита?

38. Какова структура эвтектоидных, доэвтектоидных и заэвтектоидных сталей?

39. На какие структурные классы подразделяются легированные стали и какова их структура?

## **Раздел 2. ОСНОВЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

### ***Тема 2.1. Структурные превращения в сталях при нагреве и охлаждении***

Под *термической обработкой* понимается совокупность операций, включающих нагрев до определенных температур, выдержку и охлаждение деталей с целью получения заданной структуры и свойств.

Теоретические основы термической обработки были заложены во второй половине XIX века русским металлургом Д. Н. Черновым. Дальнейшее развитие вопросы термообработки получили в трудах русских ученых А. А. Байкова, А. А. Бочвара, Г. В. Курдюмова, Л. П. Гуляева, Ю. М. Лахтина и ряда зарубежных ученых.

Термическая обработка в промышленности используется как промежуточная технологическая операция для улучшения обрабатываемости материалов давлением, резанием и др., так и как заключительная операция технологического процесса, обеспечивающая заданный уровень физико-механических свойств.

Различают три вида термической обработки:

- собственно термическую (СТО);
- химико-термическую (ХТО);
- термомеханическую (ТМО).

При *собственно термической обработке* металлы подвергаются только термическому воздействию, при котором изменяется его структура и физико-механические свойства без изменения химического состава. К основным видам СТО относятся: отжиг, нормализация, закалка и отпуск.

*Химико-термическая обработка* заключается в диффузионном насыщении поверхности металла элементами, повышающими твердость, износостойкость, коррозионную устойчивость и т. д. Эти процес-

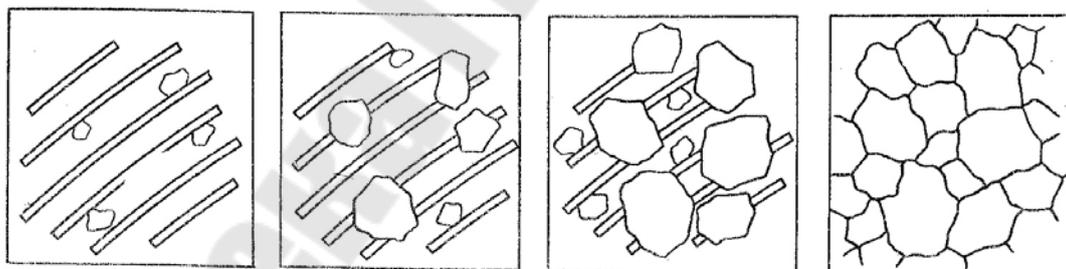
сы протекают в специальных химических средах, требуют повышенных температур и длительных выдержек, приводят к изменению химического состава и свойств поверхностных слоев металла. Наиболее используемые в промышленности ХТО: цементация, азотирование, нитроцементация, борирование, диффузионная металлизация и др.

*Термомеханическая обработка* заключается в сочетании пластического деформирования металла с термическим воздействием.

### ***Структурные превращения в сталях при нагреве***

Рассмотрим превращения, происходящие при нагреве в углеродистых сталях с исходной равновесной структурой.

При нагреве сталей до температуры эвтектоидных превращений ( $A_{c1}$ ) никаких фазовых превращений не происходит и перлит сохраняет свое пластинчатое строение. При достижении температуры  $A_{c1}$ , в сталях начинается превращение перлита в аустенит, кристаллы которого зарождаются на межфазных поверхностях раздела между ферритом и цементитом (рис. 2.1.1). Превращение состоит из двух одновременно протекающих процессов: полиморфного  $\alpha$ -Fe  $\rightarrow$   $\gamma$ -Fe перехода и растворения цементита в  $\gamma$ -Fe. Растворение цементита происходит значительно медленнее, чем полиморфное превращение, поэтому необходима выдержка при этой температуре для устранения неоднородности аустенита по содержанию углерода – его гомогенизации.



*Рис. 2.1.1.* Схема зарождения и роста кристаллов при температуре  $A_{c1}$

Этот процесс является диффузионным и подчиняется основным законам кристаллизации. Так как феррит содержит 0,02 % С, цементит – 6,67 % С, а в аустените в точке  $S$  должно содержаться 0,8 % С, то для выравнивания состава необходимо определенное время. Для эвтектоидных сталей при температуре выше  $A_{c1}$  процесс перекристаллизации заканчивается и при дальнейшем нагреве воз-

возможен рост аустенитного зерна вследствие собирательной рекристаллизации.

При нагреве доэвтектоидной стали выше точки  $A_{c1}$  после превращения перлита в аустенит образуется двухфазная структура, состоящая из аустенита и феррита (А + Ф). По мере увеличения температуры в интервале температур  $A_{c1} \dots A_{c3}$  феррит постепенно растворяется в аустените, содержание углерода в аустените снижается по кривой  $GS$ . При температуре  $A_{c3}$  феррит исчезает полностью, а концентрация углерода в аустените соответствует его концентрации в стали.

Аналогичная картина наблюдается и в заэвтектоидных сталях. При нагреве выше линии  $A_{c1}$  и до температуры  $A_{ct}$  система будет двухфазной, состоящей из аустенита и цементита вторичного. По мере роста температуры цементит вторичный растворяется в аустените и при нагреве выше линии  $SE$  ( $A_{ct}$ ) система становится однофазной, состоящей из аустенита.

Ввиду большой протяженности границ раздела феррит–цементит в перлитных зернах образуется большое количество центров зарождения аустенита и при температурах ненамного превышающих  $A_{c1}$  образуется мелкозернистая структура. Однако при дальнейшем увеличении температуры или увеличении длительности выдержки при данной температуре происходит избирательная рекристаллизация и рост зерна аустенита, что вызвано стремлением системы к уменьшению свободной энергии вследствие снижения общей поверхности зерен. После медленного охлаждения эта величина зерна сохраняется.

По склонности к росту зерна различают стали наследственно мелкозернистые и наследственно крупнозернистые. В *наследственно мелкозернистых сталях* при нагреве до 1000–1050 °С зерно увеличивается незначительно, но при более высоких температурах происходит быстрый рост зерна. В *наследственно крупнозернистых* – сильный рост зерна наблюдается даже при незначительном превышении температуры  $A_{c1}$ . Эти свойства определяются составом стали и условиями охлаждения.

К наследственно мелкозернистым относятся стали, содержащие легирующие элементы, образующие труднорастворимые карбиды (Ti, Nb, V, W, Mo) или раскисленные алюминием. Марганец и фосфор способствуют росту аустенитного зерна.

Наследственно мелкозернистые стали имеют больший интервал закалочных температур и допускают более высокие температуры обработки методами пластического деформирования.

Величина зерна определяется в соответствии с ГОСТ 5939–82 путем сравнения микроструктуры стали при увеличении в 100 раз с эталонными шкалами и оценивается в баллах. Балл зерна прямо пропорционален числу зерен, приходящихся на  $1 \text{ мм}^2$  микрошлифа, и обратно пропорционален среднему диаметру зерна. Стали с зерном от первого до пятого балла относятся к крупнозернистым, от 6 до 15 – к мелкозернистым.

Величина зерна не оказывает большого влияния на предел прочности при разрыве и твердость, но с увеличением размеров зерна снижается ударная вязкость и работа распространения трещин. Чем крупнее зерно, тем более склонна сталь к закалочным трещинам и деформациям. Все это следует учитывать при выборе режимов термической обработки.

### ***Структурные превращения в стали при охлаждении***

При изучении диаграммы состояния железо–цементит мы рассмотрели фазовые превращения аустенита при температурах ниже линий  $A_{r3}$ ,  $A_{r1}$ ,  $A_{ст}$  при медленном естественном охлаждении. В случае увеличения степени переохлаждения механизм и кинетика фазовых превращений изменяются.

Для описания кинетики превращения переохлажденного аустенита используют экспериментально построенные диаграммы время–температура – степень изотермического превращения аустенита (рис. 2.1.2). Кривая 1 характеризует начало распада аустенита, кривая 2 – окончание распада. Линии  $M_n$  и  $M_k$  соответственно температуры начала и конца мартенситных превращений.

Область инкубационного периода, расположенная левее кривой начала распада аустенита, с увеличением степени переохлаждения сначала резко уменьшается до минимума, а затем опять увеличивается. В зоне наименьшей устойчивости аустенита скорость превращения очень велика, а сам период составляет для углеродистых сталей  $1 \dots 1,5$  с. Увеличение инкубационного периода при более низких температурах вызвано снижением скорости образования и роста новых фаз вследствие замедления процесса диффузии.

В зависимости от степени переохлаждения аустенита различают три температурные области превращения: перлитную, мартенситную и промежуточную (бейнитную). Свойства и строение продуктов превращения аустенита зависят от температуры, при которой происходит распад.

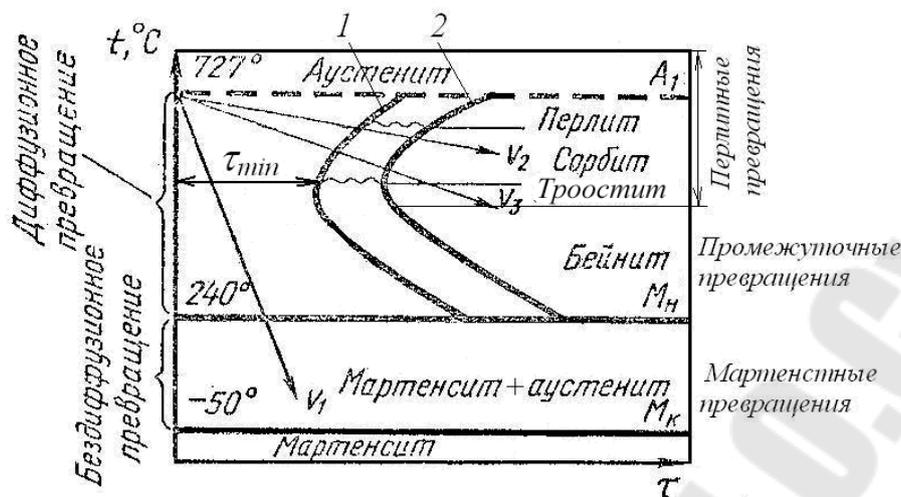


Рис. 2.1.2. Диаграмма изотермического превращения аустенита эвтектоидной стали

Распад аустенита на феррито-цементитную смесь начинается с образования по границам зерен более богатого углеродом цемента. Соседние с образовавшимся цементитом области обедняются углеродом и испытывают полиморфное превращение  $\gamma \rightarrow \alpha$ , образуя феррит. Рост пластинок феррита приводит к обогащению соседних областей углеродом, что приводит к зарождению новых пластинок цементита и т.д. Происходит рост феррито-цементитных колоний.

В области высоких температур, т.е. при малых степенях переохлаждения, получается достаточно грубая механическая смесь феррита и цементита, называемая перлитом, с твердостью 1800...2500 НВ. Перлит имеет пластинчатое строение с межпластинчатым расстоянием  $\delta = 0,6 \dots 1$  мкм (рис. 2.1.3).

При больших степенях переохлаждения в результате образования большого количества зародышей дисперсность структуры возрастает и твердость увеличивается. Этот вид структуры называется сорбитом, твердость которого 2500...3500 НВ и  $\delta = 0,25 \dots 0,3$  мкм. При еще большем переохлаждении образуется троостит – еще более мелкая структура, у которой межпластинчатое расстояние составляет 0,1...0,15 мкм и твердость 3500...4500 НВ.

Пластинчатые структуры эвтектоидного типа часто определяют как грубо-, средне-, тонкодисперсный перлит. Все они образуются при диффузионном распаде переохлажденного аустенита. Однако в отличие от эвтектоида (перлита) сорбит и троостит не являются равновесными структурами в сталях, не соответствуют эвтектоидному составу и называются квазиэвтектоидами.

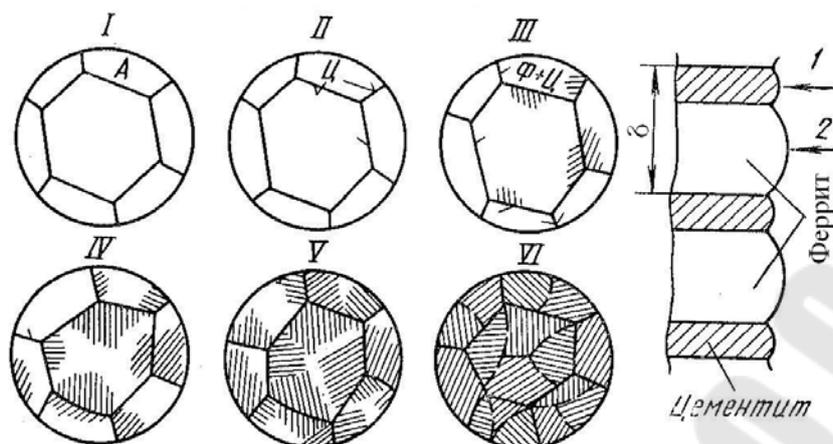


Рис. 2.1.3. Схема возникновения и роста перлитного зерна: I – аустенит; II – образование зародыша цементита на границе зерна аустенита; III – образование пластин цементита и феррита; IV–VI – рост и образование новых пластин цементита и феррита (перлита)

При изотермическом превращении аустенита в доэвтектоидных и заэвтектоидных сталях характерно выделение избыточных фаз в интервалах между линией  $A_{r1}$  и линиями  $A_{r3}$  и  $A_{ст}$ . В доэвтектоидных сталях выделяется феррит, а в заэвтектоидных – вторичный цементит. На диаграмме изотермического распада появляются дополнительные кривые (рис. 2.1.4).

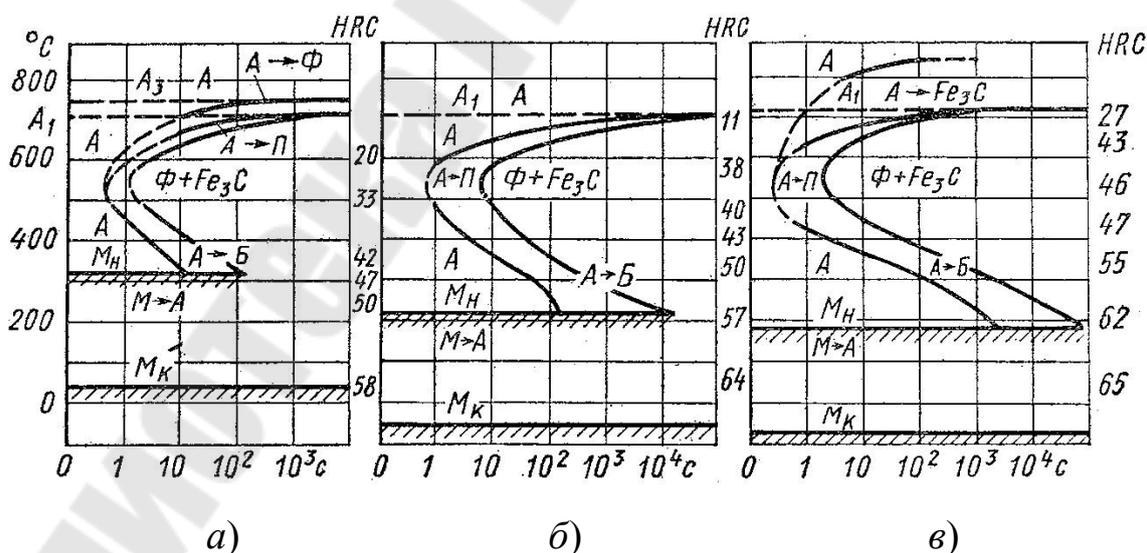


Рис. 2.1.4. Диаграммы изотермического превращения для доэвтектоидной (а), эвтектоидной с 0,8 % С (б) и заэвтектоидной стали, содержащей 1,29 % С. HRC – твердость продуктов распада аустенита

При переохлаждении равному или ниже точки мартенситных превращений  $M_H$  диффузионные процессы полностью подавляются и образование ферритно-цементитной структуры становится невозможным. В этом случае образуется структура, представляющая собой перенасыщенный твердый раствор внедрения углерода в  $\alpha$ -Fe, называемый *мартенситом* с твердостью до 8000 НВ. В отличие от перлитных превращений мартенситные превращения в изотермических условиях не происходят и при прекращении понижения температуры останавливаются. Количество образовавшегося мартенсита определяется по мартенситной кривой. При обычных условиях в  $\alpha$ -Fe растворяется до 0,006 % С, а в мартенсите его столько, сколько было в аустените. Положение точек начала и конца мартенситных превращений не зависит от скорости охлаждения, а обусловлено химическим составом стали. Чем больше в аустените углерода, тем ниже температуры  $M_H$  и  $M_K$  (рис. 2.1.5). Вследствие перенасыщенности углеродом решетка мартенсита сильно искажена и вместо кубической она приобретает тетрагональную форму. Пластины мартенсита растут до границы аустенитного зерна, либо до имеющегося на пути дефекта. На шлифе мартенсит имеет игольчатую форму. Размеры иголок зависят от размера аустенитного зерна.

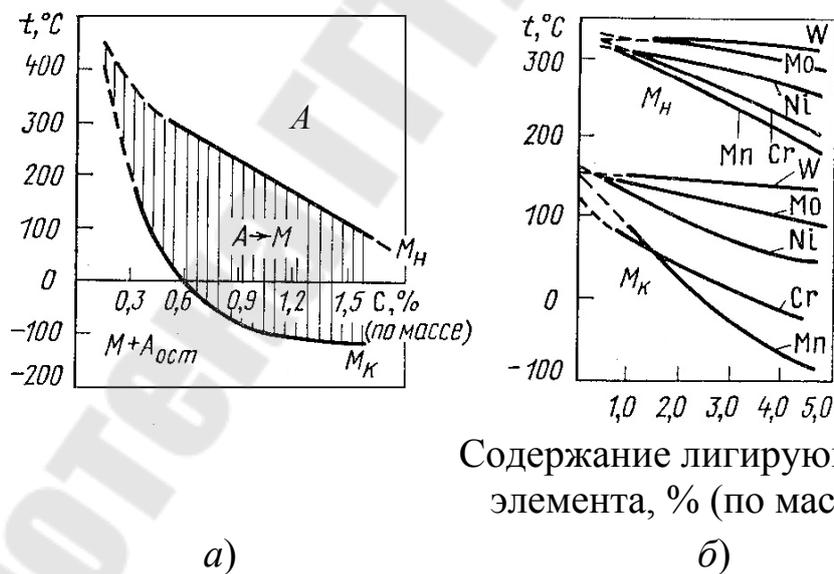


Рис. 2.1.5. Влияние содержания углерода (а) и легирующих компонентов (б) на температуру мартенситных точек  $M_H$  и  $M_K$

Все легирующие элементы, за исключением кобальта и алюминия, понижают точки начала и конца мартенситных превращений. В

зависимости от температуры  $M_k$  для многих сталей при охлаждении до комнатной температуры эти превращения до конца не происходят и остается в системе еще остаточный аустенит. Мартенсит имеет больший удельный объем по сравнению с другими структурными составляющими, что является одной из основных причин возникновения при закалке высоких внутренних напряжений, вызывающих деформацию изделий и даже появление трещин. В зависимости от содержания углерода удельный объем аустенита составляет  $0,122...0,125 \text{ см}^3/\text{г}$ , а мартенсита –  $0,127...0,131 \text{ см}^3/\text{г}$ . С увеличением удельного объема и скорости охлаждения увеличивается уровень внутренних напряжений, что приводит к увеличению плотности дислокаций, а соответственно, увеличению прочности и снижению пластичности.

В области температур между перлитными и мартенситными превращениями происходят *бейнитные* превращения. *Бейнит* представляет собой структуру, состоящую из твердого раствора углерода в  $\alpha\text{-Fe}$ , частично претерпевшего мартенситное превращение и несколько перенасыщенного углеродом, и частиц карбидов. Твердость верхнего бейнита, образующегося для углеродистых сталей в области температур  $500...350 \text{ }^\circ\text{C}$ , составляет  $4500...5000 \text{ НВ}$ , нижнего, образующегося при температурах ниже  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , до  $6000 \text{ НВ}$ .

Для легированных сталей, в состав которых входят карбидообразующие элементы или кремний, на диаграмме изотермического распада наблюдается два участка минимальной устойчивости аустенита: в области перлитных и области бейнитных превращений (рис. 2.1.6). Все легирующие элементы (за исключением кобальта) увеличивают устойчивость переохлажденного аустенита в области перлитных и бейнитных превращений, сдвигая кривые начала и конца превращений в область более длительных временных интервалов. Замедление скорости распада аустенита при наличии карбидообразующих элементов в стали объясняется малой скоростью диффузии легирующих элементов в аустените, а также их замедляющим влиянием на скорость диффузии углерода. Особенно эффективно одновременное введение Cr и Ni, Cr и Mn и др.

При сверхвысоких скоростях охлаждения (более  $10^6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ ) образуются *аморфные* и *нанокристаллические* металлы и сплавы. Для образования *аморфных сплавов* на основе переходных металлов к ним добавляют так называемые аморфизаторы (C, P, B, N, S и др.). Состав этих сплавов должен соответствовать формуле  $\text{Me}_{80}\text{X}_{20}$ , где

Me – один или несколько переходных металлов, атомных процентов (ат. %); X – элемент аморфизатор, (ат. %), например,  $Fe_{80}P_{13}B_7$ ,  $Fe_{40}Ni_{40}S_{14}V_6$  и др. Сверхвысокие скорости охлаждения обеспечиваются катапультированием капли расплава на холодную пластину, центрифугированием капли или струи, распылением струи газом или жидкостью с высокой охлаждающей способностью и др. Аморфные сплавы более однородны по химическому составу и структуре, чем кристаллические, имеют меньшую плотность, на 20...40 % ниже модуль упругости, в 2...4 раза большее удельное электросопротивление.

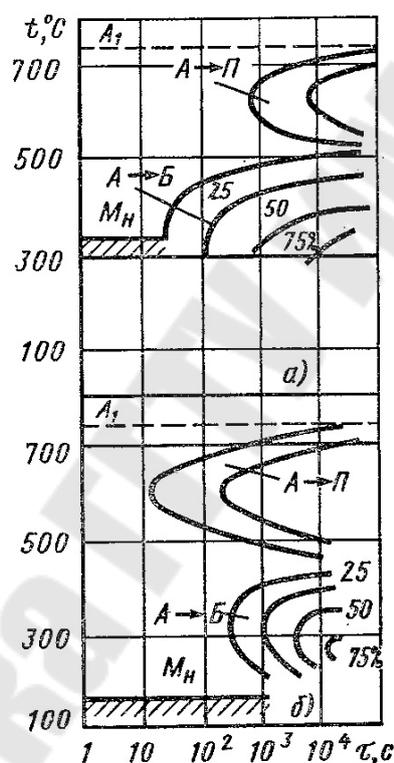


Рис. 2.1.6. Диаграммы изотермического распада переохлажденного аустенита в легированной стали (схемы). Цифры у кривых указывают степень превращения, %

К нанокристаллическим материалам относятся материалы с размерами зерен или частиц менее 100 нм. Свойства нанокристаллических материалов определяются размерами отдельных зерен, свойствами граничных слоев, а также взаимодействием основных составляющих компонентов. С уменьшением размера зерна увеличи-

вается доля граничного слоя, свойства которого значительно отличаются от объемных свойств материала.

Нанокристаллические материалы получают следующим образом:

- методами порошковой технологии при спекании частиц размером менее 100 нм;
- путем кристаллизации аморфных металлических сплавов в контролируемых условиях;
- путем рекристаллизационного отжига интенсивно деформированных сплавов.

Получаемые порошки по всем этим технологиям имеют неравновесную структуру. Нанокристаллические порошки имеют большую удельную поверхность от  $20 \text{ м}^2/\text{г}$  при диаметре частиц 100 нм до  $120 \text{ м}^2/\text{г}$  при диаметре 10 нм, что создает трудности при их переработке в компактный материал. Порошки легко окисляются, поэтому их окружают защитной пленкой, удаляемой при прессовании и спекании.

### **Тема 2.2. Закалка сталей. Отжиги I и II рода**

Основными видами термической обработки, изменяющей структуру и свойства сталей, являются: отжиг, нормализация, закалка и отпуск.

Отжиг сталей в зависимости от цели и режимов подразделяется на отжиг I и отжиг II рода.

*Отжиг I рода* производится с целью устранения в отливках, поковках, штамповках физической или химической неоднородности, созданной предшествующими технологическими операциями. Этот вид отжига может производиться с перекристаллизацией или без нее в зависимости от режимов и назначения.

*Отжиг II рода* с фазовой перекристаллизацией производится при нагреве выше точек  $A_{c1}$  или  $A_{c3}$  с целью измельчения зерна, устранения строчечности структуры, возникающей при горячей обработке давлением, повышения пластичности металла и др.

Различают следующие виды *отжига I рода*.

Гомогенизирующий (диффузионный), рекристаллизационный, для снятия остаточных напряжений.

*Гомогенизирующий отжиг* применяют для устранения дендритной и внутрикристаллитной ликвации для высоколегированных сталей, а также для цветных металлов и сплавов. При диффузионном отжиге отливки медленно нагревают до температуры, равной  $0,8 T_{пл}$ ,

с целью увеличения скорости диффузии, осуществляют длительную выдержку и охлаждают медленно вместе с печью. Нагрев печи и охлаждение обычно проводят со скоростью не более 100 °С/ч. Продолжительность процесса доходит до 100 ч.

*Рекристаллизационный отжиг* применяют для деталей, подвергшихся обработке методами холодного пластического деформирования (прокатка, штамповка, высадка и др.), с целью устранения наклепа и текстуры, возникающих при обработке. Детали подвергают медленному нагреву выше температуры рекристаллизации, но ниже температуры фазовых превращений, выдерживают 0,5...1,5 ч и медленно охлаждают вместе с печью. *Температура рекристаллизации*  $T_p$  зависит от состава сплава и связана с температурой его плавления  $T_{пл}$  соотношением  $T_p = \alpha T_{пл}$ , где  $\alpha$  – коэффициент, зависящий от природы сплава. Для углеродистых и низколегированных сталей  $\alpha = 0,4$ , для средне- и высоколегированных сталей  $\alpha = 0,6...0,8$ .

Процесс рекристаллизации начинается при температурах ниже  $T_p$  с аннигиляции (самоликвидации) противоположных по знаку дислокаций и определенной ориентации дислокаций. При температуре выше  $T_p$  происходит зарождение новых равноосных зерен на границах старых в местах наибольших искажений решеток при наклепе, так называемая *первичная рекристаллизация*. Затем наступает вторая стадия – *собирательная рекристаллизация*, выражающаяся в росте зерен за счет поглощения соседних, более мелких. Этот процесс энергетически выгоден, т. к. общая поверхность границ зерен уменьшается. Величина получаемого зерна зависит от температуры нагрева и степени предшествующей пластической деформации и в меньшей степени от длительности термического воздействия. Для сталей это температура составляет 680...700 °С (рис. 2.2.1). Рекристаллизационный отжиг приводит к увеличению пластичности и некоторому снижению прочности стали. Применяют его для низкоуглеродистых сталей, содержащих 0,08...0,20 % углерода, используемых для холодной обработки давлением.

*Отжиг для снятия остаточных напряжений* применяется для литых, сварных и обработанных путем резания деталей, в которых вследствие неравномерного охлаждения возникли внутренние напряжения. В частности, этому виду термической обработки подвергаются многие детали прецизионных станков (ходовые винты, высоконагруженные зубчатые колеса, червяки и др.). После основной обработки резанием отжиг сталей производят при температуре

570...600 °С в течение 2...3 ч. После окончательной механической обработки для снятия шлифовочных напряжений отжигу подвергаются детали при температуре 160...180 °С в течение 2...2,5 ч. Для снятия напряжений, возникающих при сварке, необходимо проводить отжиг при температуре 650...700 °С.

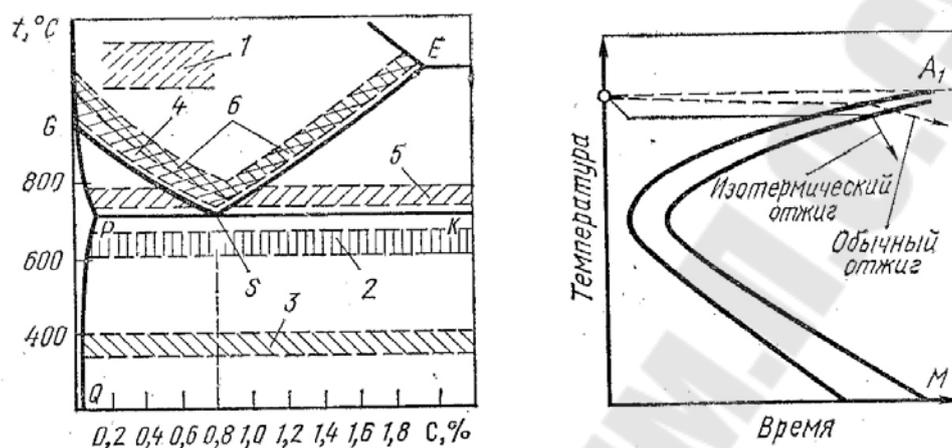


Рис. 2.2.1. Температура нагрева при отжиге и нормализации:

- отжиг I рода (1 – диффузионный отжиг;  
 2 – рекристаллизационный отжиг; 3 – отжиг для снятия напряжений). Отжиг II рода (4 – полный отжиг;  
 5 – неполный отжиг; 6 – нормализация)

### **Отжиг II рода** (с фазовой перекристаллизацией).

Данный вид отжига проводится с целью получения равновесной структуры металлов и сплавов, претерпевших при тепловых воздействиях фазовые превращения. Как и в предыдущих отжигах, осуществляется медленный нагрев деталей со скоростью  $\sim 100$  °С/ч до определенной температуры, выдержка при данной температуре и медленное охлаждение вместе с печью.

*Полный отжиг* заключается в нагреве деталей до температуры на 30...50 °С выше линии  $A_{c3}$ . Время выдержки в печи  $\tau_b$  в часах в зависимости от объема садки определяется по формуле

$$\tau_b = (0,5 \dots 1)Q,$$

где  $Q$  – масса садки в тоннах.

Обычно при полном отжиге загрузка металла в печь производится при температуре 450...500 °С. Полному отжигу подвергают сортовой прокат, поковки и фасонные отливки из доэвтектоидных

сталей. При отжиге происходит измельчение структуры, но все равно остается феррито-перлитная структура.

*Изотермический отжиг* заключается в нагреве сталей на 30...50 °С выше линии  $A_{c3}$ , выдержке и быстром охлаждении несколько ниже линии  $A_{r1}$  (обычно ~650 °С) и изотермической выдержке при этой температуре до полного распада аустенита и далее охлаждении на воздухе. Этот вид отжига используется для деталей небольших размеров, улучшает обрабатываемость резанием, способствует уменьшению деформаций при последующих термической или химико-термической обработках.

*Неполный отжиг* производится путем нагрева сталей выше линии  $A_{c1}$ , выдержке и медленном охлаждении вместе с печью. При этом происходит полная перекристаллизация для эвтектоидных и заэвтектоидных сталей, а для доэвтектоидных лишь частичная, с образованием зернистого перлита, т. е. происходит сфероидизация цементита.

Перекристаллизационный (полный) отжиг проводят для конструкционных сталей, содержащих до 0,7 % С, с целью снижения твердости, повышения пластичности и получения однородной мелкозернистой структуры, а также снятия при этом остаточных напряжений после предыдущих обработок (литье, давление). Высоколегированные стали подвергают изотермическому отжигу.

Инструментальные стали для режущего инструмента и штампов холодного деформирования являются высокоуглеродистыми, содержащими от 0,7 до 2,0 % углерода. Они обладают высокой твердостью, что затрудняет их обработку резанием. Для снижения твердости и улучшения обрабатываемости их подвергают сфероидизирующему отжигу. Для эвтектоидных сталей нагрев осуществляют до температуры 750...770 °С, производят выдержку для стабилизации температуры по сечению и осуществляют изотермическую выдержку при температуре 650...680 °С. Заэвтектоидные стали необходимо нагревать выше температуры  $A_{cT}$  для устранения цементитной сетки из вторичного цементита с последующим охлаждением на воздухе (т. е. подвергают нормализационному отжигу). Затем производят вторичный нагрев для сфероидизации цементита, как и для эвтектоидных сталей.

*Нормализационный отжиг* (нормализация) производится путем нагрева деталей из доэвтектоидных сталей выше линии  $A_{c3}$ , а заэвтектоидных сталей выше  $A_{cT}$  на 30...50 °С, выдержки до их полного прогрева и последующего охлаждения на воздухе. Вследствие большого переохлаждения происходит измельчение структуры, на

10...15 % повышается прочность материала. Широко используется нормализация для среднеуглеродистых сталей вместо закалки и отпуска, т. к. меньше вероятность трещинообразования в процессе термообработки.

Легированные конструкционные стали с повышенной устойчивостью переохлажденного аустенита после нормализации приобретают высокую твердость, что ухудшает их обрабатываемость резанием. Для улучшения обрабатываемости их подвергают высокотемпературному отпуску.

### Закалка

Под *закалкой* понимается термическая обработка, заключающаяся в нагреве доэвтектоидных углеродистых сталей на 30...50 °С выше линии  $A_{c3}$ , а эвтектоидных и заэвтектоидных сталей выше линии  $A_{c1}$ , выдержке при этой температуре и последующем охлаждении со скоростью выше критической (рис. 2.2.2).

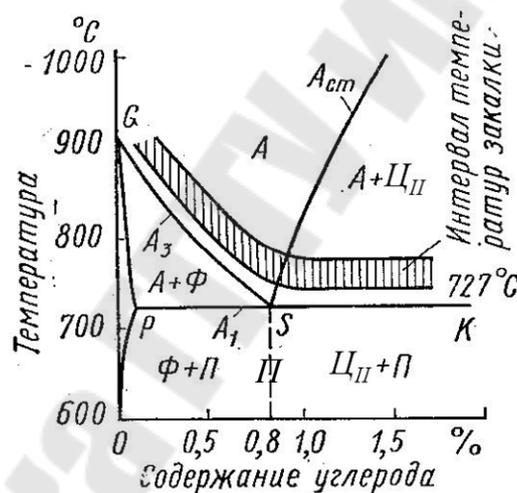


Рис. 2.2.2. Диаграмма состояния Fe–Fe<sub>3</sub>C с нанесенным температурами закалки доэвтектоидной и заэвтектоидной стали

*Критической скоростью* закалки называется минимальная скорость охлаждения, при которой весь аустенит переохлаждается до линии мартенситных превращений, не претерпевая распада. Критическая скорость закалки  $V_{кр}$  зависит от устойчивости аустенита, определяемой химическим составом стали. Чем выше устойчивость аустенита, тем ниже критическая скорость закалки. Углеродистые стали имеют высокую критическую скорость закалки 800...200 °С/с.

С увеличением количества углерода  $V_{кр}$  уменьшается и для эвтектоидной стали составляет  $\sim 200$  °C/с.

Для легированных сталей нагрев осуществляют до более высоких температур на  $150 \dots 250$  °C выше соответствующих линий, а высоколегированных инструментальных сталей (до  $1200 \dots 1300$  °C), с целью растворения специальных карбидов легирующих элементов, присутствующих в сталях. Большинство легирующих элементов повышают устойчивость аустенита и соответственно снижают критическую скорость закалки. Так, введение 1 % Cr в сталь, содержащую 1 % C, снижает  $V_{кр}$  в 2 раза. Для некоторых легированных сталей  $V_{кр}$  может достигать  $20 \dots 30$  °C/с.

Ориентировочно критическую скорость закалки можно определить по формуле

$$V_{кр} = \frac{A_1 - T_{мин}}{1,5\tau_{мин}} \text{ (°C/с)},$$

где  $A_1$  – температура эвтектоидных превращений;  $T_{мин}$  – температура минимальной устойчивости аустенита;  $\tau_{мин}$  – время минимальной устойчивости аустенита в области перлитных превращений.

*Продолжительность нагрева* выбирается таким образом, чтобы обеспечить полный прогрев деталей и завершение фазовых превращений, но не допустить роста зерна аустенита в соответствии с формулой

$$\tau_{общ} = \tau_{с.п} + \tau_{и.в},$$

где  $\tau_{с.п}$  – время сквозного прогрева;  $\tau_{и.в}$  – время изотермической выдержки.

Время сквозного прогрева выбирается исходя из нагревающей среды и геометрических размеров деталей. Обычно пользуются опытными данными. При нагреве в электропечах для деталей круглого сечения  $\tau_{с.п}$  принимается  $40 \dots 50$  с/мм толщины детали, а для прямоугольного сечения – 1 мин/мм. Время изотермической выдержки назначается в пределах  $15 \dots 25$  % от  $\tau_{с.п}$ .

В качестве *охлаждающих жидкостей* используют кипящие жидкости: воду, водные растворы солей и щелочей, масла, аквапласты и др. Эти жидкости значительно отличаются по охлаждающей способности. Если охлаждающую способность воды при температуре  $20$  °C принять за 1, то охлаждающая способность масла составляет  $\sim 0,17$ , а воздуха –  $0,03$ . Наиболее высокая скорость охлаждения желательна в

диапазоне температур от линии  $A_1$  до зоны минимальной устойчивости аустенита для предотвращения распада переохлажденного аустенита в области перлитных превращений. В то же время в области мартенситных превращений желательно иметь замедленное охлаждение с целью снижения возникающих при этом внутренних напряжений и предотвращения образования закалочных трещин.

Вода и водные растворы, содержащие соли, щелочи и другие добавки, используются в основном при закалке углеродистых и низколегированных сталей.

Масло обеспечивает небольшую скорость охлаждения в области мартенситных превращений и применяется при закалке легированных сталей с высокой устойчивостью аустенита. К недостаткам использования масла в качестве охлаждающей среды относится повышенная воспламеняемость (165...300 °С), низкая охлаждающая способность в области перлитных превращений и высокая стоимость.

В последнее время применяют водные растворы моющих средств с поверхностно-активными веществами и жидким стеклом, аквапласты, содержащие полимерные добавки и ингибиторы коррозии, и другие среды.

При погружении раскаленного металла в охлаждающую среду можно выделить *три стадии охлаждения*: образование пленки перегретого пара (паровой рубашки), разрыв паровой рубашки (пузырьковое кипение), при температуре ниже температуры кипения происходит конвективный теплообмен. Для улучшения теплоотвода необходимо разрушать паровую рубашку и подводить свежую охлаждающую жидкость путем ее перемешивания.

Под *закаливаемостью* стали понимается способность ее повышать твердость в результате закалки и определяется она в основном содержанием углерода в стали. Чем больше в стали углерода, тем выше будет твердость после закалки.

Под *прокаливаемостью* понимается глубина слоя с мартенситной или троосто-мартенситной структурой и высокой твердостью. Прокаливаемость определяется критической скоростью охлаждения. Если в сердцевине детали скорость охлаждения равна или выше  $V_{кр}$ , то прокаливаемость сквозная. При меньшей скорости охлаждения происходит прокаливаемость на определенную глубину.

Большинство легирующих элементов замедляют превращения в перлитной области, смещают линии изотермических превращений

вправо, увеличивая прокаливаемость сталей. В то же время могут ускорять бейнитные превращения. Наиболее сильно увеличивают прокаливаемость Ni, Mo, Cr, Mn. Положительное влияние на прокаливаемость оказывают добавки бора в стали, даже при небольших количествах (0,001...0,005 %).

Легирующие элементы оказывают влияние на температуры начала и окончания мартенситных превращений. Алюминий и кобальт повышают  $M_n$ , уменьшая количество остаточного аустенита после превращений. Марганец, хром, никель, молибден понижают  $M_n$ , а кремний – практически не влияет.

За глубину закаленного слоя условно принято расстояние от поверхности детали до полумартенситной зоны (50 % мартенсита и 50 % троостита). Диаметр заготовки, в центре которой будет полумартенситная структура, называется *критическим диаметром* и обозначается он  $D_{50}$ . Максимальные механические свойства получаются обычно в сталях при 95 % мартенсита в структуре. Критический диаметр при 95 % мартенсите обозначается  $D_{95}$ , и он равен  $0,75 D_{50}$ . Прокаливаемость до 99,9 мартенсита наблюдается на глубине, равной  $0,5 D_{50}$ .

#### *Способы закалки*

В зависимости от состава стали, геометрических размеров, формы деталей и требуемых механических свойств применяют различные способы закалки, основные из которых рассмотрены ниже (рис. 2.2.3).

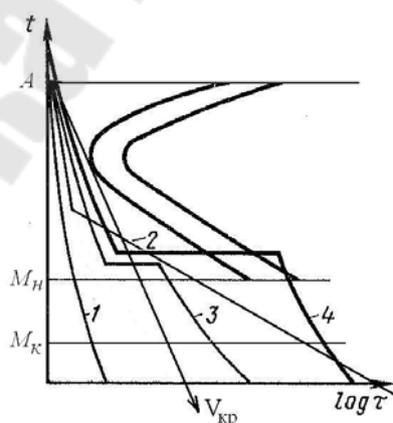


Рис. 2.2.3. Схемы режимов охлаждения при закалке сталей:

- 1 – непрерывное охлаждение; 2 – закалка в двух средах;  
3 – ступенчатая закалка; 4 – изотермическая закалка

Закалка в *одном охладителе* называется *непрерывной*. Применяется для деталей несложной геометрической формы из углеродистых и легированных сталей.

Закалка в *двух средах* или *прерывистая* применяется для снижения внутренних напряжений в области мартенситных превращений, предотвращения коробления деталей и образования закалочных трещин. При этом виде закалки деталь резко охлаждается до температур несколько выше линии начала мартенситных превращений, а затем ее быстро переносят в менее интенсивный охладитель (вода-масло).

Закалка с *самоотпуском* применяется для обработки ударного инструмента (зубила, молотка, других слесарных и кузнечных инструментов). При этом виде закалки в охлаждающую среду погружают часть детали или охлаждение в закалочной среде прерывают при определенной температуре и затем охлаждают на воздухе. Так как сердцевина детали охлаждается более медленно, происходит отпуск поверхности.

*Ступенчатая закалка* проводится для деталей типа осей, валков диаметром не более 10 мм. При этом виде закалки охлаждение производят до температуры несколько выше линии начала мартенситных превращений, выдерживают в горячем масле или солевой ванне в течение времени, не превышающем времени устойчивого состояния аустенита при данной температуре, и затем охлаждают на воздухе. При охлаждении на воздухе можно осуществлять правку детали, если ее повело.

*Изотермическая закалка* выполняется подобно ступенчатой, но с более длительной выдержкой (обычно в расплавах солей) до частичного или полного распада аустенита, с целью получения бейнитной или бейнитно-мартенситной структуры. При этом виде закалки несколько снижается твердость, но увеличивается пластичность сталей. Зачастую подвергаются этой закалке инструментальные стали 6ХС, 9ХС, ХВГ и др.

*Поверхностная закалка* используется для придания высокой твердости поверхности детали при сохранении вязкой сердцевины, что позволяет сочетать высокую износостойкость с высокой динамической прочностью. Поверхностную закалку производят с использованием нагрева детали токами высокой частоты (ТВЧ) или газовым пламенем (реже). Различают следующие способы закалки с индукционным нагревом: 1) одновременный нагрев и охлаждение

всей закаливаемой поверхности (для мелких деталей); 2) непрерывно-последовательный нагрев и охлаждение (для длинных валов, осей); 3) последовательный нагрев и охлаждение отдельных участков (шейки коленчатых валов, кулачки распределительных валов и др.). При нагреве ТВЧ разогрев детали происходит вследствие теплового воздействия тока, индуцируемого в изделии, помещенном в переменное магнитное поле. Теплота (90 %) выделяется в слое толщиной

$$x = 5000 \sqrt{\frac{\rho}{\mu f}},$$

где  $f$  – частота Гц;  $\mu$  – магнитная проницаемость;  $\rho$  – электрическое сопротивление нагреваемого металла.

Скорость нагрева ТВЧ составляет 30...300 °С/с, время нагрева составляет 2...50 с в зависимости от химического состава стали и толщины закаливаемого слоя. При таких высоких скоростях нагрева эвтектоидные превращения происходят в области более высоких температур, поэтому и закалку проводят тоже с более высоких температур. В связи с большой скоростью нагрева и его кратковременностью практически роста зерна аустенита не наблюдается. Закалка ТВЧ обычно производится на глубину не более 4 мм, подвергаются ей среднеуглеродистые стали с содержанием 0,4...0,5 % С, реже легированные, т. к. у них больше глубина прокаливаемости. После закалки проводят низкий отпуск при 200 °С или даже самоотпуск. После отпуска твердость поверхности стали составляет 45...55 HRC, а в сердцевине 25...30 HRC.

Высокочастотной закалке подвергаются шейки коленчатых и кулачковых валов, гильзы цилиндров, поршневые пальцы, детали гусениц, пальцы рессор и др.

Толщина упрочняемого слоя при нагреве ТВЧ выбирается исходя из условий работы детали. Для поверхностей, испытывающих фрикционное взаимодействие, работающих на износ, обычно закалку производят на глубину 1,5...3,0 мм. Если детали испытывают высокие контактные нагрузки, глубину слоя увеличивают до 4...5 мм, а если крупногабаритные детали, то и более. Для зубчатых колес толщина слоя назначается 0,2...0,28 от модуля.

При поверхностной закалке с индукционным нагревом твердость стали на 3...5 единиц HRC выше, чем при нагреве в печи, что объясняется более высокой скоростью охлаждения и более мелким

зерном аустенита (14...15 балл), образующимся при высоких скоростях нагрева и малом времени выдержки. Образующиеся в поверхностном слое при закалке напряжения сжатия повышают предел выносливости стали и ее износостойкость. Перед поверхностной закалкой целесообразно детали подвергнуть улучшению или нормализации для повышения прочности сердцевины.

Газопламенный нагрев используется для крупных изделий (прокатные валки и др.). Преимущество закалки ТВЧ заключается в высокой производительности, минимальном короблении, отсутствии окалины и обезуглероживания поверхности детали, в возможности регулирования механических свойств по глубине.

Поверхностная закалка может производиться с нагревом под действием лазерного излучения, при котором поверхность разогревается до высоких температур за короткий промежуток времени ( $10^3 \dots 10^{-7}$  с). При лазерной обработке повышается предел выносливости при изгибе, предел контактной выносливости, износостойкость.

Для сталей, у которых температура конца мартенситных превращений  $M_k$  расположена ниже  $0^\circ\text{C}$ , для превращения остаточного аустенита в мартенсит применяется *обработка холодом*. Сразу же после обработки холодом необходимо выполнить отпуск, чтобы снять возникшие остаточные напряжения.

Закаленные стали всегда находятся в структурно-напряженном состоянии, поэтому всегда после закалки детали необходимо подвергнуть отпуску.

### ***Отпуск закаленных сталей***

*Отпуском* называется термическая обработка, заключающаяся в нагреве закаленных сталей до температур ниже точки  $A_1$ , выдержке и охлаждении на воздухе (иногда и в воде). После закалки в большинстве случаев стали имеют структуру мартенсита и остаточного аустенита, являющихся метастабильными фазами.

При отпуске происходит распад мартенсита и аустенита с образованием карбидов, уменьшаются несовершенства кристаллического строения  $\alpha$  – твердого раствора и снижаются остаточные напряжения, возникшие при закалке.

Распад этих фаз идет по диффузионному механизму, скорость процессов и степень превращений которых зависит от температуры и длительности выдержки. Различают четыре превращения при отпуске.

*Первое превращение* для углеродистых сталей протекает при температурах  $80 \dots 150^\circ\text{C}$ . При этом из мартенсита выделяется часть

углерода с образованием мелкодисперсных  $\epsilon$ -карбидов с химическим составом, близким к  $\text{Fe}_2\text{C}$ , которые когерентно связаны с решеткой мартенсита. В структуре отпущенного мартенсита наблюдаются участки, обедненные углеродом (вблизи  $\epsilon$  – карбидов) и участки с исходным содержанием углерода. Уменьшение количества углерода в мартенсите снижает его тетрагональность. Количество углерода в мартенсите после первого превращения зависит от исходного количества углерода в нем.

*Второе превращение* протекает в диапазоне  $150\dots350\text{ }^\circ\text{C}$ . При этих температурах ускоряются диффузионные процессы. Продолжается распад мартенсита, который распространяется на весь объем, соответственно снижается количество углерода в мартенсите до величины  $0,2\%$  и неоднородность его распределения. Происходит распад остаточного аустенита по механизму бейнитного превращения, при этом образуется смесь кристаллов низкоуглеродистого мартенсита и дисперсных карбидов. При температурах около  $250\text{ }^\circ\text{C}$  начинается превращение  $\epsilon$  – карбидов в цементит.

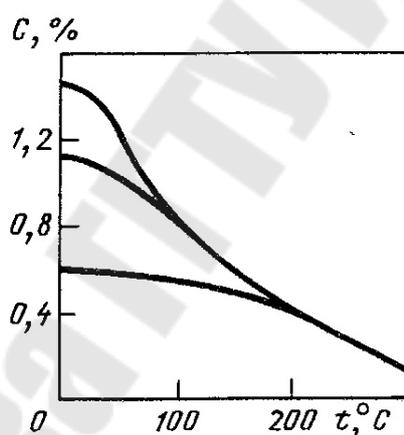


Рис. 2.2.4. Изменение содержания углерода в мартенсите при отпуске до  $300\text{ }^\circ\text{C}$

*Третье превращение* происходит при температурах  $350\dots450\text{ }^\circ\text{C}$ . Полностью завершается выделение углерода из мартенсита и карбидные превращения  $\epsilon - \text{Fe}_x\text{C} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$ . Изменяются размеры карбидных частиц и форма их приближается к сфероидальной. Образующаяся структура называется *трооститом отпуска*.

*Четвертое превращение* при отпуске происходит при температурах выше  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . В углеродистых сталях фазовых превращений уже не происходит, а протекает процесс коагуляции и сфероидизации карбидов. Происходит растворение более мелких и рост более крупных

карбидов. Образуется структура, называемая *сорбитом отпуска*. А после отпуска при температуре, близкой к  $A_1$ , образуется зернистый перлит.

Структуры троостита и сорбита отпуска имеют зернистое строение в отличие от пластинчатых структур, получаемых при распаде переохлажденного аустенита.

Многие легирующие элементы влияют на процессы карбидных превращений и скорость коагуляции карбидов при отпуске.

Хром, молибден, вольфрам и ванадий уменьшают скорость диффузии углерода из мартенсита. Процесс распада мартенсита сталей, легированных этими элементами, завершается при температурах 450...500 °С. При этом наблюдается более мелкая дисперсность карбидных частиц. Повышенную сопротивляемость отпуску имеют стали, легированные кобальтом и кремнием. Все карбидообразующие элементы замедляют коагуляцию карбидов и их заметное укрупнение наступает при температурах выше 550...600 °С.

В легированных сталях при отпуске в диапазоне температур до 400 °С выделяются только карбиды железа. При более высоких температурах увеличивается подвижность атомов легирующих элементов и становится возможным образование специальных более дисперсных карбидов типа  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_2C$ .

Многие легирующие элементы повышают также температурный интервал распада остаточного аустенита до 400...580 °С. В сталях с высоким содержанием карбидообразующих элементов возможно при этом выделение специальных карбидов, соответственно снижение легированности аустенита. При охлаждении этих сталей до температуры  $M_n$  происходит превращение аустенита в мартенсит.

Изменения в структуре отпущенных сталей приводят к изменению механических свойств. Для конструкционных сталей характерно наличие двух температурных областей, при проведении отпуска в которых ударная вязкость снижается. Это явление называется *отпускной хрупкостью*. Различают отпускную хрупкость I рода (в диапазоне 250...350 °С) и II рода (в диапазоне 450...550 °С).

Причиной отпускной хрупкости I рода является неравномерность распада мартенсита по границам и внутри зерен при отпуске. Вблизи границ карбиды выделяются более интенсивно, что приводит к возникновению концентрации напряжений в пограничных зонах и их охрупчиванию. При повышении температуры отпуска или

длительности выдержки при нагреве структура по сечению выравнивается и отпускная хрупкость устраняется. При повторном отпуске в диапазоне указанных температур отпускная хрупкость не наблюдается, поэтому хрупкость I рода называют *необратимой*.

Отпускная хрупкость II рода наблюдается в области температур 450...550 °С при медленном охлаждении сталей с повышенным содержанием фосфора и марганца, легированных кремнием, хромом, в хромоникелевых сталях. Причиной охрупчивания являются мелкие карбиды, нитриды, фосфиды, образующиеся по границам зерен при медленном охлаждении. При быстром охлаждении эти частицы не успевают выделяться и хрупкость исчезает. При повторном отпуске в этом температурном интервале и медленном охлаждении хрупкость восстанавливается, поэтому ее называют *обратимой*. Снижают склонность к отпускной хрупкости II рода вводимые в сталь 0,2...0,3 % молибдена и 0,6...1,0 % вольфрама. Исключает ее также ускоренное охлаждение стали после отпуска в масле или воде (в зависимости от размеров детали) вместо охлаждения на воздухе.

В зависимости от температурного интервала различают три вида отпуска: низко-, средне- и высокотемпературный.

*Низкотемпературный отпуск* проводят с нагревом углеродистых сталей до температуры 150...250 °С, выдержке при этой температуре 1,5...2,0 ч и охлаждении на воздухе. При этом происходит снижение внутренних напряжений, мартенсит закалки переходит в мартенсит отпуска. Повышается прочность и вязкость стали, твердость изменяется незначительно и для сталей, содержащих 0,5...1,3 % С, достигает величины 58...63 HRC. Материал имеет высокую износостойкость, но чувствителен к динамическим нагрузкам при отсутствии вязкой сердцевины.

Этому отпуску подвергаются – режущий и измерительный инструмент из углеродистых и низколегированных сталей, а также детали, подвергнутые закалке, цианированию, цементации или нитроцементации.

*Среднетемпературный отпуск* выполняют с нагревом до температуры 350...500 °С и применяют в основном для деталей, от которых требуются высокие упругие свойства и предел выносливости: для пружин, рессор, торсионных валов, штампов. Сталь приобретает структуру троостита отпуска с твердостью 35...40 HRC. При температуре ниже 400 °С рекомендуется охлаждение проводить в воде, с целью создания на поверхности детали напряжений сжатия, увеличивающих предел выносливости.

Высокотемпературный отпуск проводят с нагревом до 500...680 °С с целью увеличения вязкости закаленных сталей. Структура стали после отпуска – зернистый сорбит твердостью 25...35 HRC. Ударная вязкость после высокого отпуска увеличивается в 1,5 раза по сравнению с отожженной и в 4,5 раза по сравнению с закаленной и отпущенной при температуре 300 °С. Вследствие упрочняющего воздействия на предел прочности, предел выносливости, ударную вязкость и улучшения обрабатываемости стали термообработку, сочетающую закалку с высокотемпературным отпуском, называют *улучшением*. Улучшению подвергают среднеуглеродистые стали, содержащие 0,3...0,5 % С, а также легированные конструкционные стали, предназначенные для изготовления деталей, испытывающих при эксплуатации ударные нагрузки. Необходимо отметить, что износостойкость при этом снижается. Влияние температуры отпуска на твердость некоторых сталей приведено на рис. 2.2.5.

В конструкционных углеродистых и низколегированных сталях с увеличением температуры отпуска наблюдается снижение твердости, причем более интенсивно при температурах отпуска выше 200 °С. Для высокоуглеродистых инструментальных сталей характерно даже некоторое увеличение твердости при отпуске в диапазоне 100...120 °С, вследствие выделения  $\epsilon$  – карбидов.

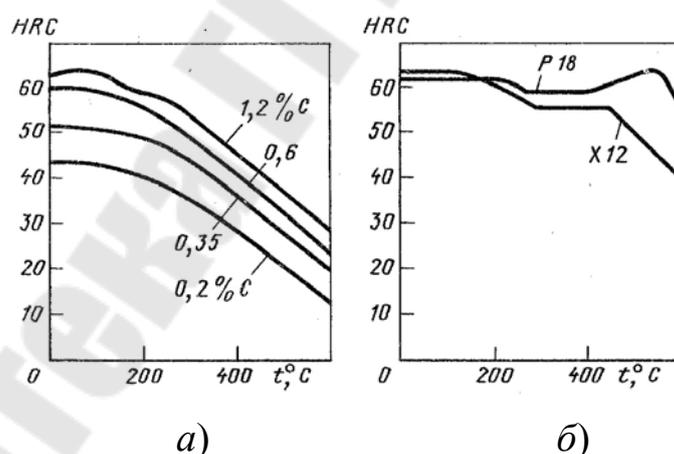


Рис. 2.2.5. Изменение твердости закаленных сталей при отпуске: а – углеродистые стали; б – высоколегированные стали X12, закалка от 950 °С и P18, закалка от 1260 °С

Сильные карбидообразующие элементы (W, V, Mo и др.) задерживают выделение карбидов железа, в связи с чем при темпера-

турах отпуска до 400...500 °С в высоколегированных инструментальных сталях снижение твердости незначительно, а при выделении дисперсных специальных карбидов типа  $M_6C$  происходит ее увеличение.

### **Термомеханическая обработка сталей**

Под *термомеханической обработкой* (ТМО) понимается технологический процесс, сочетающий термическую обработку с пластическим деформированием стали в аустенитном состоянии. Различают *высокотемпературную* (ВТМО) и *низкотемпературную* (НТМО) термомеханическую обработку.

При ВТМО детали нагреваются до температуры выше  $A_{c3}$ , при которой сталь имеет аустенитную структуру, и производится пластическое деформирование (обжатие) со степенью деформирования до 20...30 %. После чего детали подвергаются немедленной закалке и низкотемпературному отпуску.

При НТМО стали нагревают до температуры выше  $A_{c3}$ , охлаждают до температуры относительной устойчивости аустенита, но ниже температуры рекристаллизации, пластически деформируют (степень деформирования до 75...95 %) и производят закалку. После закалки выполняют низкий отпуск (рис. 2.2.6).

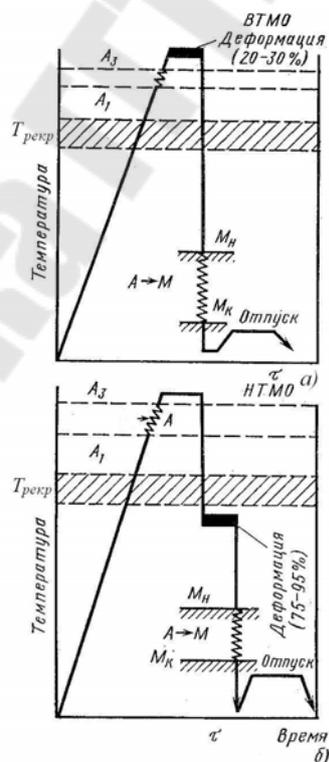


Рис. 2.2.6. Схема термомеханической обработки стали:  
а – ВТМО; б – НТМО

Высокотемпературной термохимической обработке можно подвергать любые стали, НТМО – только стали с повышенной устойчивостью переохлажденного аустенита (легированные стали).

После ТМО механические свойства стали выше, чем после обычной закалки. Наибольшее упрочнение достигается после НТМО. После ВТМО структура мелкоблочная, как и после закалки – мартенсит тонкого строения. В процессе НТМО при обжатики возрастает общая плотность дислокаций, которая остается и после закалки на мартенсит. Формирование структуры закаленной стали при ТМО происходит в условиях повышенной плотности дислокаций, обусловленных наклепом, что и приводит к значительному увеличению прочностных свойств стали.

Если после обычной закалки и низкого отпуска стали временное сопротивление не превышает 2000...2200 МПа и относительное удлинение при разрыве  $\delta = 3...4\%$ , то после НТМО  $\sigma_B$  достигает значений до 3000 МПа при пластичности до 6...8%. При ВТМО упрочнение несколько ниже (до 2400 МПа), но материал имеет выше ударную вязкость, ниже порог хладноломкости и меньшую чувствительность к отпускной хрупкости. Кроме того, технологический процесс осуществляется в области высоких температур, что требует меньших усилий для деформации.

#### *Дефекты, возникающие при термической обработке, методы их предотвращения и устранения*

При нагреве детали ее поверхности подвергаются воздействию температуры и окружающей среды, а при охлаждении в них возникают внутренние термические напряжения, которые могут вызвать деформирование деталей. К основным дефектам термообработки относятся: пережог, перегрев, недогрев, коробление, закалочные трещины, пятнистость, окисление и обезуглероживание поверхности.

*Недогрев* представляет собой дефект, образующийся при закалке в результате нагрева деталей ниже линии  $A_{c3}$  для доэвтектоидных сталей и ниже  $A_{c1}$  – для эвтектоидных и заэвтектоидных сталей. Ниже линии  $A_{c1}$  стали не переходят в аустенитное состояние, соответственно невозможно при охлаждении получить мартенситную структуру.

В доэвтектоидных сталях в диапазоне между линиями  $A_{c1}$  и  $A_{c3}$  существует двухфазная область, состоящая из аустенита и феррита. После закалки из этой области в структуре стали наряду с мартенситом будет присутствовать феррит, снижающий твердость стали. Для

исправления данного дефекта необходимо произвести повторную закалку.

*Перегрев* возникает при нагреве стали намного выше критических температур закалки или при слишком большой выдержке при соответствующей температуре, в результате чего образуется крупноигольчатый мартенсит. Для устранения дефекта необходимо произвести отжиг или нормализацию детали и повторную закалку.

Под *пережогом* понимается нагрев сталей до температур, близких к температуре плавления, при которых образуются по границам зерен оксидные пленки, что вызывает хрупкость металла. Пережог является неисправимым браком.

Под *пятнистой закалкой* понимается неравномерность твердости по поверхности детали, возникающая вследствие неравномерности охлаждения на отдельных участках ее поверхности. Причиной этого может быть наличие на поверхности окалины, загрязнений. Для устранения дефекта необходимо зачистить поверхность детали и произвести повторную закалку.

*Коробление* возникает при неравномерном охлаждении отдельных мест детали вследствие особенностей ее конструкции (разнотолщинность отдельных участков, сложность конфигурации и др.). Для предотвращения коробления деталей сложной конфигурации в результате воздействия внутренних термических напряжений необходимо их закалывать в специальных штампах или в закалочных машинах. Изделия в форме дисков опускать в охлаждающую среду ребром вниз в строго вертикальном положении.

*Закалочные трещины* образуются при слишком резком охлаждении, перегреве, при наличии концентраторов напряжений в виде резких переходов в конструкции детали. Предотвратить появление трещин можно оптимизировав конструкцию детали, исключив концентраторы напряжений, обеспечив равномерность нагрева и охлаждения, применив ступенчатую или изотермическую закалку, закалку в двух средах.

*Окисление и обезуглероживание* возникает вследствие взаимодействия металла поверхностных слоев детали с газами, содержащимися в атмосфере печей ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ). При этом на поверхности детали образуется окалина и происходит выгорание углерода с поверхностных слоев с образованием ферритной структуры, что приводит к снижению твердости и прочности. Для уменьшения окислительных процессов применяют рециркуляционные печи, печи с контролируемой

атмосферой, а также нагрев в расплавах солей ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  в различных сочетаниях). Оксидные пленки с поверхности деталей могут быть сняты травлением в водных растворах серной кислоты, дробеструйной обработкой и галтовкой.

*Вопросы для самопроверки*

1. Опишите превращения, происходящие в сталях при нагреве.
2. В чем особенности наследственно мелко- и крупнозернистых сталей? Какие легирующие элементы сдерживают рост зерна?
3. Каков механизм и температурный диапазон образования структур перлитного, бейнитного и мартенситного классов при распаде аустенита?
4. Сравните свойства перлита, сорбита, троостита, бейнита и мартенсита.
5. Как влияет химический состав сталей на количество остаточного аустенита при мартенситных превращениях?
6. Какое влияние оказывают легирующие элементы на перлитные и бейнитные превращения?
7. Какие виды отжига применяются в промышленности? Режимы их проведения и назначение.
8. В чем особенности нормализации и с какой целью она применяется?
9. В чем особенности нагрева под закалку доэвтектоидных и заэвтектоидных сталей?
10. Виды закалки и особенности их осуществления.
11. Что такое прокаливаемость и от чего она зависит?
12. Какие виды дефектов образуются при закалке? Методы их устранения.
13. В каких случаях целесообразно применение обработки сталей холодом?
14. Какие виды отпуска сталей и с какой целью используются? Особенности структурных превращений.
15. В чем причины отпускной хрупкости? Методы ее устранения.
16. В чем особенности термомеханической обработки?

## Раздел 3. ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СТАЛЕЙ

### Тема 3.1. Основные стадии и закономерности ХТО.

#### Цементация стали.

Химико-термической обработкой (ХТО) называют технологический процесс, сочетающий диффузионное насыщение поверхностных слоев детали соответствующими химическими элементами (С, N, В, Al...) при высоких температурах с термической обработкой с целью изменения состава, структуры и свойств поверхностных слоев детали.

Диффузионное насыщение происходит при нагреве изделия до заданной температуры в твердой, газовой или жидкой среде, легко выделяющей диффундирующий элемент в атомарном состоянии и выдержке при данной температуре.

В отличие от собственно термической обработки при ХТО изменяется структура и химический состав поверхностных слоев металла, что позволяет изменять физико-механические свойства в более широких масштабах.

Процесс диффузионного насыщения поверхностных слоев тем или иным элементом состоит из трех стадий:

– выделение диффундирующего элемента в атомарном виде из рабочей среды вследствие химических реакций, обычно распада (диссоциации) молекул окружающей среды, например,  $2\text{NH}_3 \xrightarrow{T} 2\text{N}_{\text{ат}} + 3\text{H}_2$ ;

– поглощение атомов диффундирующего элемента поверхностью детали (адсорбция);

– проникновение атомов вглубь от поверхности (диффузия).

Насыщение поверхности стали при ХТО возможно лишь химическими элементами, образующими твердые растворы или химические соединения. Скорость диффузии зависит от состава и кристаллического строения образующихся фаз. При насыщении стали элементами, образующими твердые растворы внедрения (С, N), диффузионные процессы идут быстрее, чем при насыщении элементами, образующими твердые растворы замещения, требующими больших энергетических затрат. Энергия активации диффузионных процессов при насыщении углеродом, азотом составляет 31...32 ккал/г-атом, а при насыщении хромом, алюминием – порядка 60 ккал/г-атом. Поэтому диффузионная металлизация проводится при более высоких температурах.

Поверхностный слой детали, отличающийся по химическому составу от исходного состояния, называется *диффузионным слоем*. Материал, находящийся под диффузионным слоем с неизменившимся составом, называют *сердцевиной*.

Глубина диффузионного проникновения атомов зависит от температуры, длительности выдержки при насыщении, а также концентрации диффундирующего элемента у поверхности (рис. 3.1.1).

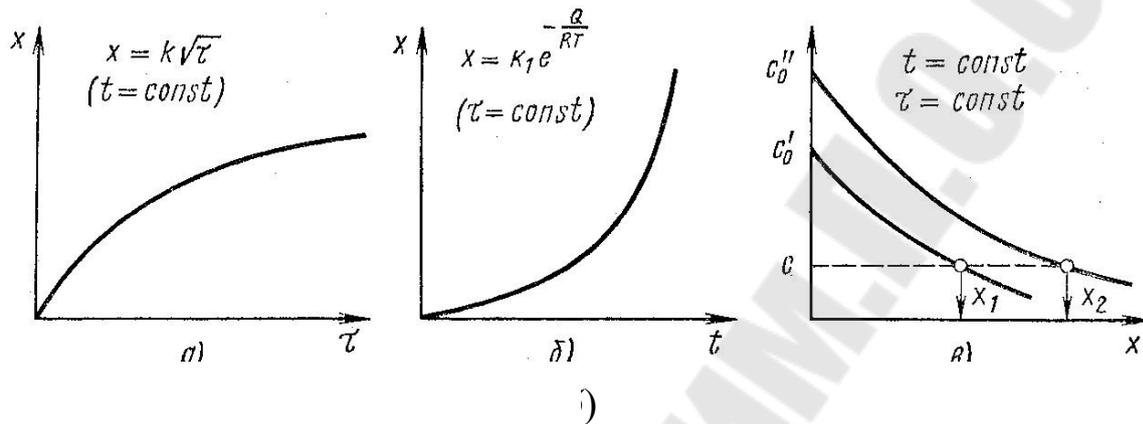


Рис. 3.1.1. Зависимость толщины диффузионного слоя от продолжительности насыщения (а), температуры (б) и изменение концентрации по толщине диффузионного слоя (в)

К основным видам ХТО сталей относятся: цементация, азотирование, нитроцементация, цианирование, борирование.

### **Цементация сталей**

*Цементацией* называется процесс диффузионного насыщения поверхностного слоя углеродом при нагреве в углеродсодержащей среде.

Цементации подвергаются низкоуглеродистые и низколегированные конструкционные стали с содержанием углерода от 0,12 до 0,25 %. Проводят ее с целью повышения твердости, износостойкости, предела выносливости поверхностных слоев детали при сохранении вязкой сердцевины. Для углеродистых сталей это достигается обогащением поверхности детали углеродом до 0,8...1,0 % с последующей закалкой и низкотемпературным отпуском. В случае местной цементации (отдельных участков детали) остальную часть, не подвергающуюся цементации, защищают слоем меди толщиной

0,02...0,05 мм, наносимой электролитическим способом, или покрывают огнеупорными обмазками.

Различают два вида цементации: в твердом карбюризаторе и в газовой среде.

*Цементация в твердом карбюризаторе* (науглероживающей среде) осуществляется при температуре 920...950 °С в закрытых емкостях (металлических ящиках). Длительность выдержки при этой температуре назначают 7...9 мин на 1 см высоты ящика. В качестве твердых карбюризаторов используют древесные угли (дуб, береза), каменноугольный полукокс или торфяной кокс в смеси с углекислыми солями (BaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и др.). Соли берут 10...40 % массовых от общей загрузки.

Равномерно перемешанную смесь засыпают в ящик слоем толщиной 3...4 см, далее укладывается слой деталей с промежутком между ними и стенками ящика 3...4 см, засыпается слой карбюризатора аналогичной толщиной, укладывается следующий слой деталей и т. д. Поверхность последнего слоя деталей также засыпается карбюризатором, ящик герметично закрывается и загружается в печь. Выделение активного атомарного углерода происходит вследствие следующих химических реакций, протекающих при температурах 920...950 °С. Кислород, имеющийся в ящике, взаимодействует с древесным углем и коксом, образуя угарный газ, который диссоциирует с выделением атомарного углерода:



Углекислые соли, также взаимодействуя с углем, образуют СО и после его диссоциации атомарный углерод



Обычно цементацию проводят на глубину 0,5...1,6 мм в зависимости от конкретных деталей и условий их работы. Длительность процесса цементации составляет 6...14 ч. После насыщения углеродом ящик с деталями извлекается из печи и охлаждается на воздухе в закрытом виде до 400...500 °С.

Содержание углерода после насыщения переменено по глубине детали, убывая по мере удаления от поверхности (рис. 3.1.2).

В структуре цементованного слоя можно выделить три зоны: зона заэвтектоидной стали (I), содержащая 1...0,8 % С, эвтектоидной (II), содержащая 0,7...0,8 % С, и доэвтектоидной – переходной

(III), содержащая менее 0,7 % С и простирающаяся до исходной структуры стали.

За *эффективную толщину* цементованного слоя  $\delta_{эф}$  принимается слой, включающий заэвтектоидную ( $\delta_{зэ}$ ), эвтектоидную ( $\delta_э$ ) и половину переходной ( $\delta_{пер}$ ) зоны:

$$\delta_{эф} = \delta_{зэ} + \delta_э + 1/2 \delta_{пер} .$$

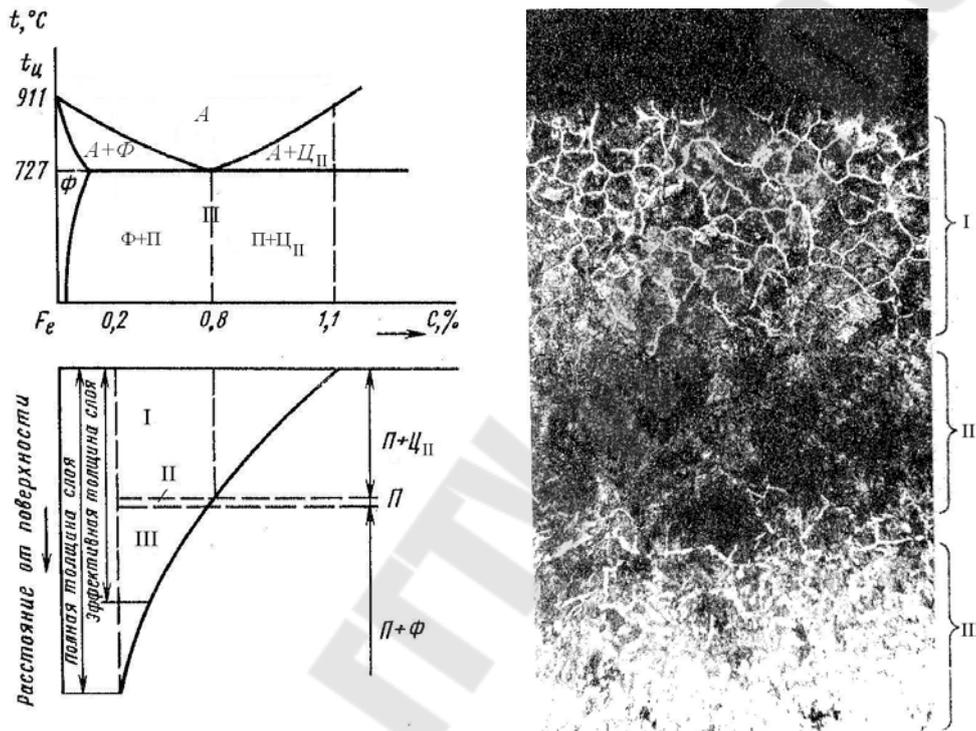


Рис. 3.1.2. Изменение содержания углерода и структуры по толщине цементованного слоя (схема)

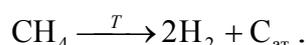
Для деталей, испытывающих контактную усталость (зубчатые колеса, шестерни, кулачки и др.), желательно проводить насыщение поверхности углеродом до 1,1...1,2 %, т. к. при этом достигается максимальное сопротивление контактной усталости стали.

Легирующие элементы Cr, Mn, W, Mo, V позволяют насыщать поверхность до 1,8...2,0 % С. Так Cr, W, снижая коэффициент диффузии, позволяют увеличить степень насыщения углеродом поверхности и увеличить эффективную толщину слоя. Никель, наоборот, увеличивает коэффициент диффузии, но уменьшает толщину эффективного слоя и степень насыщения углеродом. Марганец почти не

влияет на коэффициент диффузии, но позволяет увеличить глубину эффективного слоя и степень насыщения поверхности углеродом.

Процесс *цементации в газовой среде* был предложен русским металлургом Амосовым П. П. Цементация осуществляется в специальных герметичных печах, в которые непрерывно подается углеродсодержащий газ (метан, пропан-бутановые смеси и др.). Производится также впрыскивание жидких углеводородов – керосина, синтина, спиртов.

Насыщение углеродом осуществляют при температуре 900...920 °С в течение 6...12 ч. Атомарный углерод образуется при диссоциации углеродсодержащего газа, например,



Скорость газовой цементации 0,12...0,15 мм/ч при эффективной толщине слоя 1,5...1,7 мм.

Окончательные свойства цементованных изделий достигаются в результате термической обработки – закалки и низкотемпературного отпуска (рис. 3.1.3). Путем термообработки можно не только увеличить твердость, но и измельчить зерно, неизбежно увеличивающееся вследствие длительной выдержки при высокой температуре, устранить карбидную сетку в цементованном слое.

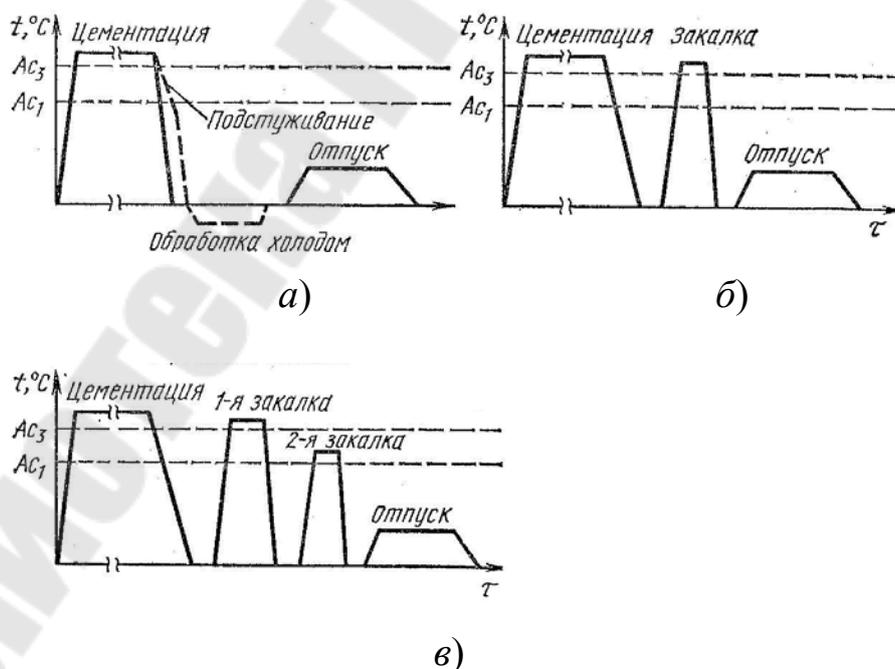


Рис. 3.1.3. Режимы термической обработки после цементации стали

В большинстве случаев применяют одинарную закалку при температурах 820...850 °С. При газовой цементации проводят закалку прямо из печи после подстуживания до 840...860 °С (рис. 3.1.3, а). Для уменьшения деформации изделий выполняют ступенчатую закалку в горячем масле ( $T = 160...180$  °С). При цементации в твердом карбюризаторе необходим дополнительный нагрев деталей под закалку (рис. 3.1.3, б).

Особо ответственные детали после цементации подвергают двойной закалке с низким отпуском (рис. 3.1.3, в). При первой закалке с нагревом выше линии  $A_{c3}$  (880...900 °С) происходит перекристаллизация сердцевины детали с образованием мелкого аустенитного зерна, а соответственно и образование мелкозернистых продуктов распада. Кроме того, при этом нагреве растворяется в поверхностном слое цементитная сетка. При нагреве под вторую закалку на 30–50 °С выше температуры  $A_{c1}$  (760...780 °С) происходит отпуск образовавшегося ранее мартенсита с образованием глобулярных карбидов и мелкого аустенитного зерна. После второй закалки и низкотемпературного отпуска поверхностный слой детали имеет структуру отпущенного мартенсита с включениями глобулярных карбидов. Структура сердцевины детали зависит от химического состава и ее геометрических размеров и может быть от феррито-перлитной для углеродистых сталей до сорбитной, трооститной и даже мартенситной, но с невысоким содержанием углерода, обладающим высокой ударной вязкостью, для легированных сталей.

Заключительной операцией при любом техпроцессе является низкотемпературный отпуск, после которого твердость поверхности составляет 58...62 HRC.

При одинарной закалке высоколегированных сталей в структуре сохраняется большое количество остаточного аустенита (до 50...60 %). Для дальнейшего превращения остаточного аустенита в мартенсит и повышения твердости необходима дополнительная обработка холодом.

Цементации подвергают детали, работающие в условиях трения при высоких ударных и циклических нагрузках, от которых требуется высокая износостойкость и поверхностная твердость при вязкой сердцевине (шестерни, распределительные валы, поршневые пальцы и др.). При назначении цементации необходимо для цементуемых поверхностей закладывать припуск 0,05...0,10 мм на последующее шлифование. Цементованные поверхности могут эксплуатироваться при температурах не выше 250 °С.

### Тема 3.2. Азотирование сталей. Цианирование, нитроцементация, борирование, силицирование сталей.

#### Азотирование сталей

Азотирование представляет собой процесс диффузионного насыщения поверхностного слоя детали азотом в среде азотсодержащего газа (аммиака, аммиака с азотом и др.). Данный вид ХТО был предложен русским металловедом Чижевским Н. П. в 1912 году. Азотирование проводится с целью увеличения твердости поверхностного слоя, износостойкости и устойчивости против коррозии.

Азотированию подвергают среднеуглеродистые стали, содержащие 0,4...0,5 % углерода, легированные элементами, образующими нитриды – Cr, Mo, V и др. Весьма эффективно азотирование для сталей легированных алюминием. Длительность выдержки при насыщении азотом 24...60 ч. Азотирование производят на глубину до 0,3...0,6 мм. Твердость и толщина азотированного слоя зависят от температуры, давления газа, длительности процесса насыщения, химического состава стали (рис. 3.2.1).

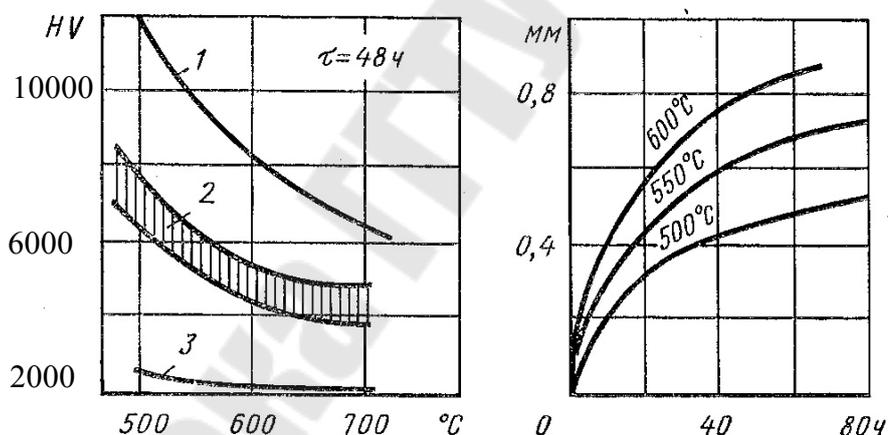
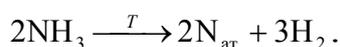


Рис. 3.2.1. Влияние температуры и продолжительности азотирования на твердость и толщину азотированного слоя:

1 – сталь 38ХМЮА; 2 – легированные конструкционные хромистые стали; 3 – углеродистые стали

Азотирование проводится в герметичных печах при температуре 500...700 °С чаще всего в среде аммиака, который при температуре выше 400 °С диссоциирует с образованием атомарного азота:



Аммиак пропускают со скоростью, обеспечивающей диссоциацию 25 % его, с целью исключения обезуглероживания стали. Охлаждение детали после азотирования проводят вместе с печью в потоке аммиака до 200 °С во избежание окисления поверхности.

В сплавах железа с азотом образуются следующие фазы:  $\alpha$  - фаза – твердый раствор азота в  $\alpha$ -Fe;  $\gamma$  -фаза – твердый раствор азота в  $\gamma$ -Fe (образуется при температурах выше эвтектоидной, составляющей 591°С);  $\gamma'$  - фаза– твердый раствор на базе  $\text{Fe}_4\text{N}$  (растворяет 5,7...6,1 % N),  $\varepsilon$  - фаза– твердый раствор на базе  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  (растворяет 8,0...11,2 % N).

В случае азотирования при температуре ниже эвтектоидной диффузионный слой состоит из трех участков:  $\varepsilon + \gamma' + \alpha$ . Носителем твердости является нижний подслой  $\alpha$ , в котором наблюдается выделение дисперсных нитридов легирующих элементов типа  $\text{MeN}$ ,  $\text{Me}_2\text{N}$ . Слой  $\gamma'$  очень тонкий и под микроскопом трудно различим. Слой  $\varepsilon$  - фазы непрочный и хрупкий.

Азотирование при температуре выше эвтектоидной создает поверхностный слой, состоящий из  $\varepsilon + \gamma' + \gamma + \alpha$  фаз. При медленном охлаждении азотистый  $\gamma$  – аустенит распадается на эвтектоид:  $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ , а при быстром охлаждении он претерпевает мартенситное превращение. Этот мартенситный подслой и обеспечивает максимальную твердость.

Легирующие элементы W, Mo, Cr, Ti, V повышают растворимость азота в  $\alpha$ -фазе и образуют специальные нитриды типа  $\text{MeN}$  и  $\text{Me}_2\text{N}$  ( $\text{VN}$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$  и др.), выделяющиеся в мелкодисперсном состоянии.

Твердость азотированного слоя выше, чем цементованного (до 70...75 HRA) и сохраняется до 550...600 °С, в то время как цементованного до 250 °С.

Азотирование является заключительной операцией. До азотирования выполняется вся механическая обработка детали, производится закалка и высокотемпературный отпуск (улучшение), окончательное шлифование. После азотирования детали могут подвергаться тонкому чистовому шлифованию или полированию.

Азотирование создает в поверхностном слое детали напряжения сжатия до 600...800 МПа, что приводит к увеличению предела выносливости гладких образцов на 30...40 %, а образцов с надрезом на 100 %.

В промышленности применяется также *ионное азотирование* (азотирование в *тлеющем разряде*), которое проводится в разряженной азотсодержащей атмосфере аммиака или азота.

Азотирование осуществляется в специальной герметичной камере. Обрабатываемые детали подключаются к отрицательному электроду-катоде. В качестве анода используется контейнер установки. Технологический процесс состоит из двух стадий: катодное распыление и собственное насыщение. Катодное распыление проводят при напряжении между электродами 1100...1400 В и давлении в камере 0,1...0,2 мм рт. ст. При возбуждении между катодом и анодом тлеющего разряда происходит ионизация газа и ионы бомбардируют поверхность катода, нагревая его до температуры насыщения. Обычно длительность этой стадии от 5 до 60 мин. При этом поверхность детали разогревается до 250 °С.

Далее насыщение поверхности азотом осуществляется при напряжении 300...800 В и давлении в камере 1...10 мм рт. ст. Температура поверхности достигает 470...580 °С. Длительность процесса насыщения азотом составляет от 1 до 24 часов в зависимости от желаемой толщины азотированного слоя. Использование данного метода сокращает в 2...3 раза длительность процесса.

Повышению износостойкости способствует создание карбонитридных поверхностных слоев путем азотирования в среде, содержащей 50 % аммиака и 50 % эндогаза. Насыщение осуществляется при температуре 570 °С в течение 1...3 ч. Происходит образование карбонитридного слоя  $(Fe, Me)_{2-3} (N, C)$  толщиной 7...25 мкм, обладающего меньшей хрупкостью и более высокой износостойкостью, чем азотистая  $\epsilon$ -фаза  $(Fe, Me)_{2-3} N$ . Твердость карбонитридного слоя в зависимости от состава стали достигает 6000...10000 НВ (МПа).

### ***Цианирование и нитроцементация сталей***

Одновременное диффузионное насыщение поверхности стали углеродом и азотом в расплавленных цианистых солях называется *цианированием*, а в газовой среде – *нитроцементацией*. Диффузионное насыщение одновременно углеродом и азотом осуществляется с целью повышения твердости и износостойкости поверхностей деталей из среднеуглеродистых сталей.

Нитроцементация производится в среде науглероживающего газа и аммиака в специальных герметичных печах при температуре 850...860 °С в течение 4...10 ч. В качестве рабочей среды использу-

ется эндогаз 80...90 % с добавлением 5...15 % природного газа и 5 % аммиака или эндогаз с жидким карбюратором-триэтаноломином  $(C_2H_5O)_3N$ . Эндогаз представляет смесь газов в следующей пропорции: 40 %  $N_2$  + 40 %  $H_2$  + 20 %  $CO$ .

При легировании аустенита азотом снижается температура  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения, что позволяет вести процесс при более низких температурах. В присутствии азота резко возрастает диффузионная подвижность атомов углерода в аустените.

Нитроцементация осуществляется на глубину 0,2...0,8 мм. После насыщения сразу же из печи производится закалка и низкотемпературный отпуск при температуре 160...180 °С. Нитроцементация проводится при температуре на 100 °С ниже, чем цементация при той же скорости процесса и обеспечивает такую же твердость поверхности 58...64 HRC. Фазовый состав поверхностного слоя после закалки и низкого отпуска состоит из мелкокристаллического мартенсита, карбонитридов  $Fe_3(N, C)$  и 25...30 % остаточного аустенита. Большое количество аустенита способствует лучшей прирабатываемости деталей при трении, обеспечивая их бесшумную работу. Нитроцементованные детали обычно используют в нешлифованном виде. Процесс нитроцементации безвреден, позволяет регулирование химического состава. Однако стоимость выше, чем цементации и необходимы специальные меры по охране труда.

Существует три вида цианирования: высокотемпературное, среднетемпературное и низкотемпературное.

*Высокотемпературное цианирование* производится при температурах 930...960 °С в течение 1,5...6 ч в ваннах состава



Насыщение углеродом и азотом производится на глубину до 0,5...2 мм. Состав слоя 0,2...1,2 % С и 0,2...0,3 % N. Вследствие высокой температуры процесса наблюдается рост зерна аустенита, поэтому детали после насыщения охлаждают на воздухе, а затем подвергают закалке в соляной ванне и низкому отпуску. Процесс цианирования требует меньше времени, чем цементация, обеспечивая большую износостойкость и коррозионную стойкость деталей.

Недостатком процесса является ядовитость цианистых ванн, необходимо соблюдать дополнительные меры безопасности, в частности, зеркало ванны посыпать слоем графита.

*Среднетемпературное цианирование* производится при температурах 820...860 °С в расплавленных солях состава

20...25 % NaCN + 25...50 % NaCl + 25...50 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Длительность процесса 30...90 мин. Толщина цианированного слоя составляет 0,15...0,35 мм. Состав слоя – 0,6...0,7 % С и 0,8...1,2 % N. Непосредственно из ванны производится закалка и низкотемпературный отпуск (160...180 °С). Твердость поверхности составляет 58...62 HRC, увеличивается предел выносливости стали по сравнению с цементацией. Среднетемпературному цианированию подвергают в основном мелкие детали. Данной обработке подвергаются детали штампов, пресс-форм, коленчатые валы автомобилей, шестерни и др.

*Низкотемпературное цианирование* (карбонитрирование) проводят при температурах 500...600 °С в течение 0,5...3 ч в расплавах цианистых солей состава 85 % соли, содержащей 40 % KCN + 60 % NaCN, и 15 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или 55 % [(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> CO] + 45 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, через которые пропускается сухой воздух. Чем выше температура насыщения, тем больше в поверхностном слое углерода и меньше азота. Совместная диффузия С и N протекает быстрее, чем каждого из элементов в отдельности. Образуется слой толщиной 7...15 мкм, состоящий из карбонитридов Fe<sub>3</sub>(N, C) с высоким сопротивлением износу, высоким пределом выносливости и не склонный к хрупкому разрушению.

Низкотемпературное цианирование применяют для окончательно изготовленного и заточенного режущего инструмента из быстрорежущей стали. После этой операции отпуск не производится. Твердость поверхности составляет до 10 000 HV (МПа).

Достоинством метода являются низкие температуры процесса, незначительное изменение размеров, отсутствие коробления. Однако используются цианистые соединения, что требует повышенных мер безопасности.

### ***Борирование сталей***

*Борированием* называется химико-термическая обработка, заключающаяся в диффузионном насыщении поверхности бором при нагреве в борсодержащей среде.

Борирование производится с целью увеличения твердости, абразивной и коррозионной стойкости, тепло- и жаростойкости сталь-

ных деталей. Производится борирование в расплавах солей (жидкостное) и в газовой среде.

*Жидкостное борирование* может производиться в тигле путем электролиза расплавленной буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  при температуре 930...950 °С. Деталь помещается на катод, а в качестве анода используют графитовые электроды. При разложении буры образуется бор в атомарном виде, который диффундирует в поверхность стальной детали. В зависимости от требуемой толщины борированного слоя процесс ведут в течение 2...6 ч.

*Безэлектролизное борирование* проводят в ванне с расплавленными хлористыми солями ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ), в которые вводится 20 % ферробора или 10 % карбида бора ( $\text{B}_4\text{C}$ ), при тех же температурных режимах.

*Газовое борирование* производят при температуре 850...900 °С в среде диборана ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) или треххлористого бора ( $\text{BCl}_3$ ) с добавлением водорода.

Высокая твердость борированного слоя до 18000...20000 НВ (МПа) достигается вследствие образования в диффузионном слое боридов железа ( $\text{FeB}$  и  $\text{Fe}_2\text{B}$ ).

Борирование производится на глубину 0,1...0,2 мм. Под слоем боридов располагается переходной слой из твердого раствора бора в  $\alpha$ -железе.  $\text{FeB}$  устойчив до 800 °С, а  $\text{Fe}_2\text{B}$  – до 1000 °С. Углерод из боридных слоев вытесняется вглубь и в зависимости от состава легирующих элементов в стали образует соответствующую переходную зону. Cr и Mn при борировании диффундируют в зону боридов, образуя  $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})\text{B}$  и  $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})_2\text{B}$ , которые по строению аналогичны  $\text{FeB}$  и  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Si диффундирует из зоны боридов вглубь, обогащая зону  $\alpha$ -фазы, а при большом количестве Si в переходной зоне могут образовываться графит и феррит, что может привести к скалыванию боридного слоя. Борированные поверхности обладают теплостойкостью до 900 °С, жаростойкостью до 800 °С, имеют высокую износостойкость в абразивной среде. Борированию подвергаются любые стали. Недостатком их является высокая хрупкость.

Применяется этот вид ХТО для повышения износостойкости деталей нефтяных насосов, штампов, пресс-форм для литья под давлением. Стойкость их повышается в 2...10 раз.

### ***Силицирование сталей***

Под *силицированием* понимается диффузионное насыщение поверхностей стальных деталей кремнием. Силицирование производится с целью повышения коррозионной стойкости в морской воде, азотной, серной и соляной кислотах.

Процесс осуществляется чаще всего в газовой среде ( $\text{SiCl}_4$ ) при температуре 950...1050 °С в течение 2...5 ч. Толщина диффузионного слоя составляет до 0,6...1,4 мм, твердость до 2000...3000 НВ (МПа). Силицированный слой представляет собой твердый раствор кремния в  $\alpha$ -железе и обладает повышенной пористостью. Пропитка этого слоя маслом при температуре 170...200 °С позволяет повысить износостойкость силицированных деталей.

Силицированию подвергаются детали оборудования химической, нефтяной и бумажной промышленности.

#### ***Диффузионная металлизация***

Диффузионное насыщение поверхностей стальных деталей различными металлами (Al, Cr, Zn и др.) и их комплексами с целью повышения жаростойкости, твердости, износостойкости и стойкости к коррозии называется *диффузионной металлизацией*.

Различают следующие методы диффузионной металлизации:

- путем погружения в расплавленный металл с более низкой температурой плавления (Al, Zn);
- насыщением из расплавленных солей, содержащих диффундирующий металл;
- насыщение из сублимированной фазы путем испарения диффундирующего элемента;
- насыщение из газовой фазы, состоящей из галогенных соединений диффундирующих элементов.

При насыщении из *расплавленных солей* в качестве металлизаторов используют ферросплавы диффундирующего элемента с добавлением хлористого аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). При контакте со стальной поверхностью происходит диссоциация этого соединения с выделением диффундирующего элемента, его адсорбция на поверхности детали и диффузия вглубь детали. Длительность процесса диффузионного насыщения обычно составляет 3...12 ч. Наиболее широкое применение получили процессы алитирования и хромирования.

*Алитированием* называется диффузионное насыщение поверхности стали алюминием. Алитирование применяется с целью повышения жаростойкости (до 900 °С) и коррозионной стойкости в атмосфере и морской воде. Алюминий образует твердый раствор замещения в

$\alpha$ -железе, кроме того на поверхности детали образует плотную оксидную пленку  $Al_2O_3$ , предохраняющую металл от окисления. Концентрация алюминия в поверхностном слое может достигать до 30 %. Толщина алитированного слоя составляет 0,2...1 мм, твердость до 500 HV.

Алитирование в «твердой ванне» проводят в специальных стальных ящиках, в которые загружается смесь, состоящая из 49 % глинозема ( $Al_2O_3$ ), 49 % ферроалюминия и 2 %  $NH_4Cl$ , и алитируемые детали, разделенные между собой этим составом. Насыщение алюминием осуществляют в течение 9...12 ч при температуре 950 °С. Толщина алитированного слоя составляет 0,3...0,5 мм.

Алитирование проводят также путем погружения деталей в жидкую ванну, состоящую из расплава алюминия с добавлением 6...8 % железа. Процесс проводят при температуре 750...800 °С в течение 45...90 мин. Алитирование погружением выполняют на глубину 0,20...0,35 мм.

Алитированию подвергаются детали, работающие при высоких температурах (клапаны, разливочные ковши, чехлы термопар и др.).

Диффузионному хромированию подвергаются в основном среднеуглеродистые стали, содержащие 0,3...0,4 % С с целью увеличения твердости, износостойкости, жаро- и коррозионной стойкости, стойкости к газовой коррозии.

Хромирование производят в жидкой ванне, состоящей из 10...15 %  $CrCl_2$ , 7 %  $NH_4Cl$  и остальное  $NaCl$ ,  $BaCl_2$ . Процесс ведут при температуре 920...1100 °С в течение 5...20 ч. Толщина хромированного слоя 0,1...0,3 мм.

Газовое хромирование проводится в ретортах путем разложения паров  $CrCl_2$  при температуре 1000...1050 °С.

При хромировании сталей в поверхностном слое образуется твердый раствор замещения хрома в  $\alpha$ -железе и карбиды типа  $(Fe, Cr)_3C$ ,  $(Cr, Fe)_7C_3$ ,  $(Cr, Fe)_{23}C_6$  в зависимости от количества хрома в слое.

Твердость поверхностного слоя зависит от химического состава сталей. Для низкоуглеродистых сталей она достигает величины 2000...2500 HV, для средне- и высокоуглеродистых – до 12000...13000 HV (МПа).

Хромированию подвергают детали паросилового оборудования, механизмов, работающих на износ, а также в агрессивных средах.

*Вопросы для самопроверки*

1. В чем заключаются физические основы ХТО? Основные стадии процесса ХТО.

2. Какие стали подвергаются цементации и с какой целью? Какие науглероживающие среды используются при газовой цементации? Приведите технологические режимы, опишите химизм процесса.

3. Опишите процесс цементации в твердом карбюризаторе. Что используется в качестве карбюризаторов? Химизм происходящих процессов.

4. В чем особенности термообработки, проводимой после цементации в твердом карбюризаторе и в газовой среде?

5. Какие стали подвергаются азотированию и с какой целью? Химизм и технологические режимы азотирования.

6. В чем особенности нитроцементации и цианирования? Виды цианирования и назначение.

7. С какой целью производится борирование? Режимы и назначение.

8. Диффузионная металлизация. Виды и назначение.

#### **РАЗДЕЛ 4. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

##### *Классификация и маркировка сталей*

По химическому составу стали подразделяются на углеродистые и легированные.

Углеродистые стали кроме углерода и железа содержат до 0,8% марганца, до 0,4 % кремния, которые попадают в сталь в процессе ее получения при раскислении, а также вредные примеси – серу и фосфор до 0,05 %.

Стали, содержащие 0,02...0,25 % С, относятся к низкоуглеродистым, содержащие 0,30...0,60 % С – к среднеуглеродистым, при содержании более 0,60 % С – к высокоуглеродистым сталям.

К легированным сталям относятся стали, содержащие легирующие элементы, вводимые с целью регулирования структуры и свойств, независимо от их количества. При содержании марганца более 0,8 % и кремния более 0,4 % их также относят к легирующим элементам.

В зависимости от количества легирующих элементов в стали их подразделяют на:

– низколегированные, содержащие до 2,5 % легирующих элементов;

– среднелегированные, содержащие 2,5...10 % легирующих элементов;

– высоколегированные, содержащие более 10 % легирующих элементов.

По *способу производства* стали подразделяются на кислородно-конвертерные, мартеновские, электростали и стали особых методов выплавки (вакуумно-индукционной, электрошлаковой, электронно-лучевого переплава и др.).

По *качеству* различают стали обыкновенного качества, качественные, высококачественные и особовысококачественные.

Стали обыкновенного качества содержат до 0,05 % серы и до 0,04 % фосфора. Эти стали производятся кислородно-конвертерным способом и в мартеновских печах.

Качественные стали менее загрязнены неметаллическими включениями и содержат не более 0,04 % серы и не более 0,035 % фосфора. Эти стали выплавляются в электропечах, а также в мартеновских печах и конвертерах.

Высококачественные стали, главным образом легированные стали, содержащие серы и фосфора не более 0,025 %, выплавляются преимущественно в электропечах, но возможно их получение и в мартеновских.

Особовысококачественные стали представляют собой легированные стали, получаемые в основном специальными методами выплавки, содержащие серы и фосфора не более 0,015 %.

По *структуре в отожженном или нормализованном состоянии* стали подразделяются на стали перлитного, ледебуритного (карбидного), мартенситного, ферритного и аустенитного классов.

Перлитные стали характеризуются малой устойчивостью переохлажденного аустенита, для которых кривая охлаждения при нормализации пересекает кривые изотермического распада аустенита. К ним относятся углеродистые и низколегированные стали. Стали могут иметь структуру перлит, сорбит, троостит, перлит + феррит, перлит + цементит вторичный.

Мартенситные стали обладают высокой устойчивостью аустенита. Кривая изотермических превращений переохлажденного аустенита находится правее кривой нормализационного охлаждения. Структура мартенсит или мартенсит + остаточный аустенит. К ним относятся высоколегированные стали. Легирующие элементы сдвигают кривые изотермического превращения вправо.

Аустенитные стали сохраняют аустенитную структуру при комнатной температуре. К ним относятся высоколегированные ста-

ли, у которых линия начала мартенситных превращений находится в области минусовых температур. Структура сталей – аустенит или аустенит + карбиды.

К ферритному классу относятся высокохромистые нержавеющей, жаростойкие и жаропрочные стали. Структура сталей – феррит или феррит + карбиды.

Стали карбидного класса в литом состоянии имеют карбидную эвтектику, а в деформированном – первичные и вторичные карбиды. К ним относится большинство инструментальных высоколегированных сталей.

По отношению к термической обработке различают стали цементируемые и улучшаемые.

К цементируемым относятся низкоуглеродистые стали с содержанием углерода от 0,12 до 0,25 % С.

К улучшаемым сталям относятся среднеуглеродистые стали, содержащие 0,3...0,5 % С.

По назначению стали подразделяются на:

– конструкционные – строительные, машинно-строительные общего назначения (цементируемые и улучшаемые), машиностроительные стали специального назначения (пружинные, шарикоподшипниковые, автоматные, жаропрочные и др.). К этому классу относятся стали, содержащие до 0,7 % С и малое количество легирующих элементов;

– инструментальные (для режущего инструмента, штамповые, для измерительного инструмента), в основном содержащие 0,7...1,3 % С, углеродистые и легированные хромом, молибденом, вольфрамом, ванадием, кобальтом и др.;

– стали с особыми свойствами (химическими, физическими).

По прочности стали подразделяются на стали нормальной прочности ( $1000 \leq \sigma_{\text{в}} \leq 1500$  МПа) и высокопрочные ( $\sigma_{\text{в}} > 1500$  МПа).

*Маркировка сталей*

На просторах бывшего Советского Союза принята буквенно-цифровая система обозначения марок черных и цветных металлов.

Углеродистые стали обыкновенного качества в соответствии с ГОСТ 380–71 обозначаются буквами Ст и далее следует условный номер марки от 0 до 6, в зависимости от содержания углерода и механических свойств сталей.

Для обозначения степени раскисления к обозначению марки стали добавляются индексы: кп-кипящая, пс-полуспокойная, сп-спокойная. Например, Ст 4 кп.

Углеродистые качественные конструкционные стали в соответствии с ГОСТ 1050–74 обозначаются словом *Сталь*, за которым следуют двухзначные цифры, показывающие среднее содержание углерода в стали в сотых долях процента. Например, сталь 15 (содержание углерода 0,12...0,19 %); сталь 08 кп (содержание углерода 0,05...0,12 % С, сталь кипящая).

Углеродистые инструментальные стали обозначаются буквой У, за которой следуют цифры, обозначающие среднее количество углерода в десятых долях процента. Например, У8 (0,75...0,81 % С), У10 (0,95...1,04 % С). В высококачественных сталях в конце марки ставится буква А.

Легированные стали в своем обозначении содержат определенное сочетание букв и цифр. Легирующие элементы обозначаются следующими буквами русского алфавита: Х – хром, Н – никель, В – вольфрам, М – молибден, Ф – ванадий, Т – титан, Г – марганец, С – кремний, К – кобальт, Ю – алюминий, Д – медь, Р – бор, Ц – цирконий, Б – ниобий, Ч – редкоземельные элементы. Буква А в середине марки стали показывает содержание азота, а в конце обозначает, что сталь высококачественная.

В конструкционных легированных сталях первые две цифры обозначают среднее содержание углерода в сотых долях процента. Далее следует буква, обозначающая легирующий элемент и его содержание в целых процентах. Если содержание легирующего элемента около 1 % или меньше, то после соответствующей буквы цифра не ставится.

В качестве основных легирующих элементов в конструкционных сталях применяют хром, марганец, кремний в количестве от 1 до 2 %, никель – до 4 %. С целью улучшения определенных свойств в конструкционные стали вводится молибден до 0,2...0,4, вольфрам 0,5...1,2 %, ванадий 0,1...0,3 %, титан 0,1...0,2 %. Например, сталь 12Х2Н4 содержит 0,12 % С, 2 % Cr, 4 % Ni; сталь 30ХГСА – 0,30 % С, около 1 % Cr, Mn, Si, сталь высококачественная; сталь 18ХГТ – 0,18 % С, по 1 % Cr и Mn около 0,1 % Ti. В сталях пониженной прокаливаемости в конце обозначения ставятся буквы ПП, а регламентированной прокаливаемости – РП.

В инструментальных легированных сталях в начале обозначения марки стали ставится однозначная цифра, обозначающая содержание углерода в десятых долях процента. Если количество углерода около 1 % и более, то цифра опускается. Например, сталь 9ХГС содержит 0,9 % С и около 1 % Cr, Mn, Si; сталь 3Х2В8Ф – 0,3 % С,

2 % Cr, 8 % W, 0,2...0,5 % V; сталь ХВГ – 1 % С, по одному проценту Cr, W, Mn. Все инструментальные легированные стали являются высококачественными и поэтому буква А в конце не пишется. Если стали особовысококачественные в конце обозначения марки ставится буква Ш через дефис.

В некоторых марках стали применяют дополнительные буквы, стоящие впереди обозначения марки, указывающие области их применения. Автоматные стали обозначаются буквой А, например, А20 (содержит 0,20 % С), шарикоподшипниковые стали – буквой Ш (ШХ15, содержит около 1 % С и 1,5 % Cr), быстрорежущие инструментальные стали – буквой Р (Р18, содержит 18 % W, около 1 % С); Р6М5 (~1 % С, около 4 % Cr, 6 % W, 5 % Mo); магнитно-твердые стали обозначаются буквой Е.

Нестандартные легированные стали маркируют условно с указанием завода изготовителя и порядкового номера. Выплавляемые заводом «Электросталь» обозначаются буквой Э, «Днепропетровск-сталь» – Д, Златоустовским металлургическим заводом – З. После указания завода производителя следует буква И или П. Буква И обозначает исследовательская, буква П – пробная партия. Например, ЭИ417, ЭП67 и др. После их промышленного освоения условные обозначения заменяют на общепринятую маркировку, отражающую их химический состав.

#### ***Тема 4.1. Конструкционные легированные стали***

Конструкционные стали применяются для изготовления широкого класса деталей, работающих в различных климатических условиях, при воздействии статических и динамических нагрузок. Они должны обладать высокой конструкционной прочностью, хорошо сопротивляться ударным нагрузкам, усталости, а испытывающие фрикционное взаимодействие – износостойкостью. От них требуется также высокие технологические свойства.

Основными легирующими элементами конструкционных сталей являются хром, никель, марганец и кремний. Для улучшения отдельных свойств дополнительно вводят вольфрам, молибден, бор, ванадий, титан и другие элементы. Легированные стали имеют меньшую критическую скорость закалки и большую прокаливаемость, что позволяет производить закалку деталей с меньшими скоростями охлаждения, снижая соответственно внутренние напряжения и вероятность коробления деталей сложной конфигурации, а также опасность образования закалочных трещин. Имея большую

прокаливаемость, легированные стали допускают изготовление деталей более крупного сечения, чем углеродистые, обеспечивая необходимые требования к структуре металла по сечению.

Хром вводится в конструкционные стали в количестве до 2 %. Он хорошо растворяется в феррите и цементите, упрочняя их.

Никель повышает сопротивление хрупкому разрушению стали, прокаливаемость, пластичность и вязкость, уменьшает чувствительность к концентраторам напряжений и понижает температуру порога хладноломкости. Его вводят в количестве от 1 до 5 %.

Марганец вводят в количестве до 1,5 %, зачастую как заместитель дефицитного и дорогого никеля. Он, повышая предел текучести стали, одновременно повышает чувствительность стали к перегреву.

Кремния в конструкционных сталях содержится не более 2 %. Он повышает предел текучести, замедляет процесс отпуска мартенсита, способствует повышению вязкости бейнита при изотермической закалке.

Молибден и вольфрам являются карбидообразующими элементами, растворимыми в цементите, способствующими измельчению зерна, уменьшающими склонность к хрупкости, увеличивающими прокаливаемость сталей. Вводят в конструкционные стали молибдена 0,2...0,4 % и ванадия 0,8...1,2 %.

Для измельчения зерна, понижения порога хладноломкости, уменьшения чувствительности к концентраторам напряжений вводят титан до 0,15 и ванадий до 0,3 %.

Увеличивает прокаливаемость сталей также бор, который вводится в количестве 0,002...0,005 % как заменитель дорогостоящих никеля и молибдена.

Различают следующие виды конструкционных сталей: для строительных конструкций и машиностроительные, которые в свою очередь подразделяются на машиностроительные стали общего назначения и специальные (пружинные, автоматные, шарикоподшипниковые, жаропрочные и др.).

#### *Стали для строительных конструкций*

Стали для строительных конструкций должны обладать хорошей свариваемостью, т. к. детали конструкций в большинстве случаев соединяются сваркой. Для этих целей используют низкоуглеродистые и низколегированные стали, содержащие от 0,10 до 0,25 % С, как углеродистые, так и легированные кремнием, марганцем, хромом, никелем, медью в небольших количествах.

Широко используются углеродистые стали обыкновенного качества марок Ст2, Ст3, а также низколегированные марок 14Г2, 17ГС, 14ХГС. Для конструкций, работающих при низких температурах, используют стали, легированные дополнительно никелем и медью, например, 10ХСНД, 15ХСНД, допускающие работу конструкций при температурах до  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Эти стали имеют повышенную коррозионную стойкость в атмосферных условиях.

*Машиностроительные стали общего назначения*

Машиностроительные качественные стали общего назначения подразделяются на цементуемые и улучшаемые. **Цементуемые** стали применяются для деталей, работающих при воздействии динамических нагрузок и испытывающих фрикционное взаимодействие, от которых требуется высокая поверхностная твердость и вязкая сердцевина.

В зависимости от *степени упрочняемости сердцевины* различают три группы цементуемых сталей: с *неупрочняемой*, *слабо-* и *сильноупрочняемой* сердцевиной. К первой группе относятся углеродистые стали марок 10, 15, 20. После термообработки сердцевина детали имеет феррито-перлитную структуру. Их применяют для малоответственных деталей небольшого сечения. Ко второй группе относятся низколегированные хромистые стали, имеющие более мелкозернистую структуру (сорбит) после термообработки, обладающие повышенной пластичностью и вязкостью. К третьей группе относятся хромоникелевые, хромомарганцевые стали, дополнительно легированные титаном, ванадием и другими элементами. Их используют для деталей большого сечения, испытывающих значительные ударные нагрузки. После термообработки стали, содержащие 2 % Cr, 4 % Ni, вольфрам, молибден (18Х2Н4ВА, 18Х2Н4МА), могут иметь в сердцевине низкоуглеродистый мартенсит.

Для малоответственных деталей небольших размеров применяют низкоуглеродистые стали марок 10, 15, 20. Более высокую прочность ( $\sigma_{\text{в}}$  до 800 МПа) и вязкость обеспечивают стали, легированные хромом 15Х, 20Х, а также хромованадиевая сталь 15ХФ. Эти стали для уменьшения коробления закаливают в масле. Сердцевина деталей приобретает трооститную или бейнитную структуру. Из них изготавливают детали сечением до 25 мм, работающие при средних нагрузках.

Для деталей, испытывающих значительные ударные и знакопеременные нагрузки, имеющих большое сечение и сложную кон-

фигурацию, применяют хромоникелевые стали 12ХН3А, 12Х2Н4А, 20ХН3А или более дешевые стали типа 18ХГТ, временное сопротивление которых достигает до 1150 МПа. После закалки в масле детали сечением до 100 мм имеют в сердцевине структуру низкоуглеродистого мартенсита в смеси с бейнитом, обеспечивая сочетание высокой прочности и вязкости.

Для крупных тяжело нагруженных деталей используют стали, дополнительно легированные вольфрамом или молибденом, например, 18Х2Н4ВА или 18Х2Н4МА. Вольфрам и молибден повышают устойчивость переохлажденного аустенита. Эти стали относятся к мартенситному классу и закаляются при охлаждении даже на воздухе практически в любом сечении. Структура в сердцевине деталей после закалки представляет собой мартенсит или смесь мартенсита с бейнитом. Критический диаметр прокаливаемости до 95 % мартенсита этих сталей составляет 100 мм, при этом порог хладноломкости достигает  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . После закалки в них остается большое количество остаточного аустенита, снизить которое можно путем обработки холодом при температурах от  $-100$  до  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

В авто- и станкостроении детали, подвергающиеся трению и ударным нагрузкам, изготавливают из хромомарганцевых сталей, легированных дополнительно бором в количестве 0,002...0,005 %, например, 20ХГР, 20ХГНР (червяки, зубчатые колеса, муфты и др.), а также титаном и молибденом 18ХГТ, 25ХГМ.

**Конструкционные улучшаемые стали (ГОСТ 4543–71)** имеют высокую прочность и вязкость, высокий предел выносливости, малую чувствительность к концентраторам напряжений после закалки и высокого отпуска. Кроме того, эти стали должны обладать хорошей прокаливаемостью и малой чувствительностью к отпускной хрупкости. К улучшаемым относятся среднеуглеродистые стали, содержащие 0,3...0,5 % углерода. Количество кремния в них обычно не более 0,4 %, марганца не более 0,8 %. В легированных конструкционных сталях содержание легирующих элементов до 5 %. После закалки и высокого отпуска улучшаемые стали имеют структуру сорбита отпуска, хорошо воспринимающую ударные нагрузки.

Оптимальное сочетание прочности и пластичности после улучшения достигается, если сечение детали соответствует критическому диаметру стали для 95%-ного мартенсита. Глубокопрокаливающиеся легированные стали применяют для крупных деталей. Для

деталей, работающих на изгиб и кручение, достаточно, чтобы слой с 95%-ным мартенситом располагался на глубине не менее 0,5 радиуса. Для деталей, работающих на растяжение, и от которых требуется высокая упругость (шатуны, торсионные валы, ответственные крепежные изделия), требуется сквозная прокаливаемость по всему сечению.

Улучшаемые легированные стали применяют для широкого класса деталей машин, испытывающих как статические, так и циклические нагрузки (валы, штоки, шатуны, зубчатые колеса, шестерни и др.).

Углеродистые стали марок 35, 40 и 45 имеют прокаливаемость со структурой 95%-ного мартенсита до 10 мм и используются для деталей небольшого сечения.

Прокаливаемость  $D_{95}$  до 20 мм имеют стали, легированные хромом 30X и 40X. Однако они склонны к отпускной хрупкости. Для них необходимо быстрое охлаждение после отпуска (для мелких деталей в масле, а крупных – в воде). Введение дополнительно молибдена, марганца, бора способствует устранению этого недостатка.

Стали 30X рекомендуются для осей, валиков, рычагов, болтов небольших размеров. Для деталей ответственного назначения (коленчатых валов, осей, шестерен и др.) применяют стали 40X, а для изделий, работающих на износ при умеренных нагрузках – стали 45X, 50X.

В автомобилестроении для изготовления валов, деталей рулевого управления, сварных конструкций используют хромокремне-марганцевые стали 30XГСА, 35XГСА с прокаливаемостью до 30...40 мм, которые, обладая хорошим комплексом технологических и механических свойств, значительно дешевле хромоникелевых.

Высокими механическими свойствами и прокаливаемостью  $D_{95}$  до 40...50 мм обладают хромоникелевые стали 40ХН, 45ХНМ, 50ХН. Их применяют для изготовления крупных деталей сложной конфигурации, работающих при воздействии вибрационных и ударных нагрузок.

Для деталей большого сечения до 100 мм и более используют хромоникелевые стали, содержащие до 3 % никеля и дополнительно легированные молибденом, ванадием, например, 38ХНЗМФА, 45ХН2МФА. Эти стали относятся к мартенситному классу, закаляются на воздухе, мало склонны к хрупкому разрушению, хорошо работают при динамических нагрузках и в условиях пониженных

температур. Даже в сечениях до 1000...1500 мм в сердцевине после закалки образуется бейнит, а после высокого отпуска – сорбит отпуска. Применяют их для деталей ответственного назначения, таких как валы и роторы турбин, тяжело нагруженные детали компрессоров, редукторов и др. Однако они труднообрабатываемые резанием.

### **Машиностроительные специальные стали**

#### *Автоматные стали*

Автоматные стали должны хорошо обрабатываться резанием при больших скоростях резания, иметь ломкую короткую стружку и обеспечить высокое качество обработанной поверхности. Эти стали содержат повышенное содержание серы (до 0,08...0,30 %), фосфора (до 0,05...0,15 %) и марганца (0,70...1,55 %). Сера присутствует в виде сульфидов марганца, ориентированных в направлении прокатки, снижает коэффициент трения, охрупчивает стружку и способствует повышению качества обработанной поверхности. Фосфор повышает хрупкость, способствует образованию ломкой стружки. Однако повышенное содержание этих элементов снижает качество стали, снижает вязкость, пластичность, усталостную прочность, коррозионную стойкость, поэтому эти стали имеют ограниченное применение.

В соответствии с ГОСТ 1414–75 стали маркируются буквой А и далее указывается количество углерода в сотых долях процента. При наличии добавок свинца (0,15...0,30 %) после буквы А перед количеством углерода ставится буква С, например, АС12. Наличие кальция указывает буква Ц – АЦ20. Буква Г в конце марки указывает на повышенное содержание марганца, например, А40Г.

Стали А11, А12, А20 используют для изготовления крепежных деталей и мало нагруженных деталей сложной формы, к которым предъявляются требования высокой точности размеров и чистоты поверхности. Более нагруженные детали изготавливают из сталей А30, А40Г.

Свинцовосодержащие автоматные стали допускают обработку при повышенных на 30...40 % скоростях резания без снижения стойкости инструмента (АС14, АС40, АС45Г2). В автомобильной промышленности применяются также цементуемые и улучшаемые легированные стали АС12ХН, АС30ХМ, АС40ХГНМ и др. Стали АС38Г2, АС30ХМ, АС38ХГМ после закалки и высокого отпуска применяют для изготовления червяка рулевого управления, валика масляного насоса и др. Стали АС12ХН, АС12ХГН применяют для

изготовления оси сателлитов дифференциала, фланца масляного насоса, тяг, гаек, муфт и др.

Повышает производительность обработки, стойкость обрабатываемого инструмента введение в автоматные стали 0,04...0,10 % селена, например, стали А40ХЕ, А35Е и др. Селенсодержащие автоматные стали А35Е, А40ХЕ применяют после нормализации для деталей типа коленчатых валов, шатунов и др. Это позволяет увеличить скорость резания в 1,5...1,8 раза, а стойкость инструмента более чем в 2 раза.

Автоматные кальцийсодержащие (0,002...0,008 % Са) стали АЦ20, АЦ30, АЦ40Х, АЦ30ХН и другие с добавками свинца и теллура предназначены для изготовления термически упроченных деталей, обрабатываемых твердосплавными резцами при скоростях резания 100 м/мин и более.

#### *Рессорно-пружинные стали*

Рессорно-пружинные стали должны обладать высокими пределом текучести, упругими свойствами, пределом выносливости и сопротивлением хрупкому разрушению. Для этих целей используют стали, содержащие 0,5...0,8 % С, подвергаемые закалке и среднему отпуску, которые после термообработки имеют трооститную структуру. Стали должны обладать хорошей (сквозной) прокаливаемостью.

Для упругих элементов сечением до 5...8 мм, работающих при небольших нагрузках и температурах до 100 °С, можно использовать углеродистые стали марок 65, 70, 75, 80 (ГОСТ 1050–74).

Пружины и торсионы сечением до 18 мм изготавливают из сталей, легированных кремнием 55С2, 60С2А, 70С3А и др. Стали, легированные кремнием и марганцем, работают при температурах до 200 °С.

Повышенной теплостойкостью (до 300 °С) и меньшей чувствительностью к надрезу обладают стали, легированные хромом и ванадием, 50ХФА и 50ХГФА. Их применяют для изготовления рессор легковых автомобилей, клапанных и других пружин ответственного назначения.

Упругие элементы большего сечения (до 50...80 мм) изготавливают из сталей, дополнительно легированных хромом, ванадием, вольфрамом, типа 60С2ХФА, 65С2ВА, а для испытывающих большие динамические нагрузки – 60С2Н2А.

Для упругих элементов, работающих при температурах до 500 °С, используют стали 3Х2В8Ф, а до 600 °С – быстрорежущую сталь Р18.

Упругие элементы, работающие в агрессивных средах, изготавливают из высокохромистых сталей класса Х13 или Х18, например, 40Х13, 95Х18 и др.

#### *Шарикоподшипниковые стали*

Основными причинами выхода из строя подшипников качения являются усталостное выкрашивание рабочих поверхностей элементов подшипников, излом и разрушение сепараторов, тел качения и рабочих поверхностей колец.

Стали для изготовления элементов подшипников должны обладать высокой твердостью и износостойкостью в сочетании с высоким пределом контактной усталости и большой глубиной прокаливаемости. Структура стали должна быть равномерная без карбидной неоднородности.

Для элементов подшипников малого размера (до 15 мм) используют высокоуглеродистую хромистую сталь ШХ15, содержащую 1 % С и 1,5 % Сг, для подшипников большого размера (до 30 мм) – хромомарганцекремнистую сталь ШХ15СГ (1 % С, 1 % Мп, 0,5 % Si, 1,5% Сг), для более крупных – ШХ20СГ (ГОСТ 801–78). Закалку сталей проводят в масле, подогретом до 30...60 °С, с температуры 840...860 °С и отпуск при температуре 150...170 °С. Твердость колец должна быть 60...64 HRC, шариков – 62...66 HRC.

Для крупногабаритных роликовых подшипников диаметром 0,5...2 м (для прокатных станов, электрогенераторов), работающих при высоких динамических нагрузках, используются цементуемые стали 20Х2Н4А и 18ХГТ, подвергаемые цементации на глубину до 3 мм. Высокоскоростные и прецизионные подшипники качения изготавливают из особовысококачественных сталей специальных методов выплавки, отличающихся высокой однородностью строения. В конце обозначения таких марок ставится буква Ш, например, ШХ15-Ш. Для прецизионных подшипников применяют стали ШХ15Ц1 и 20Х2Н4А-Ш (особовысококачественная). Для подшипников, работающих в агрессивной среде (морской воде, кислотах) рекомендуются сталь 95Х18.

#### *Износостойкие стали*

Для изготовления деталей машин, работающих в условиях абразивного трения и высоких давлений, испытывающих ударные на-

грузки (траки гусеничных машин, щеки дробилок, крестовины железнодорожных и трамвайных путей, черпаки землечерпательных машин и др.), применяют литейную высокомарганцевую аустенитную сталь 110Г13Л, содержащую 0,9...1,3 % С и 11,5...14,5 % Мп (сталь Гатфильда).

В литом состоянии структура стали состоит из аустенита и избыточных карбидов типа  $Mn_3C$  и  $(Fe, Mn)_3C$ , выделяющихся по границам аустенитных зерен, снижающих прочность и вязкость стали. Поэтому литые изделия нагревают до температуры 1100 °С для растворения карбидов и закаливают с охлаждением в воде. Сталь после этого приобретает аустенитную структуру с твердостью порядка 2000 НВ и высокую вязкость. Сталь 110Г13Л хорошо поддается наклепу при ударных воздействиях в процессе эксплуатации, в результате чего твердость повышается до 6000 НВ. Соответственно возрастает износостойкость. Недостатком стали является ее плохая обрабатываемость резанием.

Изнашивание, связанное с ударным нагружением поверхности, наблюдается также при кавитации, возникающей при работе гребных винтов, лопастей газовых турбин, цилиндров гидронасосов. Для изделий, подвергающихся износу при воздействии потоков жидкости или газа, применяют сталь 30Х10Г10, 08Х18Н10Т и другие стали аустенитного класса, способные к наклепу и частичным мартенситным превращениям при ударных воздействиях.

В качестве износостойких применяют высокоуглеродистые сплавы, содержащие до 4 % углерода, легированные хромом, вольфрамом, титаном, содержащие в структуре до 50 % специальных карбидов. Для деталей, работающих при отсутствии ударных нагрузок, используют сплавы с мартенситной матрицей У25Х38, У30Х23Г2С2Т (цифры, стоящие после У, обозначают количество углерода в десятых долях процента). Для деталей, подвергающихся ударным нагрузкам (зубья ковшей экскаваторов, наконечники отбойных молотков и др.), применяют сплавы с аустенитно-мартенситной (У37Х7Г7С) или аустенитной (У11Г13, У30Г34) матрицей.

#### *Коррозионно-стойкие (нержавеющие) стали*

Устойчивость стали против коррозии повышается при введении в ее состав хрома, алюминия, кремния, способствующих образованию на поверхности детали защитных оксидных пленок и повышающих электрохимический потенциал стали.

По *структуре*, которая зависит от химического состава и технологии обработки, нержавеющей стали подразделяются на ферритные, мартенситные, мартенситно-ферритные, аустенитно-мартенситные, аустенитно-ферритные и аустенитные (ГОСТ 5632–72).

Типичными представителями ферритных сталей являются марки 08X13, 12X17, 08X17T, 15X25T, 15X28; мартенситно-ферритных – 12X13, мартенситных – 20X13, 30X13, 40X13, 95X18.

По *уровню коррозионной стойкости*, которая определяется содержанием хрома, эти стали можно разделить на три группы, содержащие: 13 % Cr, 17 % Cr и 28 % Cr. С увеличением количества хрома возрастает коррозионная стойкость сталей.

Стали, содержащие ~13 % хрома, стойки против общей коррозии в атмосферных условиях, в слабых растворах кислот, солей и в других слабоагрессивных средах при комнатной температуре. При нагреве и охлаждении они претерпевают фазовое  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращение и могут упрочняться при термообработке не теряя коррозионной стойкости. Эти стали используют для изготовления деталей, работающих на износ, в качестве упругих элементов или режущего инструмента после закалки и отпуска на нужную твердость.

Стали мартенситного класса 20X13, 30X13, 40X13 закаливают на мартенсит с охлаждением на воздухе. Отпуск применяют низкий при температуре ниже 450 °С и высокий при температурах 630...650 °С. В промежуточной зоне происходит распад мартенсита на ферритно-карбидную смесь, что снижает коррозионную стойкость сталей. Стали 20X13 и 30X13 после закалки с 1000 °С и высокого отпуска используют для изготовления деталей, работающих при больших циклических нагрузках в агрессивной среде (шестерни, валы). Сталь 40X13 после закалки и низкого отпуска (200...300 °С) применяется для изготовления хирургического и бытового режущего инструмента, а также шарикоподшипников, работающих в агрессивной среде.

Стали 08X13 и 12X13 по коррозионным свойствам близки к вышеназванным мартенситным сталям, но они имеют меньшую твердость, большую пластичность, вязкость и удовлетворительную свариваемость, могут подвергаться холодной обработке давлением, стойки к питтинговой коррозии. Используются эти стали для деталей с повышенной пластичностью, подвергающиеся ударным нагрузкам, деталей, работающих в слабоагрессивных средах (клапаны гидравлических прессов, лопатки гидравлических турбин, емкости).

Увеличение содержания хрома в стали до 17 % обеспечивает их стойкость в 65%-ной азотной кислоте при температурах до 50 °С, например, стали 12Х17, 08Х17, 08Х18Т1. Эти стали применяют для изготовления деталей оборудования пищевой и легкой промышленности. В качестве термообработки используется отжиг при температуре 700...780 °С, с целью получения более однородного твердого раствора и увеличения коррозионной стойкости.

При содержании хрома до 28 % увеличивается стойкость стали в азотной кислоте, расширяется температурный интервал стойкости в области малых и средних концентраций растворов кислот.

Основную группу аустенитных сталей составляют стали класса 18...10, в которых содержится около 18 % хрома и около 10 % никеля, например, 12Х18Н9, 12Х18Н10Т, 08Х18Н10Т и др. Стали обладают высокой пластичностью, имеют хорошую стойкость к окислительным средам, умеренную прочность, хорошо свариваются точечной сваркой, хорошо обрабатываются давлением, парамагнитны. Стали этого класса обладают высокой стойкостью в 65%-ной азотной кислоте при температурах до 85 °С, 100%-ной серной кислоте при температурах до 90 °С, смеси азотной и серной кислот до 60 °С, 40%-ной фосфорной кислоте до 100 °С. Стойки стали к органическим кислотам, щелочам, морской атмосфере, тропикоустойчивы. Применяют эти стали для изготовления изделий, контактирующих с агрессивными пищевыми средами (емкости, трубопроводы и др.). Применяются они также в холодильной и криогенной технике. Однако эти стали дорогие.

Для оборудования, работающего в слабоагрессивных средах и криогенной технике, применяют более дешевые стали типа 10Х14Г14Н4Т.

#### *Жаростойкие и жаропрочные стали*

Под *жаростойкостью* (окалиностойкостью) понимается способность металла сопротивляться химическому воздействию газовой среды при высоких температурах. Повышению жаростойкости сталей способствует легирование их хромом, образующим плотные защитные оксидные пленки. Введение 9 % хрома повышает жаростойкость стали 40Х9С2 до 800 °С, 17 % хрома (08Х17Т) – до 900 °С. Практически все коррозионностойкие стали являются также и жаростойкими.

Под *жаропрочностью* понимается способность материала сопротивляться пластической деформации и разрушению при высоких температурах.

Стали перлитного класса, легированные хромом и молибденом (12ХМ, 12Х1МФ), применяют в нормализованном или улучшенном состоянии для изготовления узлов и деталей паропроводов, коллекторов энергетических установок, работающих при температурах до 550 °С.

Для деталей энергетических установок, работающих при температурах до 600 °С, используют мартенситные стали типа 15Х11ФМ, 15Х12ВНМФ, подвергаемые закалке с 1000...1050 °С и отпуску на троостит или сорбит. Клапаны двигателей внутреннего сгорания изготавливают из сталей 40Х9С2, 40Х10С2М.

Для работы при температурах 600...700 °С используются стали аустенитного класса 09Х14Н16Б, 45Х14Н14В2М, подвергаемые закалке и старению.

#### ***Тема 4.2. Инструментальные стали.***

##### ***Стали и сплавы со специальными свойствами.***

К инструментальным сталям относятся углеродистые и легированные стали, обладающие высокой твердостью, прочностью, износостойкостью. Обычно это заэвтектоидные стали и стали ледебуритного класса, имеющие после термообработки мартенситную структуру с распределенными в ней твердыми карбидными включениями. Используются также доэвтектоидные стали, не содержащие избыточных карбидов, но имеющие более высокую вязкость. При всем многообразии используемых материалов и видов инструмента наиболее целесообразна их классификация по свойствам и назначению.

По *теплостойкости* инструментальные стали подразделяют на три группы: нетеплостойкие, полутеплостойкие и теплостойкие.

К *нетеплостойким* сталям относятся углеродистые и низколегированные стали, содержащие до 4...5 % легирующих элементов, сохраняющие свои свойства до 200 °С, например, У8, У10, ХВСГ и др. При нагреве выше 200 °С начинается выделение из мартенсита углерода и коагуляция карбидов цементитного типа, что приводит к снижению твердости и износостойкости стали. Высокую твердость эти стали приобретают в результате мартенситного превращения при закалке.

В качестве легирующих элементов применяют карбидообразующие элементы Cr, W, Mo. Эффективно введение 0,1...0,2 % V. В сталях, легированных W и V, присутствуют также карбиды типа M<sub>6</sub>C и MC в небольших количествах. Закалка сталей производится с

невысоких температур (780...880 °С), т. к. карбиды  $M_3C$  легко растворимы в аустените при нагреве выше линии  $A_{c1}$ . Эти стали обладают высокими технологическими свойствами (хорошо обрабатываются резанием и давлением в холодном состоянии). Однако они уступают полутеплостойким и теплостойким сталям по износостойкости, сопротивлению пластическим деформациям, прочности.

Применяют их для изготовления режущего инструмента сечением 15...25 мм, работающего с небольшими скоростями резания, испытывающего умеренные напряжения в поверхностных слоях, штампов холодного деформирования для обработки мягких материалов, деревообрабатывающего, слесарно-монтажного и измерительного инструмента.

Стали повышенной прокаливаемости (сечением до 80...90 мм) применяют для круглых плашек, зенкеров, протяжек, вытяжных штампов, пресс-форм для изготовления полимерных деталей и др. (ХВСГ, ХВГ, 9ХС и др.).

*Полутеплостойкие* стали также приобретают высокую твердость и прочность в результате мартенситного превращения при закалке и сохраняют ее при температурах до 400 °С. К ним относятся высокоуглеродистые высокохромистые стали, содержащие 3...18 % хрома, а также легированные небольшим количеством молибдена, вольфрама, ванадия, например, 9Х5ВФ, Х12М и др. Эти стали в структуре после термообработки содержат большое количество карбидов хрома типа  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$  и легированный цементит, обладающих большой устойчивостью против коагуляции.

К группе *теплостойких* относятся высоколегированные ледебуритные стали, сохраняющие высокую твердость, прочность и износостойкость при температурах до 600 °С и выше. Для них характерно упрочнение как за счет мартенситного превращения при закалке, так и дисперсионного твердения при высоком отпуске (при температурах 500...625 °С). Упрочняющими фазами являются карбиды вольфрама, ванадия, молибдена (типа  $M_6C$ ), а также для некоторых сталей – интерметаллидные соединения.

Все эти группы сталей мало отличаются по твердости и прочности при нормальных температурах, но по-разному ведут себя при нагреве.

Необходимо учитывать тот факт, что для инструмента, испытывающего значительные динамические нагрузки, важным свойством является повышенная вязкость. Для этих целей используются

доэвтектоидные стали, содержащие 0,4...0,7 % С (иногда и менее), с троосто-мартенситной структурой после термообработки.

Отличаются между собой инструментальные стали и по прокаливаемости, что необходимо учитывать при выборе материалов особенно для крупногабаритных изделий.

По назначению инструментальные стали можно разделить на три основных категории:

- стали для режущего инструмента;
- стали для штампового и ударного инструмента;
- стали для измерительного инструмента.

#### *Стали для режущего инструмента*

Материалы для изготовления режущего инструмента должны обладать высокой твердостью до 62...68 HRC, износостойкостью и теплостойкостью, способностью длительное время сохранять режущую способность рабочих кромок инструмента.

Для изготовления деревообрабатывающего инструмента и для обработки пластмасс применяют нетеплостойкие стали. Зубила, отвертки, топоры и др. изготавливают из стали У7А, У8А, имеющие после термообработки трооститную структуру. Фрезы, пилы, напильники, хирургический инструмент изготавливают из углеродистых инструментальных заэвтектоидных сталей У10, У11, У12, У13, имеющих после термообработки структуру мартенсита и избыточных карбидов железа. Для изготовления сверл используют высококачественные стали У12А, У13А.

Углеродистые инструментальные стали подвергают двойной термообработке: предварительной и окончательной. Для получения структуры зернистого перлита их подвергают сфероидизирующему отжигу при температуре 740...760 °С. При этом улучшается обрабатываемость сталей. Окончательная термическая обработка заключается в закалке с температуры 780...810 °С и низком отпуске при температурах 180...200 °С.

Перечисленные стали имеют небольшую прокаливаемость и используются для изготовления инструмента небольшого сечения, пригодного для резания материалов низкой твердости при малых скоростях резания (до 5...8 м/мин). Инструмент рекомендуется закалывать в масле. Из этих сталей могут быть изготовлены также инструменты диаметром или наибольшей толщиной до 25 мм, режу-

шая часть которых приходится только на поверхностный слой, например, напильники, зенкера, метчики и др.

Последнее время для режущего инструмента в основном применяют легированные стали 9ХФ, 6ХС, 7ХФ, 11ХФ, В2Ф и др., теплостойкость которых сохраняется до 250...270 °С.

Прокаливаемость до 60...80 мм имеют стали 9ХС, ХВСГ, которые применяют для изготовления инструмента большего сечения с закалкой в масле, например, сверл, разверток, протяжек и др.

Более высокой стойкостью обладает инструмент, изготавливаемый из высоколегированных сталей, используемый для обработки древесины твердых пород, композитов на основе полимеров, например, 5Х6НФТ, 6Х3ФС, Р6М5, Р12Ф3 и др.

Нетеплостойкие стали применяются также и для режущего инструмента по металлу, в основном для слесарного инструмента (ножовочные полотна, напильники, метчики, развертки сечением не более 15 мм). Ножовочные полотна, граверный инструмент изготавливают из сталей, содержащих до 2...4 % ванадия (В2Ф, ХВ4) с закалкой в водных растворах.

Высокой теплостойкостью отличаются быстрорежущие стали, которые сохраняют мартенситную структуру, высокую прочность, твердость и износостойкость до температур 600...620 °С. Быстрорежущие стали после термообработки имеют структуру высоколегированного отпущенного мартенсита с карбидами. Режущий инструмент из этих сталей позволяет обработку металлов со скоростями резания в 8...10 раз большими, чем инструментом из углеродистых сталей У10, У10А.

Быстрорежущие стали и сплавы подразделяются на стали умеренной, повышенной и высокой теплостойкости. К сталям умеренной теплостойкости относятся Р18, Р12, Р6М5, сохраняющие свои свойства до 615...620 °С. Эти стали используются для обработки конструкционных сталей и сплавов с  $\sigma_{\text{в}} \leq 1000$  МПа и твердостью ниже 2300 НВ.

Стали повышенной теплостойкости, к которым относятся Р6М5К5, Р9М4К8, Р12Ф3, В3М14К23, Р18К5Ф2 и др., сохраняют работоспособность до температуры 650 °С и выше. Эти стали используются для обработки конструкционных сталей и сплавов с  $\sigma_{\text{в}} > 1000$  МПа, а также труднообрабатываемых нержавеющей и жаропрочных сталей и сплавов, а также сплавов на основе титана и др.

Быстрорежущие стали после прокатки иликовки для снижения твердости и улучшения обрабатываемости подвергают изотермическому отжигу при температуре 740 °С до полного превращения аустенита в перлитно-сорбитную структуру. Инструмент из быстрорежущей стали нагревают под закалку ступенчато с выдержкой в расплавленных солях до температур 1210...1290 °С в зависимости от состава сталей. Закалку проводят в масле. После закалки инструмент подвергают обычно трехкратному отпуску при температуре 550...570 °С в течение 45–60 мин (рис. 4.2.1). Применяется также сочетание обработки холодом с отпуском. Применение трехкратного отпуска или обработки холодом позволяет сократить количество остаточного аустенита в структуре, т. к. после закалки его остается около 30 %.

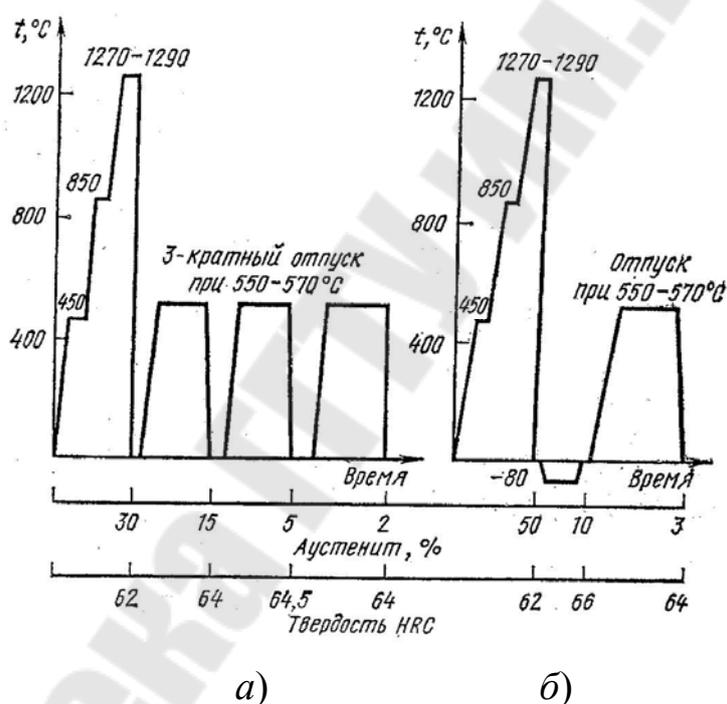


Рис. 4.2.1. Схемы режимов термической обработки инструментов из быстрорежущей стали:  
 а – закалка и трехкратный отпуск;  
 б – закалка, обработка холодом, отпуск

Стали *высокой теплостойкости* сохраняют твердость ~60 HRC при нагреве до 700...730 °С (В11М7К23). Упрочнение в них достигается за счет образования интерметаллидов, например, типа  $Co_7W_6$ . Стойкость инструмента при обработке труднообрабатываемых материалов повышается в 10...15 раз.

### *Штамповые стали*

Штамповые стали применяют для изготовления штампов холодного и горячего деформирования, пуансонов, матриц, фильер, пресс-форм для литья под давлением. В зависимости от температурных условий деформирования металла различают штамповые стали для холодного и горячего деформирования.

#### *Стали для штампов холодного деформирования*

Стали этого типа должны обладать высокой твердостью (до 58...65 HRC), высокой прочностью и износостойкостью, в сочетании с повышенной вязкостью. В связи с тем, что в процессе деформирования металла штампы разогреваются от трения до 200...350 °С, они должны обладать теплостойкостью до 400 °С (для крупногабаритных штампов).

В зависимости от назначения различают три вида штамповых сталей:

- для вырубных и вытяжных штампов;
- для штампов холодного выдавливания;
- для высадочных и чеканочных штампов.

Для вытяжных и вырубных штампов применяют углеродистые стали марок У10...У12 и низколегированные стали Х, ХВГ, ХВСГ. После закалки и низкого отпуска при температуре 150...180 °С они имеют твердость ~60 HRC при сохранении сравнительно вязкой сердцевины вследствие невысокой прокаливаемости сталей. Эти стали применяют для малогабаритных штампов. Более высокую износостойкость и прокаливаемость имеют стали с повышенным содержанием хрома Х6Ф8, Х12, Х12М, Х12Ф1, относящиеся к классу полутеплостойких. Стали Х12М и Х12Ф1 при закалке в масле имеют прокаливаемость до 180...200 мм и применяют их для изготовления крупногабаритных штампов со сложными поверхностями. Однако эти стали имеют карбидную неоднородность и труднообрабатываемы, т. к. после отжига сохраняют высокую твердость (2100...2600 НВ) вследствие присутствия в структуре большого количества карбидов хрома типа Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Более высокую износостойкость и равномерную мелкозернистую структуру имеют стали Х12Ф4М и Х6Ф4М, но они несколько дороже.

Для штампов холодного выдавливания, испытывающих большие удельные давления (до 2500 МПа), применяют полутеплостойкие стали 6Х4М2ФС, 8Х4В3МФ2, 8Х4В2С2МФ. Для повышения стойкости рабочие поверхности штампов можно подвергнуть азотированию.

Для высадочных и чеканочных штампов, работающих при высоких ударных нагрузках, применяют стали 7ХЗ, 6ХЗФС.

#### *Стали для штампов горячего деформирования*

Штампы горячего деформирования и формы для литья под давлением подвергаются воздействию горячего металла, резких перепадов температур, высоких давлений и динамических нагрузок. Поэтому для таких изделий выбирают стали, обладающие высокими механическими свойствами при повышенных температурах (до 500...700 °С), окалино- и разгаростойкостью, высокой износостойкостью, теплопроводностью и большой прокаливаемостью для обеспечения необходимых механических свойств по всему сечению штампа.

Для этих целей применяются среднеуглеродистые легированные стали, содержащие 0,3...0,6 % углерода, легированные хромом, никелем, вольфрамом, молибденом, титаном, ванадием. Инструмент из этих сталей обычно подвергают закалке с отпуском при температуре 550...680 °С для получения трооститной или троостосорбитной структуры.

Крупные ковочные штампы и инструменты с разогревом до 550°С изготавливают из полутеплостойких сталей 5ХНМ, 5ХГМ, подвергая их закалке в масле с отпуском при температуре 550...580 °С до твердости 40...45 НRC. Штампы небольших размеров изготавливают из стали 4ХЗВМФ. Средненагруженный инструмент с разогревом до 600 °С, а также с большой рабочей поверхностью и нагревом до 500 °С изготавливают из сталей 4Х5В2ФС и 4Х5МФ1С.

При разогреве поверхностей до 700 °С применяют стали повышенной теплостойкости 3Х2В8Ф и 5ХЗВ3МФС.

Для повышения твердости и стойкости штампов при высоких температурах применяют диффузионное хромирование и борирование рабочих поверхностей штамповой оснастки.

При изготовлении пресс-форм для литья под давлением и пресования цветных металлов и сплавов используют стали 3Х2В8Ф и 3Х2М2Ф.

#### *Стали для изготовления измерительного инструмента*

Рабочие поверхности измерительного инструмента должны иметь высокую твердость и износостойкость, геометрическую стабильность размеров, чтобы обеспечить высокую точность измерения в процессе его эксплуатации. Измерение линейных размеров всегда

производится в охлажденном состоянии деталей, поэтому требования по теплостойкости к материалу отсутствуют. Кроме того, эти стали должны обладать хорошей обрабатываемостью для получения высокого класса чистоты поверхности и малой деформативностью при термической обработке. Твердость рабочих поверхностей инструмента должна быть 60...64 HRC.

Для изготовления измерительного инструмента используются низколегированные высокоуглеродистые хромистые стали X, XГС, ХВГ, 9ХС, а также углеродистые стали У8...У12.

Для обеспечения высокой твердости и стабильности размеров инструмента в процессе эксплуатации закалку проводят в масле. Для особо точных инструментов дополнительно проводится обработка холодом при температуре  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  и длительный (до 30 ч) низкотемпературный отпуск (старение) при температуре 120...170  $^{\circ}\text{C}$ , что предотвращает процесс старения и распада мартенсита в течение всего периода эксплуатации инструмента.

Для измерительного инструмента могут применяться цементуемые стали 18ХГТ, 20Х, 12ХН3А, подвергаемые цементации, или стали 50 и 55 с поверхностной закалкой ТВЧ. Для крупногабаритного инструмента сложной геометрической формы используют азотируемую сталь 38Х2МЮА.

### ***Стали с особыми физическими свойствами***

К этой группе сталей относятся стали, для которых основными критериями их использования являются не механические, а специфические физические свойства – магнитная проницаемость, остаточная индукция, коэрцитивная сила, удельное электросопротивление и др.

#### ***Магнитные стали***

По поведению материалов в магнитном поле различают три группы магнитных сталей: магнитотвердые, магнитомягкие и парамагнитные.

***Магнитотвердые материалы*** используют для изготовления постоянных магнитов. Они имеют остаточную индукцию при перемагничивании 0,5...1 Тл, коэрцитивную силу до 560 кА/м. Намагничивание этих материалов проводят в сильных электрических полях при напряженности поля более 1000 кА/м. Важной характеристикой этих материалов является максимальная удельная магнитная мощность.

По способу изготовления постоянных магнитов магнитотвердые материалы подразделяются на литые, деформируемые и порошковые.

Магнитотвердые литые стали на основе железа содержат около 1 % углерода, 12...35 % никеля и 6,5...16 % алюминия. Кроме того, в них дополнительно вводят медь, кобальт, титан, ниобий. Улучшению магнитных свойств этих сталей способствует их закалка от температуры 1200...1280 °С с последующим отпуском при температуре 590...650 С. К недостаткам литых сплавов системы Fe–Ni–Al следует отнести высокую твердость и повышенную хрупкость, что затрудняет их механическую обработку.

Деформируемые магнитотвердые стали содержат более 1 % углерода и легируются хромом. Для улучшения магнитных свойств дополнительно легируют их кобальтом и молибденом. Эти сплавы хорошо обрабатываются давлением в горячем состоянии и резанием, что позволяет получать из них как листовые магнитные материалы, так и магниты больших размеров. Однако эти материалы обладают невысокой магнитной мощностью (до 2,4 кДж/м<sup>2</sup>). В обозначении марок деформируемых магнитотвердых сплавов впереди ставится буква Е, например, ЕХ3, ЕХ5К5, ЕХ9К15М2.

Порошковые магнитотвердые материалы также изготавливают на основе Fe–Ni–Al. Спекание порошков осуществляется в атмосфере аргона или в иной защитной атмосфере при температуре 1300 °С. Последующая термообработка при тех же режимах, как и для литых сплавов улучшает магнитные свойства. Эта технология используется для получения мелких и точных по размеру магнитов. Обозначаются такие сплавы буквами ММК (магнит металлокерамический) и далее идет цифра, показывающая порядковый номер сплава, например, ММЛ1, ММК17.

*Магнитомягкие стали* применяются для изготовления сердечников катушек, электромагнитов, трансформаторов, магнитопроводов, статоров и роторов электродвигателей и др. Эти материалы должны иметь высокую магнитную проницаемость, низкую коэрцитивную силу и малые потери при перемагничивании.

В качестве магнитного материала используются технически чистое и электролитическое железо, содержащие 0,02...0,04 % С. Их применяют в основном для изделий небольших размеров из-за сложной технологии получения.

Более широкое применение получили низкоуглеродистые, содержащие 0,005...0,05 % С, кремнистые электротехнические стали.

Кремния вводится в эти стали 0,8...4,8 %. Кремний, образуя с железом твердый раствор, значительно повышает электросопротивление, снижает потери на вихревые токи, повышает магнитную проницаемость, снижает коэрцитивную силу и сужает петлю гистерезиса. Однако при количестве его более 3 % увеличивается хрупкость стали.

Электротехническая сталь для магнитных цепей электрических машин, аппаратов и приборов поставляется в виде листов, рулонов и резаной ленты. Маркировка электротехнических сталей цифровая. Первая цифра обозначает класс стали по структурному состоянию и виду прокатки, вторая – содержание кремния, третья – группу по основной нормируемой характеристике. Вместе эти три цифры характеризуют тип стали, а четвертая цифра обозначает код цифрового значения нормируемого параметра. Чем больше цифра, тем меньше удельные потери.

По структурному состоянию и виду прокатки стали обозначаются цифрой: 1 – горячекатаная изотропная, 2 – холоднокатаная изотропная, 3 – холоднокатаная анизотропная. По содержанию кремния стали подразделяются на группы: 0 – кремния до 0,4 %, 1 – от 0,4 до 0,8 %, 2 – от 0,8 до 1,8 %, 3 – от 1,8 до 2,8 %, 4 – от 2,8 до 3,8 %, 5 – от 3,8 до 4,8 %. По основной нормируемой характеристике (третья цифра) их подразделяют на группы от 0 до 7 по уровню удельных потерь при различной магнитной индукции и частоте. Например, сталь 1211 – горячекатаная тонколистовая сталь, содержащая 0,8–1,8 % Si, удельные потери при магнитной индукции 1,5 Тл и частоте 50 Гц необходимо посмотреть в справочнике. Последний показатель зависит от толщины листа.

Стали с меньшим содержанием кремния 2011, 2211 используются для сердечников, работающих при частотах до 100 Гц и напряженности поля до  $5 \cdot 10^4$  А/м. Стали с повышенным содержанием кремния 2311, 2411 и др. применяют при частотах до 400 Гц, но в полях напряженностью более  $10^2$  А/м.

*Стали с высоким электросопротивлением для нагревательных элементов*

Стали этой категории имеют структуру твердых растворов и легированы в основном хромом и алюминием. Количество углерода в них ограничено (0,06...0,12 %), т. к. с увеличением количества углерода снижается пластичность сталей и сокращается срок службы нагревательных элементов. Наиболее широкое применение для этих целей получили стали X13Ю4, 0X23Ю5, 0X27Ю5А, удельное электрическое сопротивление которых составляет от 1,18 до 1,47 Ом · мм<sup>2</sup>/м.

Выпускаются эти материалы в виде лент и проволоки. К их недостаткам можно отнести низкую пластичность.

### **Тема 4.3. Чугуны**

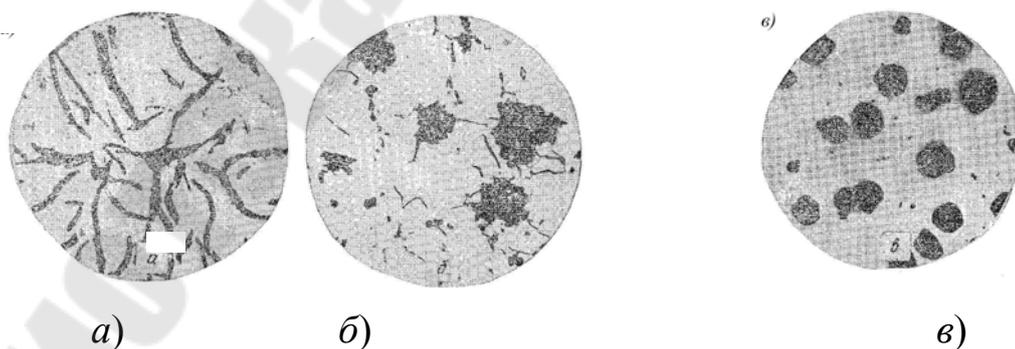
*Чугунами* называются сплавы железа с углеродом, содержащие от 2,14 до 6,67 % углерода. Углерод в чугунах может находиться в виде цементита, графита или одновременно цементита и графита. В зависимости от состояния углерода в чугуне различают:

– белый чугун, в котором весь углерод находится в связанном состоянии, в виде цементита, придающего ему специфический белый цвет и блеск в изломе;

– серый, ковкий и высокопрочный чугуны, у которых весь углерод или его часть находится в свободном состоянии в виде графита.

В качестве конструкционных материалов широкое применение получили серые, ковкие и высокопрочные чугуны. Графит, содержащийся в чугунах, обеспечивает им хорошую обрабатываемость резанием и хорошие антифрикционные свойства. Вместе с тем включения графита нарушают сплошность металлической основы чугунов и снижают пластичность и прочность. Между собой чугуны отличаются условиями образования графитных включений и их формой.

У серого чугуна форма графита пластинчатая, у ковкого хлопьевидная, у высокопрочного шаровидная (рис. 4.3.1).



*Рис. 4.3.1.* Различные формы графита в чугуне (шлифы не травлены):

*a* – пластинчатый (серый чугун); *б* – хлопьевидный (ковкий чугун); *в* – шаровидный (высокопрочный чугун)

Белые чугуны получают при быстром охлаждении отливки и кристаллизация их происходит в соответствии с метастабильной диаграммой Fe–Fe<sub>3</sub>C.

В зависимости от количества углерода в чугуне они делятся на доэвтектические, со структурой перлит, ледебурит и цементит вторичный, содержащие от 2,14 до 4,3 % углерода; эвтектические, со структурой ледебурита, содержащие 4,3 % углерода; заэвтектические, со структурой ледебурит и цементит, содержащие более 4,3 % углерода.

Белые чугуны имеют высокую твердость и хрупкость, практически не поддаются обработке резанием. Применение их весьма ограничено. Используются в основном они как передельные для получения стали и ковкого чугуна.

Образование графита происходит при кристаллизации сплавов железа с углеродом в соответствии с диаграммой Fe–C (стабильной диаграммой). *Графитизацией* называется процесс выделения графита при кристаллизации из жидкой фазы или при охлаждении сплавов железа с углеродом. Графитизация чугуна является диффузионным процессом и протекает весьма медленно. При графитизации цемента необходим предварительный распад цементита и растворение углерода в аустените. В одной и той же отливке чугун может иметь различную структуру при резкой разнотолщинности детали в отдельных участках.

На процесс графитизации большое влияние оказывает кремний, содержание которого в чугунах составляет от 0,5 до 5 %. Марганец препятствует графитизации и его содержание в чугунах обычно не более 1,0 %. Сера является вредной примесью в чугуне, т. к. снижает жидкотекучесть, способствует образованию газовых пузырей, увеличивает усадку, препятствует графитизации. Содержание серы в чугунах допускается от 0,02 до 0,12 %. Фосфор не влияет на графитизацию, но увеличивает жидкотекучесть чугуна за счет образования легкоплавкой (950...980 °C) фосфидной эвтектики. Обычно фосфора вводится до 0,3 %.

Микроструктура серого, ковкого и высокопрочного чугунов характеризуется структурой металлической основы и формой графита.

В зависимости от содержания углерода, связанного в цементит, различают:

– половинчатый чугун – большая часть углерода, более 0,8 %, находится в виде цементита (структура чугуна перлит + ледебурит + графит);

- на перлитной основе – 0,7...0,8 % углерода находится в виде цементита в составе перлита (структура чугуна перлит + графит);
- на ферритно-перлитной основе – 0,1...0,7 % углерода находится в виде цементита, входящего в перлит (структура чугуна перлит + феррит + графит);
- на ферритной основе – практически весь углерод находится в свободном виде (структура чугуна феррит + графит).

По сравнению с металлической основой графит обладает меньшей прочностью, т. к. включения графита нарушают сплошность металлической основы, и они являются концентраторами напряжений в системе. Поэтому форма частиц графита оказывает большое влияние на прочностные свойства чугунов.

### *Серые чугуны*

Серые чугуны содержат графит пластинчатой формы, вследствие чего они имеют невысокие механические свойства при растяжении. Относительное удлинение при разрыве составляет около 0,5 %, низка ударная вязкость. Однако они имеют высокую твердость и прочность на сжатие, обладают хорошей жидкотекучестью и малой усадкой, хорошо обрабатываются резанием, т. к. имеют ломкую стружку, имеют хорошие антифрикционные свойства. Маркируется серый чугун (ГОСТ 1412–85) буквами СЧ и цифрами, обозначающими величину временного сопротивления при разрыве в МПа · 10<sup>-1</sup>, например СЧ10 ( $\sigma_{\text{в}} = 100$  МПа). Наиболее широко используются доэвтектические чугуны с содержанием углерода 2,4...3,8 %. С увеличением содержания углерода ухудшаются механические свойства, ниже 2,4 % С – хуже литейные свойства.

На структуру и свойства чугуна оказывают влияние содержание кремния и толщина стенки детали (рис. 4.3.2). На диаграммах выделены 5 характерных областей, отличающихся по структуре металлической основы. Химический состав используемых серых чугунов соответствует областям III, IV, V приведенных диаграмм. Механические свойства чугунов зависят от свойств металлической основы, размеров и формы графитовых включений. С увеличением количества перлита в основе возрастает прочность, твердость и износостойкость чугунов. Чем крупнее и прямолинейнее форма графитовых включений, тем ниже сопротивление серого чугуна растягивающим напряжениям.

Ферритные серые чугуны СЧ10, СЧ15 применяют для изготовления малоответственных деталей, испытывающих небольшие нагрузки – строительных колонн, фундаментных плиток, фланцев, крышек, маховиков, корпусов редукторов и насосов, тормозных барабанов и др.

Ферритно-перлитные чугуны СЧ20, СЧ25 используют для изготовления деталей сельхозмашин, станков, автомобилей (блоки цилиндров, картеры двигателей, зубчатые колеса), суппортов и станин станков и др., работающих при повышенных нагрузках.

Перлитные чугуны СЧ30...СЧ45 применяют для отливки станин мощных станков и механизмов, поршней, цилиндров, деталей антифрикционного назначения, работающих в условиях больших нагрузок (деталей компрессоров, гильз блоков цилиндров дизельных двигателей, корпусов насосов, арматуры тормозной пневматики и гидроприводов).

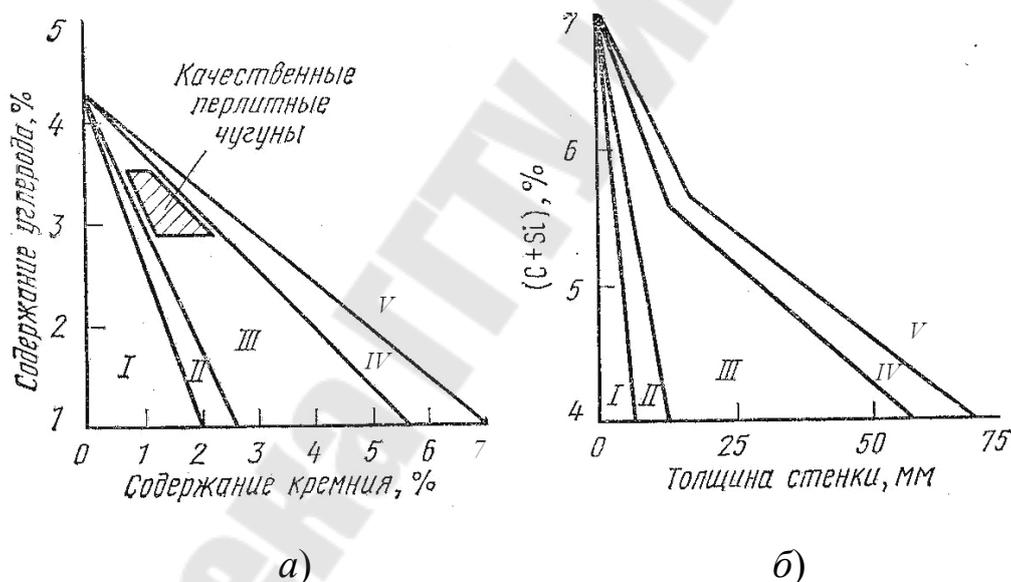


Рис. 4.3.2. Структурные диаграммы для чугунов:

- а – влияние содержания углерода и кремния на структуру чугуна при толщине стенки отливки 50 мм;
- б – влияние толщины стенки отливки и состава чугуна на структуру чугуна: I – белые; II – половинчатые; III – серые перлитные; IV – серые феррито-перлитные; V – серые ферритные чугуны

Отливки из серого чугуна подвергают отжигу для снятия напряжений при температуре 500...570 °С в течение 3...10 ч при ох-

лаждении вместе с печью. При этом внутренние напряжения снижаются на 80...90 %. Применяется также естественное старение на складах в течение 6...10 месяцев, благодаря чему на 40...50 % снижаются внутренние напряжения. Для повышения механических свойств и износостойкости применяется закалка с отпуском, а также азотирование.

Для изготовления антифрикционных деталей используют антифрикционные серые чугуны АЧС-1 и АЧС-2 на перлитной основе для работы с закаленными или нормализованными валами и АЧС-3 на перлитно-ферритной основе для работы с нетермообработанными валами.

Отбеленный чугун, поверхностные слои которого имеют структуру белого (или половинчатого), а сердцевина – серого чугуна, применяют для изготовления валков прокатных листовых станков, шаров для мельниц и других деталей, не подвергающихся механической обработке. Поверхности деталей имеют высокую твердость 4000...5000 НВ и износостойкость, в том числе и в абразивной среде.

### ***Высокопрочные чугуны***

Высокопрочный чугун содержит графит шаровидной формы, обладающей минимальной поверхностью при данном объеме, который меньше ослабляет металлическую матрицу. Для сфероидизации графита в жидкий чугун перед разливкой в ковш вводят щелочные или щелочно-земельные модификаторы, например, магний в количестве 0,03...0,07 % (чаще всего в виде лигатуры). Высокопрочные чугуны по своим свойствам близки к литым углеродистым сталям, обладая хорошими литейными свойствами и обрабатываемостью резанием, способностью гасить вибрации и хорошей износостойкостью, они имеют меньшую плотность и стоимость.

Маркируются высокопрочные чугуны (ГОСТ 7293–85) буквами ВЧ и цифрами, обозначающими временное сопротивление при разрыве МПа · 10<sup>-1</sup>. ВЧ35, ВЧ40 – на ферритной основе, ВЧ45 – на феррито-перлитной и ВЧ50...ВЧ120 – на перлитной основе.

Применяются высокопрочные чугуны как заменители сталей в автомобилестроении для изготовления коленчатых валов, поршней, крышек цилиндров, деталей прокатных станков, корпусов насосов, вентилях и др., работающих при высоких циклических нагрузках и в условиях изнашивания.

Для повышения прочностных свойств возможно применение закалки с отпуском при температуре 500...600 °С. При необходимо-

сти увеличения пластичности применяют отжиг, способствующий сфероидизации перлита.

Детали антифрикционного назначения изготавливают из антифрикционных высокопрочных чугунов АЧВ-1 для работы в узлах трения при повышенных скоростях в паре с термообработанным валом и АЧВ-2 для работы в паре с нетермообработанным валом.

Выпускаются также чугуны с вермикулярным графитом. Эти чугуны имеют промежуточную структуру между высокопрочными и серыми: до 40 % шаровидного графита и вермикулярного (в виде тонких прожилок). Вермикулярная форма графита формируется под действием комплексных модификаторов, содержащих магний и редкоземельные элементы. Чугуны с вермикулярным графитом обозначаются буквами ЧВГ и далее указывается временное сопротивление в кгс/мм<sup>2</sup>.

Производятся четыре марки чугунов с вермикулярным графитом: ЧВГ30, ЧВГ35, ЧВГ40 – на ферритной основе и ЧВГ45 – на ферритно-перлитной основе. Чугуны с вермикулярным графитом имеют большее относительное удлинение при разрыве, чем серые: чугун ЧВГ30 – 3 %, ЧВГ45 – 0,8 %.

### ***Ковкие чугуны***

У ковкого чугуна графит имеет хлопьевидную форму и получают его из белого доэвтектического чугуна путем длительного высокотемпературного отжига. Для получения ковкого чугуна используют белые чугуны, содержащие 2,5...3 % С, 0,7...1,5 % Si, 0,3...3 % Mn, < 0,12 % S и < 0,18 % P. Из ковкого чугуна получают изделия толщиной не более 40...50 мм, при большей толщине в центре образуется пластинчатый графит.

При получении перлитного ковкого чугуна производится медленный в течение 20...25 ч нагрев отливок из белого доэвтектического чугуна до температуры 950...970 °С. Исходная структура белого чугуна перлит + ледебурит + цементит вторичный. При нагреве выше  $A_{c1}$  после превращения перлита в аустенит фазовый состав чугуна становится аустенит + ледебурит + цементит вторичный. В результате длительной выдержки при температуре 950...970 °С происходит распад цементита, входящего в ледебурит, а также избыточного вторичного цементита, и выделение углерода в свободном состоянии в виде графита. К концу первой стадии графитизирующего отжига структура чугуна состоит из аустенита и графита. При непрерывном охлаждении отливок до комнатной температуры при переходе через температуру эвтектоидных превращений  $A_{r1}$  из аустенита образуется

перлит и чугун приобретает структуру, состоящую из графита и перлита (рис. 4.3.3).

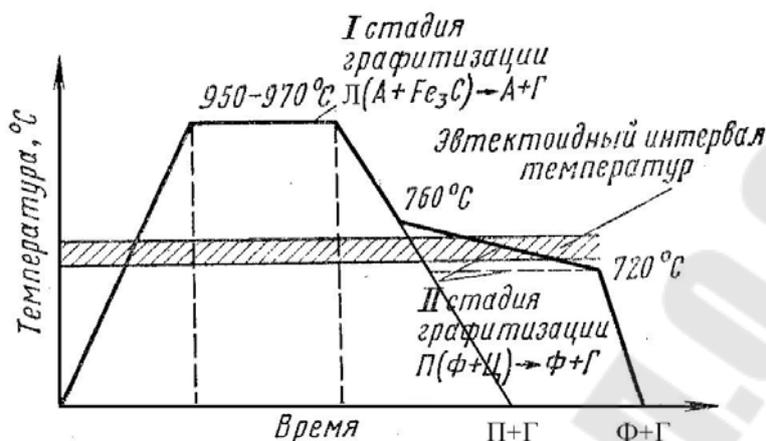


Рис. 4.3.3. Схема отжига ковкого чугуна

Для получения ковкого чугуна на ферритной основе отливки загружают в специальные ящики и засыпают песком или стальными стружками с целью защиты от окисления и как в предыдущем случае нагревают до температуры 950...970 °С, выдерживают 10...15 ч и медленно охлаждают до температуры 740 °С. Затем проводится вторая стадия графитизации путем длительной выдержки (25...30 ч) при температуре несколько ниже температуры эвтектоидных превращений (740...720 °С), обеспечивая распад цементита, входящего в перлит. Таким образом весь углерод выделяется в свободном состоянии и чугун имеет структуру, состоящую из феррита и графита.

Ферритные чугуны в изломе имеют черный бархатистый цвет вследствие большого количества графита. Перлитные чугуны, имеющие в своем составе цементит, в изломе имеют серый сталистый цвет. Для ускорения отжига применяют легирование чугунов алюминием, бором, висмутом или отжиг проводят в защитной атмосфере. Время отжига сокращается до 24...60 ч, вместо 80...100 ч. Ковкие чугуны на ферритной основе более пластичны ( $\delta$  до 16...18 %), а на перлитной основе имеют более высокую прочность и твердость.

Маркировка ковких чугунов (ГОСТ 1215–79) производится буквами КЧ и указанием временного сопротивления разрыву и относительного удлинения, например, КЧ 37-12, где  $\sigma_B = 370$  МПа и  $\delta = 12$  %.

Ковкие чугуны применяют для изготовления деталей, испытывающих ударные и вибрационные знакопеременные нагрузки, работающие в условиях трения и износа. Широкое применение получили

они в сельскохозяйственном, автомобильном, транспортном и текстильном машиностроении.

Ферритные чугуны КЧ 37-12, КЧ 35-10, КЧ 30-6 (черносердечные) применяют для изготовления деталей, испытывающих высокие статические и динамические нагрузки (картеры редукторов, ступицы и др.).

Перлитные чугуны КЧ 50-4, КЧ 60-3 (белосердечные), имеющие высокую прочность, хорошие антифрикционные свойства, твердость до 2700 НВ, используют для производства вилок карданных валов, тормозных колодок, муфт (в основном тонкостенных деталей).

### ***Специальные легированные чугуны***

Кроме серых, ковких и высокопрочных чугунов выпускаются также специальные легированные чугуны: износостойкие, жаростойкие, коррозионностойкие.

*Износостойкие* чугуны легируют никелем, хромом, титаном, вольфрамом, молибденом и др. Их используют для изготовления тормозных барабанов автомобилей, дисков сцепления, суппортов токарных станков, гильз цилиндров и др. В обозначении марок этих чугунов на первом месте ставится буква И, далее буква Ч и далее, как и у сталей, легирующий элемент и его количество, например, ИЧХ12Г3М.

*Жаростойкие* чугуны легируют хромом (до 30 %), кремнием (до 6 %) и алюминием (до 25 %). В обозначении их марок на первом месте ставится буква Ж, далее идут легирующие элементы и их количество, как и у износостойких, например, ЖЧХ30 (около 30 % Cr). Хромистые чугуны используют для изготовления деталей печей, вагонок и др., работающих при температурах до 900 °С.

Кремнистые чугуны (ЖЧС5,5) допускают работу изделий при температурах до 800 °С.

Наиболее высокой жаростойкостью (до 1150 °С) обладают чугуны, легированные алюминием, например, ЖЧЮ22.

### ***Термическая и химико-термическая обработки чугунов***

Для чугунов применяют практически такие же виды термических и химико-термических обработок, как и для сталей, но с корректировкой режимов.

Отжиг для снятия внутренних напряжений производится при температуре 500...650 °С для отливок из серого и высокопрочного чугунов. Длительность выдержки 3...10 ч в зависимости от размеров отливок.

Графитизирующий отжиг для серых и высокопрочных чугунов проводят при температурах 680...750 °С в течение 1...4 ч с целью графитизации цементита, содержащегося в перлите, и получения структуры феррит + перлит + графит или феррит + графит. Графитизация снижает прочность и твердость, но улучшает обрабатываемость резанием.

Для отливок из отбеленного или половинчатого чугуна применяют отжиг при температуре 900...950 °С в течение 1...5 ч для графитизации избыточного цементита или цементита ледебурита и получения структуры перлит + графит.

Нормализация серого, ковкого и высокопрочного чугунов проводится при температуре 850...950 °С для увеличения количества связанного углерода в результате растворения части графита в аустените и получения перлитного или перлитно-ферритного чугуна вместо ферритного, что повышает твердость и износостойкость.

Закалка серого, ковкого и высокопрочного чугунов проводится при нагреве до температуры 850...930 °С с выдержкой 0,5...3 ч и охлаждением в воде или масле. Образуется структура, состоящая из мартенсита и графита. Твердость поверхности достигает 55...60 HRC. Применяют для чугунов также изотермическую и поверхностную закалку.

Отпуск для деталей, работающих на износ, производят при температурах 250...300 °С или 400...600 °С.

Повышение твердости, износостойкости, коррозионной стойкости деталей из высокопрочных чугунов осуществляется путем их азотирования. Увеличение жаростойкости обеспечивает алитирование. С целью повышения твердости, износостойкости, жаро- и коррозионной стойкости применяется диффузионное хромирование. Режимы химико-термических обработок чугунов аналогичны, как и для сталей.

#### ***Тема 4.4. Цветные металлы и сплавы.***

##### ***Сплавы на основе меди и алюминия.***

###### ***Медь и сплавы на ее основе***

Цветные металлы чаще всего имеют характерную окраску (красную, желтую, белую). В большинстве своем обладают высокой пластичностью, малой твердостью, относительно низкой температурой плавления.

По сходным свойствам цветные металлы подразделяются на: легкие, плотность которых ниже 3 г/см<sup>3</sup> (Be, Al, Mg); легкоплавкие (Zn, Cd, Sn, Pb, Bi и др.); тугоплавкие, с температурой плавления

выше 1539 °С (Ti, Cr, W, Mo, V, Nb и др.); благородные (Ag, Pd, Pt, Au и др.); урановые (U, Th, Ra и др.); щелочные (Li, Na, K); щелочно-земельные (Ba, Ca и др.); редкоземельные (Ce, Pr и др.).

В машиностроении наибольшее применение нашли конструкционные сплавы на основе меди, алюминия, магния и титана.

*Медь* – металл красного цвета с температурой плавления 1083 °С, имеющий гранцентрированную кубическую решетку. Плотность меди составляет 8,94 г/см<sup>3</sup>. Временное сопротивление при разрыве меди в литом состоянии  $\sigma_{\text{в}} = 160$  МПа. Обладает она наибольшей после серебра электро- и теплопроводностью. Хорошо сопротивляется коррозии в обычных атмосферных условиях, в пресной и морской воде, других агрессивных средах, но обладают плохой устойчивостью в сернистых газах и аммиаке. Медь хорошо обрабатывается давлением, но плохо резанием, имеет невысокие литейные свойства из-за большой усадки, плохо сваривается, но легко подвергается пайке. В чистом виде медь широко используется в электронике и электротехнике.

В машиностроении среди конструкционных материалов нашли применение сплавы на основе меди. В качестве легирующих элементов в медь вводят алюминий, железо, никель, олово, цинк, серебро и другие элементы, растворимые в меди и повышающие твердость и предел прочности при разрыве, а также свинец, который нерастворим в меди, но улучшает обрабатываемость резанием и антифрикционные свойства. Цинк, олово и алюминий увеличивают пластичность меди, повышают предел прочности до 500 МПа и коррозионную стойкость. Введение бериллия позволяет повысить упругость и  $\sigma_{\text{в}}$  до 1100 МПа, улучшить антифрикционные свойства.

По *технологическим свойствам* сплавы на основе меди подразделяются на литейные и деформируемые.

По *способности упрочняться* при термической обработке различают сплавы, упрочняемые термообработкой и неупрочняемые.

По *химическому составу* сплавы на основе меди подразделяются на латуни, бронзы и медно-никелевые сплавы.

#### *Латуни*

*Латунями* называются двойные или многокомпонентные сплавы на основе меди, в которых основным легирующим элементом является цинк. При введении других элементов латуни называются специальными по наименованию элементов.

Латуни обозначаются буквой Л, после чего следуют первые буквы основных легирующих элементов, образующих сплав, и правее цифры, характеризующие их содержание в сплаве. Применяется следующее буквенное обозначение элементов: О – олово, Ц – цинк, С – свинец, Мц – марганец, Ж – железо, Ф – фосфор, Б – бериллий, Х – хром, Н – никель, А – алюминий.

По технологическому признаку латуни подразделяются на литейные и деформируемые.

*Литейные латуни* (ГОСТ 17711–80) предназначены для изготовления фасонных отливок, обладают хорошей жидкотекучестью, мало склонны к ликвации и обладают антифрикционными свойствами. В обозначениях литейных латуней после буквы Л следует буква Ц и далее цифры, указывающие содержание цинка в сплаве, далее следуют буква, обозначающая легирующий элемент, и цифра, указывающая его количество. Например, ЛЦ40Мц3А (в латуни содержится 40 % Zn, 3 % Mn, до 1 % Al и 56 % Cu).

*Деформируемые латуни* (ГОСТ 15527–80) предназначены для изготовления труб, прутков, полос, проволоки и другого сортамента. В обозначении двойных деформируемых латуней после буквы Л идут цифры, указывающие содержание меди в сплаве, например, Л90 (90 % Cu и 10 % Zn). В сложных латунях после буквы Л идут буквенные обозначения всех легирующих компонентов, а затем цифры через черточку, показывающие их содержание, начиная с меди, например, ЛЖМц59-1-1 (59 % Cu, 1 % Fe, 1 % Mn, 39 % Zn). Простые латуни с содержанием цинка 3...10 % называют томпак, содержащие до 20 % цинка – полутомпак.

По сравнению с медью латуни обладают большей прочностью, коррозионной стойкостью и лучшей обрабатываемостью.

Практическое применение имеют латуни, содержащие до 45 % цинка, имеющие структуру однофазную  $\alpha$  - латуни или двухфазной  $\alpha+\beta'$ -латуни. Фаза  $\alpha$  представляет собой твердый раствор цинка в меди с ГЦК решеткой. Предельная растворимость цинка в меди составляет 39 % (рис. 4.4.1).

При содержании цинка более 39 % в структуре появляется  $\beta$  – фаза, представляющая собой твердый раствор на базе электронного соединения CuZn с ОЦК решеткой, имеющей неупорядоченное расположение атомов. При температуре ниже 460 °С  $\beta$  – фаза переходит

в  $\beta'$  – фаза с упорядоченным расположением атомов, более твердую и более хрупкую.

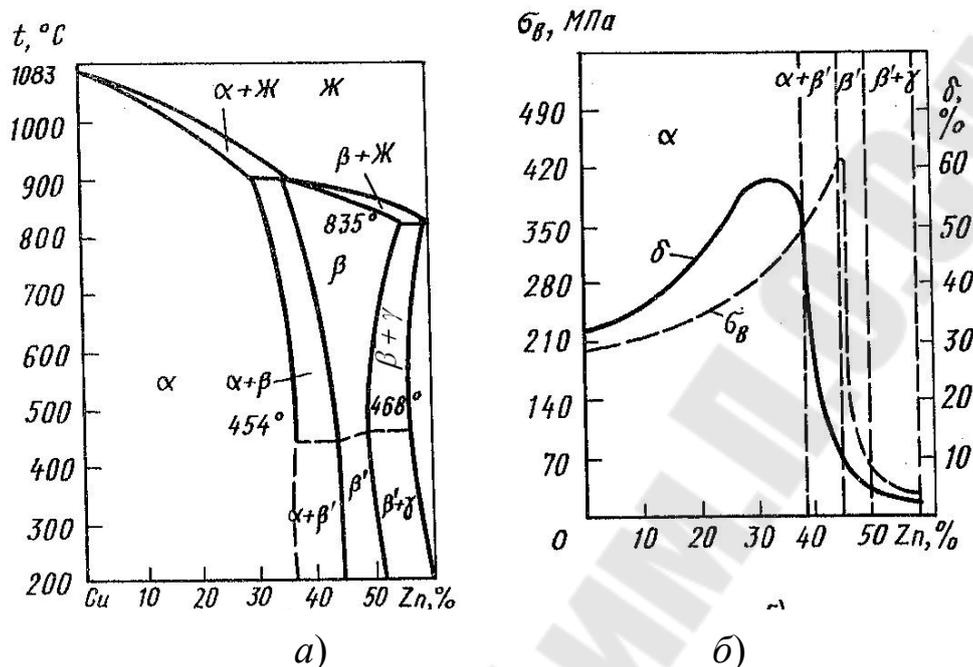


Рис. 4.4.1. Диаграмма состояния Cu–Zn (а) и влияние количества цинка на механические свойства меди (б)

Максимальную пластичность имеют латуни, содержащие 30 % цинка. С увеличением содержания цинка до 45 % прочность растет, но увеличивается хрупкость. Переход латуни в однофазное состояние со структурой  $\beta'$  – фаза приводит к резкому снижению прочности.

Однофазные  $\alpha$  - латуни хорошо обрабатываются давлением, они высоко пластичны и хорошо деформируются в холодном состоянии.

Двухфазные латуни обладают лучшими литейными свойствами. Обработку их пластическим деформированием проводят при нагреве выше температуры превращения  $\beta' \rightarrow \beta$  (несколько выше 700 °С). Микроструктура латуней приведена на рис. 4.4.2.

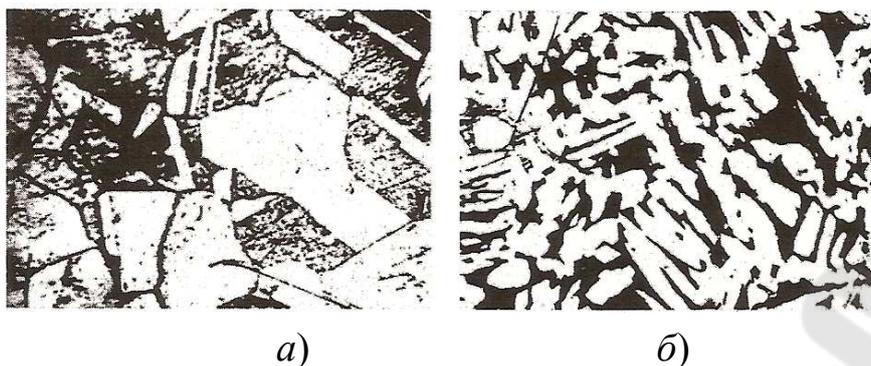


Рис. 4.4.2. Микроструктуры латуней:  
*a* – однофазной; *б* – двухфазной (темная –  $\beta'$ -фаза,  
 светлая –  $\alpha$ -фаза)

Из однофазных  $\alpha$ -латуней (Л90, Л80, Л68) изготавливают холодным деформированием полосы, листы, из которых методами глубокой вытяжки получают ленты, гильзы патронов, трубки теплообменников, проволоку, сильфоны, радиаторные трубки, а также шайбы, втулки, уплотнительные кольца и др. Предел прочности при разрыве этих материалов до 330 МПа. Большей прочностью (до 450 МПа) обладают легированные деформируемые латуни ЛС59-1, ЛЖМц59-1-1, ЛАЖ 60-1-1. Высокой коррозионной стойкостью отличаются латуни, легированные оловом, называемые морскими латунями, ЛО70-1, ЛО62-1. Легированные латуни применяют для изготовления труб, полос, прутков и других профилей.

Литейные латуни содержат большее количество цинка и легирующих элементов. Обычно их легируют алюминием, железом, никелем, оловом, кремнием. Кремний улучшает жидкотекучесть, свариваемость, способность к горячей и холодной пластической деформации. Алюминий повышает прочность и твердость латуней. Алюминиевые латуни после закалки и старения имеют временное сопротивление при разрыве до 700 МПа.

Литейные латуни отливают в кокиль, в землю и используют для изготовления арматуры и деталей в судостроении (ЛЦ16К4), различных втулок, вкладышей, подшипников (ЛЦ40С), деталей ответственного назначения, гребных винтов (ЛЦ40Мц3Ж), червячных валов, гаек нажимных винтов, работающих в тяжелых условиях (ЛЦ23А6Ж3Мц2). Высокими коррозионными свойствами в морской воде обладают латуни, легированные оловом.

Механические свойства некоторых широко используемых латуней приведены в табл. 4.4.1.

Таблица 4.4.1

**Свойства промышленных латуней, обрабатываемых давлением  
(ГОСТ 15527–70)**

Латунь	Массовая доля, %		$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$ , %	НВ
	Cu	прочих элементов	МПа			
Л90	88...91	–	260	120	45	530
Л68	67...70	–	320	91	55	550
Л63	62,0...65,0	–	330	110	50	560
Л60	59...62	–	380	160	25	770
ЛА77-2	76...79	1,75...2,5 Al	400	140	55	600
ЛАН59-3-2	57...60	2,5...3,5 Al 2...3 Ni	380	300	50	750
ЛН65-5	64...67	5...6,5 Ni	400	170	65	600
ЛЖМц59-1-1	57...60	0,1...0,4 Al 0,6...1,2 Fe 0,5...0,8 Mn 0,3...0,7 Sn	450	170	50	880
ЛМц58-2	57...60	1...2 Mn	400	160	40	850
ЛО70-1	69...71	1...1,5 Sn	350	100	60	600
ЛС59-1	57...60	0,8...1,9 Pb	400	140	45	900
ЛК80-3	79...81	2,5...4 Si	300	200	58	1000

*Бронзы*

*Бронзами* называются двойные или многокомпонентные сплавы меди с оловом, алюминием, свинцом, бериллием, кремнием и другими элементами, в том числе и цинком, среди которых цинк не является основным легирующим элементом. В зависимости от основного легирующего элемента бронзы называются оловянными, алюминиевыми и др. Особенно широко в машиностроении применяются оловянные бронзы, легированные дополнительно цинком, свинцом, фосфором, никелем и др.

Бронзы маркируются буквами Бр, правее которых, как и в латунях, располагаются легирующие элементы и их содержание. Бронзы также подразделяются на литейные и деформируемые.

*Бронзы литейные* (ГОСТ 613–79) применяются для изготовления фасонных отливок, содержат большое количество олова, цинка,

свинца, фосфора (до 1 %). В обозначении их, аналогично латуням, за буквами Бр ставятся легирующие элементы и их содержание в процентах, например, Бр06Ц6С3 (6 % Sn, 6 % Zn, 3 % Pb, 85 % Cu).

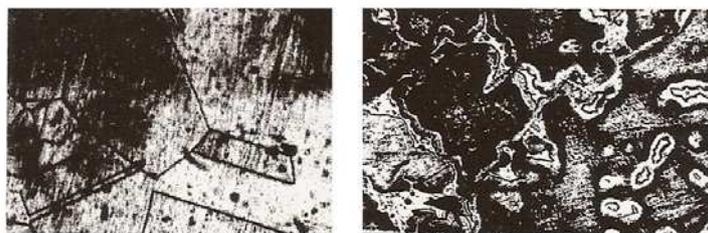
Литейные бронзы содержат большее количество олова (до 15 %), цинка до 4...10 %, свинца до 3...6 %, фосфора до 0,4...1 % и имеют двухфазную структуру:  $\alpha$  – твердый раствор и твердые хрупкие включения, например,  $\delta$  – фазы ( $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ ), входящие обычно в структуру эвтектоида.

*Бронзы деформируемые* (ГОСТ 5017–74), обычно имеющие однофазную структуру, применяют для изготовления полуфабрикатов (прутков, полос, лент, проволоки и др.). Как и в латунях, в обозначении деформируемых бронз после Бр указываются легирующие элементы, а затем через дефис их количество, например, БрОЦ4-3.

*Оловянные бронзы* содержат до 10...12 % олова, имеют большой интервал кристаллизации и поэтому склонны к ликвации, образованию рассеянной пористости, при резком охлаждении имеют явно выраженное дендритное строение. С увеличением содержания олова в бронзе увеличивается ее хрупкость, вследствие увеличения количества твердых и хрупких электронных соединений  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ , ( $\delta$  – фазы)

Оловянные бронзы превосходят латуни по прочности и стойкости в морской воде, имеют большую износостойкость. Двухфазные бронзы обладают хорошими литейными свойствами, низким коэффициентом усадки. Недостатком отливок из этих бронз является наличие микропор и сравнительно высокая стоимость. Двойные оловянные бронзы обладают пониженными литейными свойствами. Для улучшения технологических свойств и повышения механических их дополнительно легируют свинцом, цинком, фосфором.

Деформируемые оловянные бронзы содержат 3...7 % Sn, до 5 % Zn и Pb, до 0,4 % P. Структура их однофазна и представляет собой твердый раствор легирующих компонентов в меди с ГЦК решеткой (рис. 4.4.3). Бронзы обладают высокой пластичностью, поставляются в виде прутков, труб и лент в нагартованном (твердые) и отожженном (мягкие) состоянии. Их прочность до 350 МПа и относительное удлинение при разрыве до 50 %. Однофазные бронзы после пластического деформирования имеют хорошие упругие свойства.



а)

б)

Рис. 4.4.3. Микроструктуры бронз:

а – деформированной однофазной с 5 % Sn после рекристаллизации; б – литой двухфазной с 10 % Sn

Для облегчения обрабатываемости давлением бронз применяют гомогенизирующий отжиг при 700...750 °С с последующим быстрым охлаждением. Для снятия внутренних напряжений осуществляют отжиг при температуре 550 °С в течение 1 ч.

Некоторые из бронз, получивших широкое применение, приведены в табл. 4.4.2.

Таблица 4.4.2

**Механические свойства оловянных бронз**

Марка бронзы	$\sigma_b$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$	$\psi$	НВ
	МПа		%		
Деформируемые бронзы (ГОСТ 5017–74)					
БрОФ6,5-0,15	400	250	65	80	700
БрОФ6,5-0,4	400	250	65	80	800
БрОФ4-0,25	340	–	50	85	630
БрОЦ4-3	350	65	40	–	600
БрОЦ4-4 – 2,5	350	130	40	34	600
Литейные бронзы (ГОСТ 613–79)					
БрОЗЦ7С5Н1	210	170	5	–	600
БрОЗЦ12С5	210	–	5	–	600
БрО4Ц4С17	150	–	6	–	600
БрО5Ц5С5	180	100	4	–	600
БрО10Ц2	250	180	5	–	800
БрО10Ф1	270	195	3...10	10	900

Литейные бронзы имеют предел прочности при разрыве до 170...200 МПа и малое относительное удлинение (до 5...10 %). Оловянные литейные бронзы обладают усадкой до 0,8 % при литье в землю и 1,4 % при литье в кокиль и применяются для изготовления сложных фасонных отливок. Они хорошо обрабатываются резанием,

имеют хорошие антифрикционные свойства, высокую коррозионную стойкость в пресной и морской воде, широко применяются для пароводяной арматуры, работающей под давлением.

Из *безоловянных* наибольшее применение получили алюминиевые, кремнистые и бериллиевые бронзы.

Более дешевыми являются *алюминиевые бронзы*. Жидкотекучесть у них ниже, коэффициент усадки больше, чем у оловянных, отсутствует пористость в отливках. Изделия могут работать при повышенных напряжениях, т. к. они обладают более высокой прочностью ( $\sigma_B$  до 600 МПа). Бронзы устойчивы в морской воде и во влажной тропической атмосфере.

Алюминиевые бронзы содержат до 11 % алюминия, имеют высокую коррозионную стойкость, хорошие механические и технологические свойства, легко обрабатываются давлением в горячем состоянии, а при содержании алюминия менее 8 % – и в холодном (рис. 4.4.4).

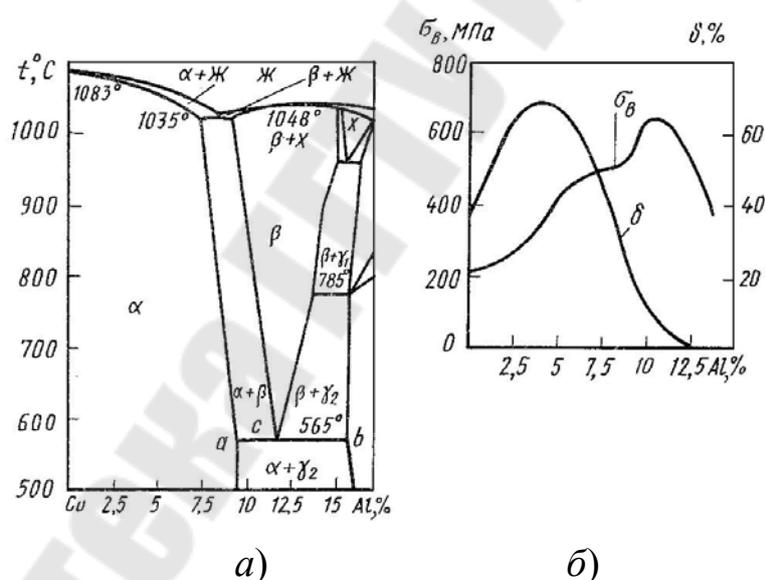


Рис. 4.4.4. Диаграмма состояния системы Cu–Al (а) и влияние количества алюминия на механические свойства сплава (б)

Наиболее часто применяются бронзы БрА5, БрА7 и добавочно легированные Ni, Mn, Fe и др. Используют их для изготовления втулок, направляющих седел, фланцев, шестерен и других небольших ответственных деталей. Бронзы обладают хорошей жидкотекучестью, однако наблюдается значительная усадка и газопоглощение.

Бронзы, содержащие 9...11 % Al и легированные Ni, Mn, Fe, могут быть упрочнены закалкой с дисперсионным старением. Закалку проводят при температуре 980 °С, а отпуск при 400 °С. Термообработка позволяет повысить предел прочности при разрыве, например, для бронзы БрА10Ж4Н4 со 170 до 400 МПа.

*Кремнистые бронзы* содержат до 3,5 % кремния, например, БрКМц3-1. Легко обрабатываются давлением, резанием, хорошо свариваются, обладают высокими механическими свойствами, упругостью и коррозионной стойкостью. Применяют их для изготовления пружин и упругих элементов приборов и радиооборудования, деталей, работающих в агрессивных средах (пресная и морская вода), при повышенных температурах (до 250 °С).

*Бериллиевые бронзы* содержат до 2...2,5 % бериллия, например, БрБ2, упрочняются термообработкой (закалка от 800 °С в воде и последующее искусственное старение при температуре 300...350 °С), имеют высокие механические свойства (после термообработки  $\sigma_{\text{в}}$  до 1200 МПа), высокий предел упругости, хорошую коррозионную стойкость и теплостойкость, хорошие антифрикционные свойства, хорошо обрабатываются резанием и свариваются, не дают искры при ударе. Применяют их для работы во взрывоопасных условиях. Бериллиевые бронзы дорогие.

#### *Сплавы меди с никелем*

Сплавы меди с никелем подразделяются на конструкционные и электротехнические. Промышленное применение получили конструкционные сплавы куниаль, нейзильбер, мельхиор.

Куниаль – сплав, состоящий из 92...84 % меди, 6...13 % никеля и 1,5...3 % алюминия, упрочняется термообработкой, обладает высокими механическими свойствами и упругостью, коррозионной стойкостью. Применяют его для изготовления деталей повышенной прочности, пружин и ряда электротехнических изделий.

Нейзильбер – сплав, содержащий 15 % никеля, 20 % цинка, 65 % меди, похож по цвету на серебро, стоек к атмосферной коррозии. Используется в приборостроении и часовой промышленности.

Мельхиор – медно-никелевый сплав, легированный железом и марганцем (до 1 %), обладающий высокой коррозионной стойкостью, в частности, в морской воде. Применяется для изготовления деталей теплообменных аппаратов, штампованных и чеканных изделий.

### *Алюминий и его сплавы*

*Алюминий* относится к категории легких металлов. Плотность его  $2,7 \text{ г/см}^3$ . Температура плавления  $660 \text{ }^\circ\text{C}$ . Обладает высокими электро- и теплопроводностью, пластичностью и коррозионной стойкостью. Электропроводность технического алюминия составляет 65 % от электропроводности меди при более чем в 3 раза меньшей плотности. На воздухе алюминий легко окисляется, образуя на поверхности пленку оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , предохраняющую металл от дальнейшего окисления и коррозии в атмосферных условиях, воде и других средах. Алюминий стоек к азотной и органическим кислотам, пищевым продуктам, однако разрушается щелочами, соляной и серной кислотами, плохо обрабатывается резанием. Алюминий имеет ГЦК решетку и не претерпевает полиморфных превращений.

*Технический алюминий* обладает высокой пластичностью, но низкой прочностью  $\sigma_{\text{в}} \leq 100 \text{ МПа}$ , выпускается в виде листов, прутков проволоки, других полуфабрикатов и маркируется АД0 и АД1. В качестве примесей в техническом алюминии присутствуют Fe, Si, Cu, Mn, Zn, которые понижают тепло- и электропроводность, пластичность и коррозионную стойкость. Применяют технический алюминий для ненагруженных деталей и элементов конструкций, когда требуется легкость, пластичность, хорошая свариваемость, коррозионная стойкость, тепло- и электропроводность (витражи, трубопроводы, кабель, конденсаторы и т. д.). Более широкое применение в качестве конструкционных материалов получили сплавы на основе алюминия, многие из которых обладают высокой удельной прочностью  $\sigma_{\text{в}}/\rho$ , близкой к таковой для сталей.

В качестве легирующих элементов в алюминиевых сплавах используют Cu, Mg, Si, Mn, Zn, реже Be, Li, Ni, Ti, Zr. Большинство легирующих элементов образуют с алюминием твердые растворы ограниченной растворимости и интерметаллидные соединения типа  $\text{CuAl}_2$  ( $\Theta$ -фаза),  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  ( $S$ -фаза) и др.

Маркируются алюминиевые сплавы следующим образом: буква А в начале марки обозначает технический алюминий, АК – ковочный алюминиевый сплав, Д – дуралюмин, В в начале марки – высокопрочный алюминиевый сплав. Буквы АЛ обозначают литейные алюминиевые сплавы. После этих букв следует условный номер сплава. За условным номером могут идти обозначения, характеризующие состояние сплава: М – мягкий (отожженный); Т – термооб-

работанный (закалка и старение); Н – нагартованный; П – полунгартованный.

По технологическим свойствам алюминиевые сплавы можно разделить на три группы:

- деформируемые;
- литейные;
- получаемые методом порошковой металлургии.

По способности упрочняться путем термической обработки алюминиевые сплавы подразделяются на упрочняемые термообработкой и термически неупрочняемые. Типовая диаграмма состояния алюминий – легирующий элемент приведена на рис. 4.4.5.

Точка *k* соответствует предельной растворимости легирующего элемента в алюминии. Для кремния она составляет 1,65 %, меди – 5,7 %, магния – 17,4 %, цинка – 32 %. Соответственно и разная будет температура эвтектических превращений этих сплавов: 578 °С – для кремния, 548 °С – для меди, 449 °С – для магния и 275 °С – для цинка.

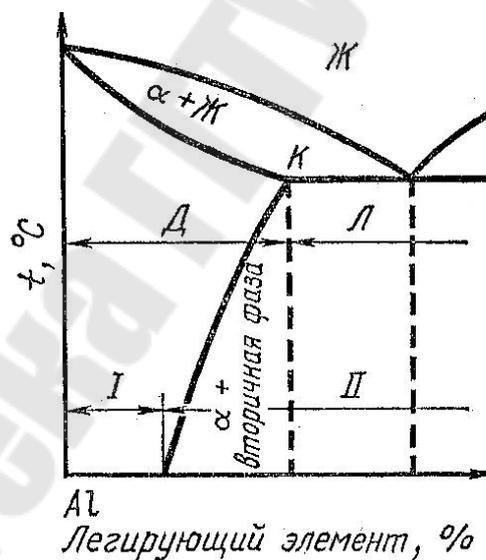


Рис. 4.4.5. Типовая диаграмма состояния сплавов алюминий – легирующий элемент (схема):  
Д – деформируемые сплавы; Л – литейные сплавы;  
I и II – сплавы неупрочняемые и упрочняемые термической обработкой соответственно

Однофазные  $\alpha$ -сплавы имеют высокую пластичность, поэтому эти сплавы хорошо обрабатываются давлением и относятся к деформируемым сплавам. Сплавы, содержащие количество легирующего элемента менее его предельной растворимости при комнатной температуре, термически не упрочняются.

#### *Термическая обработка алюминиевых сплавов*

Для упрочнения алюминиевых сплавов применяют закалку и старение. Устранение неравновесных структур и деформационных дефектов, снижающих пластичность, осуществляется отжигом.

Закалка алюминиевых сплавов заключается в нагреве сплавов до температуры, при которой избыточные интерметаллидные фазы полностью или большей частью растворяются в  $\alpha$  – твердом растворе, выдержке при данной температуре и быстром охлаждении до комнатной температуры для получения перенасыщенного твердого раствора. На рис. 4.4.6 приведена схема диаграммы состояния для системы алюминий–медь, на которой пунктиром показаны зоны нагрева сплавов под закалку.

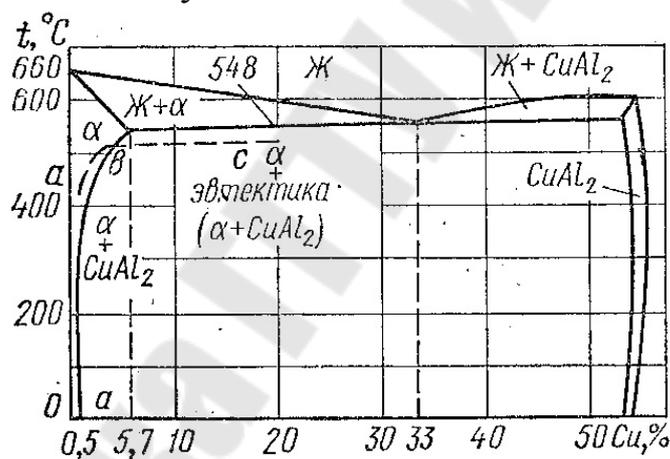


Рис. 4.4.6. Диаграмма состояния Al–Cu

Время выдержки в печи, необходимое для растворения интерметаллидных фаз, зависит от структуры сплавов, типа печи и толщины изделия и составляет от 10 мин до 3,5 ч. Охлаждение обычно проводят в холодной воде, а фасонных отливок – в подогретой до 50...100 °С.

После закалки изделия подвергают старению естественному или искусственному. Естественное старение проводят при нормальных условиях в течение нескольких суток, а искусственное – в течение 10...24 ч при повышенных температурах (при 100...150 °С – низкотемпературное, при 200...250 °С – высокотемпературное ста-

рение), с увеличением температуры длительность выдержки уменьшается.

При естественном и низкотемпературном старении атомы меди перемещаются в пределах кристаллической решетки  $\epsilon$  – твердого раствора и собираются по плоскости 100 в пластинчатые образования, так называемые зоны Гинье–Престона. При высокотемпературном старении происходит образование дисперсных частиц  $\theta$ -фазы ( $\text{CuAl}_2$ ).

Перед обработкой давлением для устранения дендритной ликвации и неравновесных эвтектических включений по границам зерен применяют гомогенизирующий отжиг при температуре 450...520 °С с выдержкой 4...40 ч и последующим охлаждением на воздухе или с печью.

Для снятия наклепа и получения мелкого зерна в деформированном сплаве применяют рекристаллизационный отжиг при температуре 350...500 °С с выдержкой 0,5...2,0 ч. Отжиг для разупрочнения сплавов, прошедших закалку и старение, проводят при 350...450 °С в течение 1...2 ч. При этом происходит полный распад перенасыщенного твердого раствора и коагуляция упрочняющих фаз. Скорость охлаждения выбирается не выше 30 °С/ч.

*Деформируемые алюминиевые сплавы (ГОСТ 4784-74)*

*Дуралюмины* содержат 0,5...5 % Cu, 0,4...1,8 % Mg, 0,4...0,9 % Mn, хорошо деформируются в горячем и холодном состоянии, упрочняются путем термообработки, после которой удовлетворительно обрабатываются резанием. Хорошо свариваются точечной сваркой и не свариваются сваркой плавлением, отличаются высокой удельной прочностью. Листовой дуралюмин подвергают плакированию алюминием высокой чистоты слоем  $\delta = 4$  % от толщины листа. В этом случае в обозначении марки в конце добавляется буква А, например, Д16А. Изготавливают из дуралюмина силовые каркасы самолетов, строительные конструкции, кузова грузовых автомобилей и другие изделия, воспринимающие переменные нагрузки при температурах до 250 °С.

*Сплав авиаль (АВ)* содержит 0,1...0,5 % Cu, 0,45...0,9 % Mg, 0,15...0,35 % Mn, 0,5...1,2 % Si. По прочности авиаль уступает дуралюмину, но обладает лучшей пластичностью в холодном и горячем состоянии, удовлетворительно обрабатывается резанием после термообработки, сваривается контактной и аргонодуговой сваркой, имеет высокую коррозионную стойкость. Закалку деталей производят от температуры 515...525 °С с охлаждением в воде и последую-

щим естественным или искусственным старением. Применяется авиаль для изготовления полуфабрикатов (трубы, листы и т. д.), используемых в конструкциях, несущих умеренные нагрузки, лопастей винтов вертолетов, рамных конструкций и др.

*Высокопрочные сплавы В95, В96* содержат кроме Cu, Mn, Mg добавки Zn, Cr. Обладают более высокой прочностью, чем дуралюмины, но чувствительны к концентраторам напряжений, имеют меньшую коррозионную стойкость под напряжением, меньший предел выносливости. Сплавы обладают хорошей пластичностью в горячем состоянии, хорошо деформируются в холодном состоянии после отжига. Закалка деталей производится от температуры 460...470 °С с охлаждением в воде и последующим старением при 135...140 °С в течение 6 ч. Применяются сплавы в авиастроении для изготовления нагруженных конструкций, работающих при температурах до 120 °С, силовых конструкций строительных сооружений.

*Ковочные сплавы АК6 и АК8* отличаются высокой пластичностью и удовлетворительными литейными свойствами, хорошо обрабатываются резанием, свариваются контактной и аргонодуговой сваркой, но склонны к коррозии под напряжением. Сплав АК6 применяют для деталей сложной конфигурации и средней прочности, а АК8 для тяжелонагруженных штампованных деталей (подмоторные рамы, крепежные детали, обшивка самолетов и др.). Ковка и штамповка проводится при температуре 450...475 °С. Закалка сплава АК6 осуществляется от температуры 520 ± 5 °С, а АК8 с 505 ± 5 °С с охлаждением в воде, искусственное старение производят при температуре 150...165 °С в течение 6...15 ч.

*Жаропрочные сплавы АК4-1 и Д20* используются для изготовления деталей, работающих при температурах до 300 °С (поршни, головки цилиндров, крыльчатки, лопатки и диски компрессоров турбореактивных двигателей, обшивки сверхзвуковых самолетов и др.). Закалку деталей проводят от температуры 530 ± 5 °С с охлаждением в воде и искусственное старение при 200 °С.

*Сплавы не упрочняемые термообработкой АМц и АМг* применяют в основном для сварных и клепаных элементов конструкций, испытывающих небольшие нагрузки, но требующих высокой коррозионной стойкости, в частности, в судостроении. Для средненагруженных конструкций применяют сплавы АМг5 и АМг6.

Основные механические свойства сплавов приведены в табл. 4.4.3.

Таблица 4.4.3

## Механические свойства деформируемых алюминиевых сплавов

Марка сплава	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %
дуралюмины			
Д1	320	490	14
Д16	400	540	11
авиаль			
АВ	200	260	15
высокопрочные			
В95	550	600	8
В96	630	670	7
ковочные			
АК6	300	420	12
АК8	380	480	10
жаропрочные			
АК 4-1	280	430	13
Д20	250	400	12
термически неупрочняемые			
АМц	50	130	
АМг	170	340	

*Литейные сплавы (ГОСТ 2685–75)*

Сплавы для фасонного литья должны обладать высокой жидкотекучестью, небольшой усадкой, малой склонностью к образованию горячих трещин и пористости. Высокими литейными свойствами обладают сплавы, имеющие в структуре эвтектику, что характерно для сплавов, содержащих легирующих элементов больше их предельной растворимости в алюминии.

Наиболее широкое применение получили сплавы алюминия с кремнием, называемые *силуминами*. Силумины имеют невысокую прочность ( $\sigma_b$  до 200 МПа), обладают высокой коррозионной стойкостью. Из них изготавливают тонкостенные детали, работающие во влажной и морской атмосфере. Средненагруженные детали сложной конфигурации изготавливают из сплавов АЛ4 и АЛ9, подвергаемых термообработке (корпуса компрессоров, картеры и блоки цилиндров двигателей внутреннего сгорания и др.). Теплостойкость сплавов составляет 200 °С. Силумины подвергаются газовой и аргонодуговой

сварке, которые можно использовать для устранения литейных дефектов.

Кроме силуминов применяют сплавы алюминия с медью и магнием, имеющие более высокие механические свойства, но ниже литейные.

Для деталей, работающих при температурах до 300 °С (поршни, головки цилиндров двигателей внутреннего сгорания), применяют сплавы АЛ1, для крупногабаритных деталей – АЛ21. Изделия подвергаются закалке от температуры 525 °С с охлаждением в воде и старению при 300 °С.

#### *Алюминиевые подшипниковые сплавы*

Основными компонентами алюминиевых подшипниковых сплавов являются алюминий, олово, никель, медь (ГОСТ 14113–78). Для изготовления монолитных вкладышей толщиной 10 мм и более используют сплавы АО3-1 (содержащий 3 % Sn, 1 % Cu, 0,4 % Ni) и АО9-2 (9 % Sn, 2 % Cu, 1 % Ni). Биметаллическую ленту для штамповки тонкостенных вкладышей получают из сплавов АО20-1 (20 % Sn, 1 % Cu) и АН-2,5 (2,5 % Ni). Из сплава АН-2,5 можно изготавливать также литые вкладыши. Для работы в тяжелых условиях на рабочие поверхности наносится слой олова толщиной 0,02...0,03 мм или другого мягкого металла. Эти материалы обеспечивают работоспособность узлов трения при нагрузках до 200...300 МПа и скоростях скольжения до 15 м/с. Механические свойства некоторых алюминиевых антифрикционных сплавов приведены в табл. 4.4.4.

*Таблица 4.4.4*

#### **Механические свойства некоторых антифрикционных алюминиевых сплавов**

Марка сплава	Механические свойства		
	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	НВ
АО3-1	110	2	420
АО9-2	150	4,5	550
АО20-1	110	30	300
АН-2,5	120	20	350

#### *Спеченные алюминиевые сплавы*

В промышленности получили применение спеченные алюминиевые порошки (САП) и спеченные алюминиевые сплавы (САС).

Спеченные алюминиевые порошки представляют собой смеси порошков алюминия и  $Al_2O_3$ , подвергнутые холодному брикетированию, вакуумной дегазации и последующему спеканию под давлением. САП1 содержит 6...9 %  $Al_2O_3$ , а САП4 – 18...22 %  $Al_2O_3$ . Соответственно САП4 имеет более высокую прочность, но меньше пластичность. У САП1  $\sigma_b = 300...320$  МПа и  $\delta = 5...8$  %, а у САП4  $\sigma_b = 440...460$  МПа и  $\delta = 1,5...2$  %. САП обладают высокой жаропрочностью при длительном нагреве до 500 °С. Применяют их для изготовления поршневых штоков, небольших лопаток компрессоров, листового материала, труб для атомных реакторов.

*Спеченные алюминиевые сплавы* представляют собой материалы с особыми свойствами, содержащие большое количество легирующих элементов, которые невозможно получить литьем. Например, САС1 содержит 25...30 % Si, 5...7 % Ni и остальное алюминий. Применяют их в основном в приборостроении для изготовления деталей узлов трения, работающих в паре со сталью при температурах до 200 °С, где необходимо сочетание низкого коэффициента трения, низкого коэффициента теплового линейного расширения и теплопроводности.

#### ***Тема 4.5. Сплавы на основе магния и титана***

##### ***Магний и его сплавы***

Магний относится к группе легких металлов. Его плотность 1,73 г/см<sup>3</sup>, температура плавления составляет 650 °С. Имеет гексагональную плотноупакованную решетку и не претерпевает полиморфных превращений. Он уступает алюминию по прочности ( $\sigma_b = 115$  МПа), коррозионной стойкости, легко воспламеняется при нагреве. Магний хорошо обрабатывается резанием и обладает хорошей свариваемостью. Достоинством магниевых сплавов является высокая удельная прочность.

Чистый магний как конструкционный материал не применяется, используются его сплавы с алюминием, цинком, марганцем, которые образуют с ним твердые растворы ограниченной растворимости. Предельная растворимость некоторых металлов в магнии приведена на рис. 4.5.1. Алюминий повышает механические свойства. Цинк увеличивает прочность, измельчает зерно и улучшает коррозионную стойкость. Коррозионную стойкость повышает также марганец. Для повышения жаропрочности в сплавы вводят редкоземельные элементы.

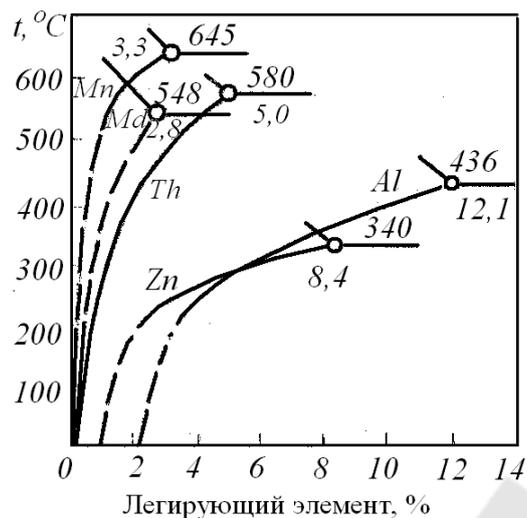


Рис. 4.5.1. Растворимость легирующих элементов в магнии

Магниевые сплавы выпускают двух типов: литейные (ГОСТ 2856–79), которые обозначаются буквами МЛ, и деформируемые (ГОСТ 14957–76), обозначаемые МА. После букв в марках сплавов идет условный номер сплава, например, МЛ5, МА14. Деформируемые сплавы подвергаются механической обработке, прессованию, ковке, штамповке, прокатке. Как и алюминиевые сплавы они подвергаются термообработке – закалке и старению. Закалка проводится от температур 380...540 °С, в зависимости от состава. В связи с малой скоростью диффузии требуется длительный прогрев деталей 4...24 ч для растворения интерметаллидных соединений типа  $Mg_4Al_3$ ,  $MgZn_2$ . После закалки проводится искусственное старение в течение 16...24 ч, что повышает прочность на 20...35 %.

Из деформируемых сплавов широкое применение получили сплавы МА1, МА2-1, МА14. Сплав магния с марганцем МА1 обладает высокой технологической пластичностью, хорошей свариваемостью, коррозионной стойкостью, но низкой прочностью ( $\sigma_b$  до 210 МПа). Применяют его для деталей не несущих больших нагрузок – деталей арматуры, бензо- и маслосистем.

Сплав магния с алюминием и цинком МА2-1 обладает более высокой прочностью ( $\sigma_b$  до 280 МПа), хорошей технологической пластичностью, свариваемостью, но склонен к коррозии под напряжением. Применяют его для изготовления панелей, сложных штамповок, сварных конструкций. Повышенными механическими свойствами ( $\sigma_b$  до 330 МПа) и жаропрочностью до 250 °С обладают сплавы МА14. Они не склонны к коррозии под напряжением, однако

склонны к трещинообразованию при горячей прокатке. Применяют их для высоконагруженных деталей.

Из литейных сплавов наибольшее применение получили сплавы, содержащие магний, алюминий и цинк, МЛ5, МЛ6, МЛ10 и МЛ12, обладающие хорошими литейными свойствами. Сплавы МЛ5 и МЛ6 после закалки от температуры 415 °С и старения при 175 °С на воздухе в течение 4...8 ч имеют  $\sigma_{\text{в}}$  до 250 МПа. Применяются эти сплавы для изготовления малонагруженных деталей двигателей (картеры, коробки передач, маслопомпы), тормозных барабанов, кронштейнов, деталей приборов.

Сплавы МЛ10 и МЛ12, дополнительно легированные цирконием и ниодимом, обладают более высокими технологическими и механическими свойствами, имеют повышенную коррозионную стойкость, длительную жаропрочность до 250 °С и кратковременную до 350 °С. Из сплавов МЛ10 и МЛ12 изготавливают нагруженные детали, требующие высокой стабильности геометрических размеров и жаростойкости.

Значительное повышение временного сопротивления и предела текучести достигается при термомеханической обработке сплавов после закалки перед старением. Магниевого сплавы, при необходимости, подвергаются гомогенизирующему и рекристаллизационному отжигу, а также отжигу для снятия остаточных напряжений. Температурные интервалы отжигов зависят от химического состава сплавов. Температуры рекристаллизации магниевых сплавов лежат в диапазоне 150...300 °С.

Благодаря высокой удельной прочности  $\sigma_{\text{в}}/\rho$  магниевые сплавы нашли применение в авиа- и ракетостроении, в автомобильной промышленности. Механические свойства некоторых магниевых сплавов приведены в табл. 4.5.1.

Таблица 4.5.1

**Механические свойства магниевых сплавов**

Марка сплава	Механические свойства			Область применения
	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	
Литейные сплавы				
МЛ5	250	90	9	Для нагруженных деталей двигателей (картеры, коробки передач, маслопомпы и т. д.), тормозных барабанов, штурвалов, кронштейнов, деталей приборов, аппаратуры, корпусов и т. д.
МЛ6	260	140	1	
МЛ10	240	150	5	Для нагруженных деталей двигателей и приборов, требующих высокой герметичности и стабильности размеров
МЛ12	270	160	6	Для нагруженных деталей (реборды, барабаны колес и т. д.)
Деформируемые сплавы				
МА1	190...220	120...140	5...10	Для сварных деталей, арматуры, бензо- и маслосистем, не несущих больших нагрузок
МА2-1	270...330	160...230	8...20	Для панелей, сложных штамповок, сварных конструкций
МА14	320...340	220...290	6...14	Для высоконагруженных деталей

**Титан и сплавы на его основе**

Титан – металл серебристо-белого цвета с температурой плавления  $1672 \pm 5$  °С. Титан имеет две полиморфных модификации:  $\alpha$ -титан с ГПУ решеткой (низкотемпературная), плотность которой  $4,5$  г/см<sup>3</sup>, и  $\beta$ -титан с ОЦК решеткой (высокотемпературная), плотностью  $4,32$  г/см<sup>3</sup>. Температура полиморфных превращений  $882$  °С. Титан обладает высокой удельной прочностью и коррозионной стойкостью. По удельной прочности в области температур  $300...600$  °С

титан не имеет себе равных. При температуре ниже 300 °С удельная прочность выше у алюминиевых сплавов. Титан устойчив против кавитационной коррозии и коррозии под напряжением, пластичен, хорошо обрабатывается давлением и сваривается, но плохо обрабатывается резанием.

В качестве конструкционных материалов применяются сплавы на основе титана, имеющие более высокие механические и технологические свойства. В качестве легирующих элементов используют: Al, Mo, V, Mn, Cr, Sn, Zn, Nb и Si. Все промышленные титановые сплавы, как правило, содержат алюминий.

По *структуре* различают три класса титановых сплавов:

–  $\alpha$ -сплавы, структура которых представляет твердый раствор легирующих элементов в  $\alpha$ -титане (в основном легированные 4...6 % алюминия);

– ( $\alpha + \beta$ )-сплавы, состоящие из  $\alpha$ - и  $\beta$ -твердых растворов, содержащие 4...6 % алюминия и 2...4 % Cr, V, Mo, Mn ( $\beta$ -стабилизаторов);

–  $\beta$ -сплавы, состоящие из твердого раствора легирующих элементов в  $\beta$ -титане. Это сплавы, легированные V, Mo, Nb, Ta в значительных количествах.

По *технологическому признаку* титановые сплавы подразделяются на деформируемые и литейные. Обозначаются титановые сплавы буквами ВТ и далее идет номер сплава, например, ВТ5, ВТ5-1. В марках литейных сплавов в конце ставится буква Л, например, ВТ5Л.

По *прочности* они подразделяются на сплавы:

– низкой прочности  $\sigma_B$  до 700 МПа;

– средней прочности  $\sigma_B = 700...1000$  МПа;

– высокой прочности  $\sigma_B > 1000$  МПа.

Состав и свойства некоторых титановых сплавов приведены в табл. 4.5.2.

Таблица 4.5.2

**Механические свойства некоторых титановых сплавов**

Марки сплавов	Механические свойства		
	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	КСУ, кДж/м <sup>2</sup>
$\alpha$ -сплавы (после отжига)			
Технический титан, BT 1-0	390–540	20	1000
BT 5	750–900	10	300–600
BT 5-1	800–950	10	400–800
BT 4	700–900	15	400–1000
BT 20	950–1000	10	–
$(\alpha + \beta)$ -сплавы (после закалки и старения)			
BT 6	1100	6	300
BT 9	1300	6	300
BT 14	1120	6	250
BT 22	1300	6	200

По способности упрочняться под действием термообработки различают титановые сплавы, упрочняемые термообработкой и неупрочняемые.

К неупрочняемым термообработкой относится титан и его  $\alpha$ -сплавы. Их подвергают только рекристаллизационному отжигу при температурах на 20...30 °С ниже температуры полиморфных превращений  $(\alpha + \beta) \rightarrow \beta$ . Для снятия внутренних напряжений после деформаций применяют неполный отжиг при температурах 550...600 °С.

К упрочняемым термообработкой относятся  $(\alpha + \beta)$ -сплавы, которые подвергаются закалке с последующим старением. Закалку проводят от температуры  $\beta$ -области (800...950 °С) и старение при температурах 450...600 °С. При закалке образуется перенасыщенный твердый раствор легирующих элементов в  $\alpha$ -титане. Механизм превращений бездиффузионный, аналогичен образованию мартенсита в сталях. Для крупных деталей из титановых сплавов упрочняющую термообработку обычно не производят, ввиду малой прокаливаемости и коробления деталей.

Титановые сплавы имеют плохие антифрикционные свойства и при использовании их в узлах трения рабочие поверхности деталей

подвергают азотированию при температурах 850...950 °С в течение 30...60 ч в атмосфере азота.

Сплавы с  $\beta$  - структурой применяются редко, т. к. они дорогие, менее пластичные и обладают высокой плотностью.

Титановые сплавы находят широкое применение в авиа- и ракетостроении, в космической технике, в судостроении и транспортном машиностроении, в холодильной и криогенной технике, где требуется высокая удельная прочность. Для фасонного литья титановые сплавы применяются редко.

*Вопросы для самопроверки*

1. Классификация и маркировка сталей.
2. На какие классы подразделяются конструкционные стали и как они обозначаются?
3. Области применения цементуемых сталей. Приведите примеры марок сталей. Как влияют легирующие элементы на их свойства?
4. Области применения улучшаемых сталей. Какие стали относятся к этому классу? Приведите примеры.
5. В чем особенности состава и свойств автоматных сталей? Обозначение и области применения.
6. Какие требования предъявляются к рессорно-пружинным сталям? Какая термообработка рекомендуется для них? Какие стали относятся к этой категории?
7. Какие требования предъявляются к шарикоподшипниковым сталям? Как они обозначаются? Приведите примеры.
8. Нержавеющие стали, классификация их по составу и свойствам.
9. Как классифицируются инструментальные стали по теплоустойчивости? Привести примеры.
10. Как классифицируются стали по назначению и как они обозначаются?
11. Каким требованиям должны удовлетворять стали для режущего инструмента? Примеры сталей, режимы термообработки.
12. Какие требования предъявляются к сталям для штампов холодной штамповки? Примеры сталей и режимы термообработки.

13. Какие стали применяются для измерительного инструмента? Примеры сталей и режимы ТО и ХТО.
14. Какие стали применяются для штампов горячей штамповки? Примеры и режимы их ТО.
15. Какие сплавы относятся к чугунам? Структурные превращения при кристаллизации в соответствии с диаграммой Fe–Fe<sub>3</sub>C.
16. Каковы основные особенности кристаллизации чугунов в соответствии с диаграммой Fe–C?
17. Какое влияние оказывают на технологические свойства чугунов кремний, марганец, сера и фосфор?
18. В чем основное отличие структуры белых чугунов от серых, ковких и высокопрочных?
19. Почему наиболее широкое применение получили доэвтектические серые чугуны, содержащие 2,4–3,8 % C?
20. Как влияет металлическая основа на механические свойства серых, ковких и высокопрочных чугунов?
21. Каковы особенности структуры и свойств серых чугунов? Область их применения.
22. Каковы особенности структуры ковкого чугуна? Метод получения и область применения ковкого чугуна.
23. Каковы особенности структуры и свойств высокопрочного чугуна? Метод получения и области применения.
24. Какие сплавы относятся к латуням? Как обозначаются деформируемые и литейные латуни? Области их применения.
25. Какие сплавы относятся к бронзам? Как обозначаются деформируемые и литейные бронзы?
26. Какие бронзы применяются для подшипников скольжения?
27. Какие бронзы применяют для других элементов?
28. На какие классы подразделяются алюминиевые и магниевые сплавы и как они обозначаются?
29. Какие сплавы относятся к упрочняемым?
30. В чем сущность процесса старения? Чем отличается естественное старение от искусственного?
31. Как производится закалка алюминиевых сплавов?
32. Какие алюминиевые сплавы относятся к жаропрочным?
33. Обозначение и применение магниевых сплавов.
34. Обозначение и применение титановых сплавов.

## Раздел 5. Аддитивные технологии и полимерные материалы

### *Тема 5.1. Терминология и классификация аддитивных технологий. Краткая характеристика процессов*

Международная организация ASTM (International American Society for Testing and Materials), занимающаяся разработкой технических стандартов для широкого спектра материалов, изделий, систем и услуг представила классификацию и терминологию аддитивных технологий, которая и используется в настоящее время. Аддитивные технологии определены как процесс объединения материала с целью создания объекта из данных 3D-модели, как правило, слой за слоем, в отличие от «вычитающих» производственных технологий.

Под «вычитающими» технологиями подразумевается механообработка – удаление («вычитание») материала из массива заготовки. Понятие (subtractive) «вычитание», дало новое понятие (additive) «добавление», т. е. в самом определении «аддитивные технологии» трактуются как противоположность технологиям механообработки. Но не все технологии соединения материала, а только те, которые создают объект по данным 3D-модели или из CAD-данных, т. е. на основе трёхмерной компьютерной модели. Это второе ключевое слово – CAD. Третье ключевое слово здесь – «послойно». Равнозначно употребление терминов «аддитивные технологии» и «технологии послойного синтеза». В популярной научно-технической литературе и разговорной речи употребляются термины «выращивание», «3D-печать», «3D-принтер», эти термины не запрещены.

Стандарт ASTM F2792.1549323-1 определяет аддитивные технологии, как: «Процесс объединения материала с целью создания объекта из данных 3D-модели, как правило, слой за слоем, в отличие от механообрабатывающих производственных технологий.

Аддитивные технологии классифицируют:

по применяемым модельным материалам (жидкие, сыпучие, полимерные, металлопорошковые и т. д.) (рис.5.1.1.);

по ключевым технологиям (наличию или отсутствию лазера) (рис.5.1.2);

по методам фиксации слоя построения (с помощью теплового воздействия, облучения ультрафиолетовым или видимым светом, посредством связующего состава и т. д.) (рис.5.1.3);

по методам формирования слоя (рис.5.1.4).

### Аддитивные технологии

Классификация: по типу строительных материалов

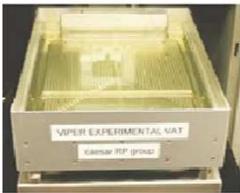
жидкие	сыпучие	нитевидные, прутковые	листовые, плёночные
			
<b>Фотополимеры</b> акриловые (эпоксидные)	<b>Полимеры</b> полиамид, полистирол PMMA (polymethyl methacrylate) <b>Пески</b> кварцевые, циркониевые <b>Металлопорошки</b> Al, Cu, Ti-Al, Ti, Ag, Au Co-Cr, Inconel, Ni-Fe инструментальные стали	<b>Полимеры</b> ABS-подобные PU-подобные <b>Металлы</b> (feedstock в виде прутка или проволоки)	<b>Полимеры</b> ПВХ-плёнки <b>Металлы</b> фольга листовой прокат

Рис. 5.1.1. Модельные материалы

### Аддитивные технологии

Классификация: по ключевой технологии

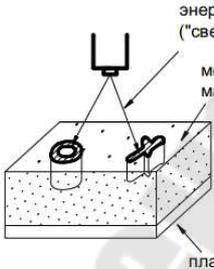
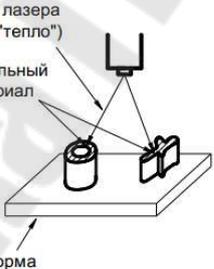
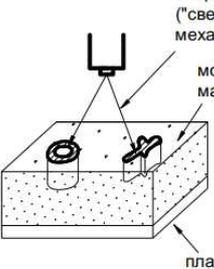
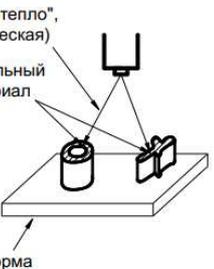
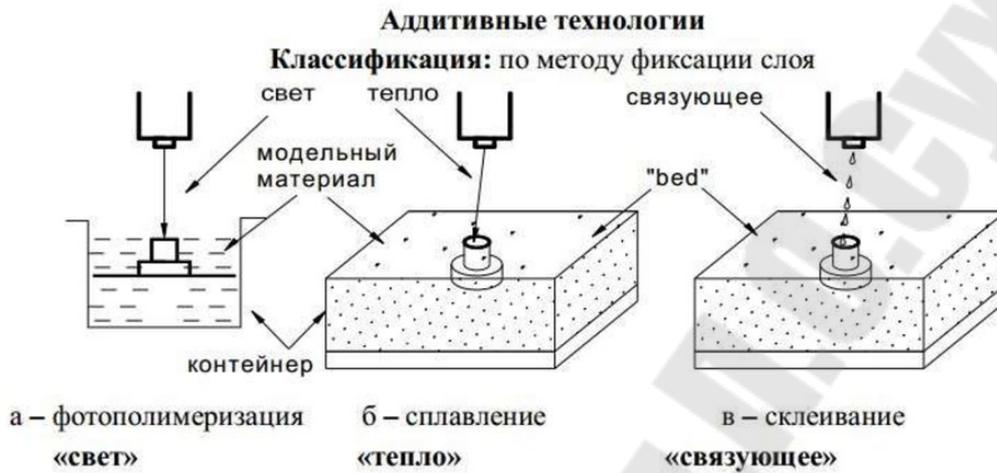
лазерные		нелазерные	
			
<b>а</b>	<b>б</b>	<b>в</b>	<b>г</b>
Bed Deposition	Direct Deposition	Bed Deposition	Direct Deposition
<b>а</b>	<b>б</b>	<b>в</b>	<b>г</b>
<b>жидкости</b> (SLA-технология) <b>сыпучие</b> (SLS-технология) <b>листовые</b> (LOM-технология)	<b>сыпучие</b> (LENS-, DMD-технология) <b>нитевидные</b> (металл. проволока); (Laser based wire-feed process)	<b>жидкости</b> (DLP-технология) <b>сыпучие</b> (Ink-Jet-технология) <b>Листовые</b> (LOM-технология)	<b>сыпучие</b> (Poly-Jet-, Ink-Jet-технология) <b>нитевидные</b> (FDM-технология)

Рис. 5.1.2. Ключевые технологии

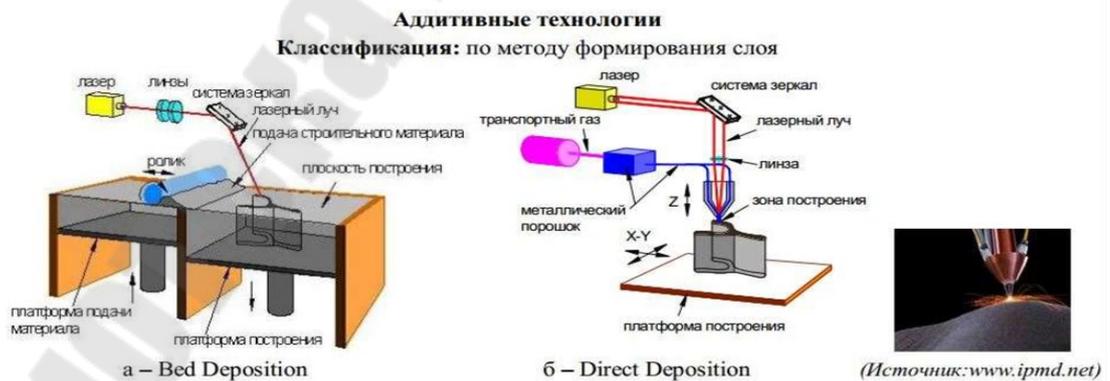
## Технологии аддитивного производства



Методы фиксации (отверждения) материала в слое при построении модели

Рис. 5.1.3. Фиксация слоя

## Технологии аддитивного производства



Методы формирования слоя при построении модели

Рис. 5.1.4. Формирование слоя

Существует классификация которая принципиально отличает два вида аддитивных технологий: *Bed Deposition* и *Direct Deposition*.

При использовании *Bed Deposition* технологии (рисунок 5.1.4 а) сначала формируют слой, например, насыпают на поверхность рабочей платформы дозу порошкового материала и разравнивают порошок с помощью ролика или «ножа», формируя ровный слой материала определенной толщины. Затем выборочно (селективно) обрабатывают порошок в сформированном слое лазером или иным способом, скрепляя частички порошка (сплавляя или склеивая) в соответствии с текущим сечением исходной САД-модели.

Технология, предполагает наличие некой поверхности («bed»), на которой сначала формируют слой, а затем в этом слое выборочно отверждают (фиксируют) строительный материал. В процессе отверждения положение плоскости построения неизменно, при этом часть строительного материала (в данном случае – порошка) остается в созданном слое нетронутой. Указанной технологии достаточно точно соответствует термин «селективный синтез» или «селективное лазерное спекание» (SLS – Selective Laser Sintering), если «отверждающим» инструментом является лазер, который здесь, в отличие от лазерной стереолитографии (SLA-технологии), применяется в качестве источника тепла, а не ультрафиолетового излучения. После завершения построения платформа-«bed» перемещается в вертикальном направлении на величину шага построения, на ней формируют новый слой – и процесс повторяется до полного построения модели.

Кроме SLS- и SLA-технологий, к *Bed Deposition* относят такие известные технологии, как:

- SLM – Selective Laser Melting (компания SLM Solutions, Германия);
  - DMLS – Direct Metal Laser Sintering (компания EOS, Германия);
  - EBM – Electron Beam Melting (компания Arcam, Швеция);
  - Laser Cusing (компания Concept Laser, Германия);
  - SPLS – Solid Phase Laser Sintering (компания Phenix Systems, Франция, в настоящее время приобретена компанией 3D Systems);
  - Ink-Jet или Binder Jetting (компания ExOne, 3D Systems, США)
- и др.

Термин *Direct Deposition* на русский можно перевести как «прямое или непосредственное осаждение (материала)», т. е. направление

энергии и осаждение материала в конкретную точку построения (рис. 5.1.4 б).

Иными словами, в отличие от первого вида, здесь не формируется слой строительного материала на поверхности («bed») платформы, а материал подается в конкретное место, куда в данный момент времени подводится энергия и где идет процесс формирования детали. Подобно тому, как сварщик подводит электрод к месту, где за счет электрической дуги формируется зона расплава.

К технологии *Direct Deposition*, относят следующие технологии:

- DMD – Direct Metal Deposition (компания POM, США);
- LENS – Laser Engineered Net Shape (компания Optomec, США);
- DM – Direct Manufacturing (компания Sciaky, США);
- MJS – Multiphase Jet Solidification (компания Fraunhofer IFAM, Германия; FDM, США) и др.

По классификации ASTM в версии 2012 г. аддитивные технологии разделены на 7 категорий:

1. *Material Extrusion* – «выдавливание материала» или послойное нанесение расплавленного строительного материала через экструдер;
2. *Material Jetting* – «разбрызгивание (строительного) материала» или послойное струйное нанесение строительного материала;
3. *Binder Jetting* – «разбрызгивание связующего» или послойное струйное нанесение связующего материала;
4. *Sheet Lamination* – «соединение листовых материалов» или послойное формирование изделия из листовых строительных материалов;
5. *Vat Photopolymerization* – «фотополимеризация в ванне» или послойное отверждение фотополимерных смол;
6. *Powder Bed Fusion* – «расплавление материала в заранее сформированном слое» или последовательное формирование слоев порошковых строительных материалов и выборочное (селективное) спекание частиц строительного материала;
7. *Directed energy deposition* – «прямой подвод энергии непосредственно в место построения» или послойное формирование изделия методом внесения строительного материала непосредственно в место подвода энергии.

К категории *Material Extrusion*, относится, например, технология MJS (Multiphase Jet Solidification), в соответствии с которой в место

построения модели через подогреваемый экструдер выдавливается пастообразный строительный материал: смесь металлического порошка и связующего – пластификатора. Построенную таким образом грин-модель («green» – в значении «зеленая», незрелая, сырая) помещают в печь для удаления связующего и дальнейшего спекания, также как это делается в традиционных МІМ-технологиях (Metal Injection Molding).

К этой же категории относится и наиболее популярная технология FDM (Fused Deposition Modeling), реализуемая компанией Stratasys в многочисленных принтерах «любительского» и «профессионального» классов. Полимерную нить подводят к экструдеру, где расплавляют и с её помощью формируют физическую модель в соответствии с конфигурацией сечения виртуальной CAD модели, рис.5.1.5.

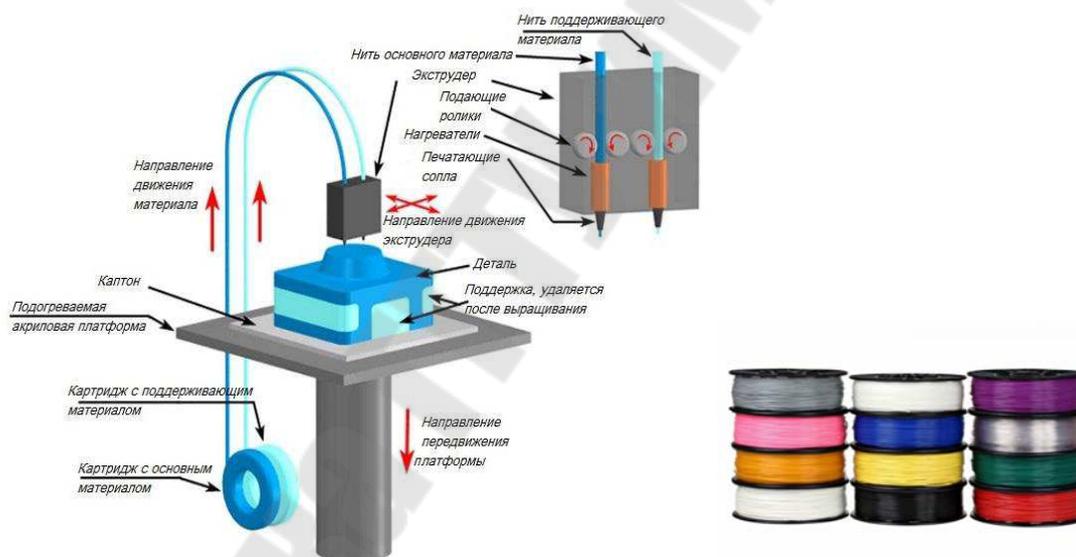


Рис 5.1.5. FDM-технология и полимерная нить (стренги, прутки)

Примером технологии *Material Jetting* может быть технология Poly-Jet, согласно которой модельный материал – обычно фотополимер или воск, подается в зону построения через многоструйную головку. В технической литературе эту технологию иногда называют как Multi Jetting Material. Здесь используют два материала – строительный и поддерживающий, который предотвращает обрушение нависающих частей модели при построении. После построения поддерживающий материал смывают горячей водой. В качестве модельного

материала используют фотополимерную смолу, которую подают в зону построения через многосопловую головку.



Рис. 5.1.6. Технология MJM

К категории *Binder Jetting* относятся струйные технологии, в которых, в отличие от технологии Material Jetting, в зону построения впрыскивают не модельный материал, а связующий реагент (рис. 5.1.7).

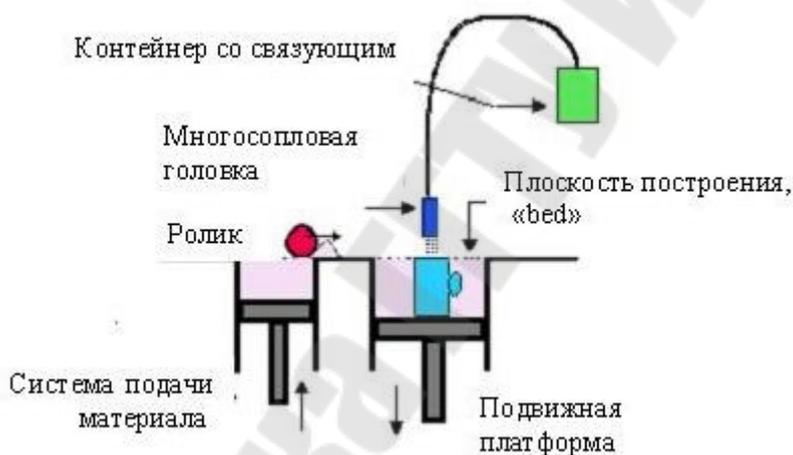


Рис. 5.1.7. Технология Binder Jetting

К категории *Sheet Lamination* относят технологии, использующие в качестве строительного листового материал в виде полимерной пленки, металлической фольги, листов бумаги и т. д. Тонкие металлические пластины сваривают с помощью ультразвука и затем «лишний» металл удаляют фрезерованием (рис.5.1.8).

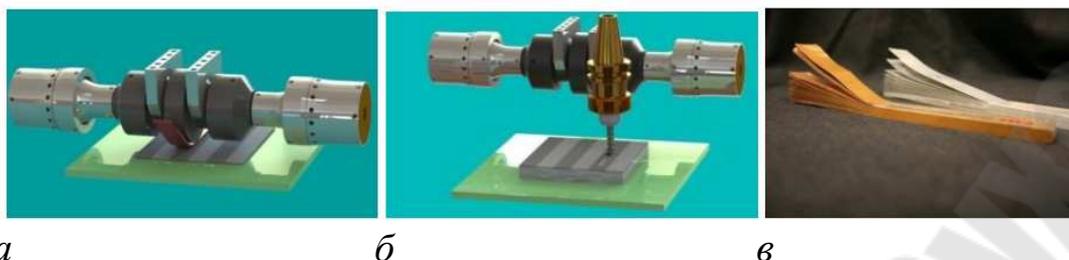


Рис. 5.1.8. Пример *Sheet Lamination* технологии:  
 а – ультразвуковая сварка; б – фрезерование; в – модельная лента

К категории *Vat Photopolymerization* относят технологии, в которых используют жидкие модельные материалы – фотополимерные смолы, например, SLA-технология (3D Systems), рис. 5.1.9.

В категорию *Powder Bed Fusion* входит многочисленная группа SLS-технологий, в которых в качестве источника тепла применяется лазер.

В категорию *Directed energy deposition* входят технологии, согласно которым строительный материал и энергия для его сплавления подводятся одновременно к месту построения изделия. Эти технологии предполагают применение машин, оснащенных системами подвода модельного (строительного) материала и энергии обычно в виде сфокусированного лазерного излучения или электронного луча.

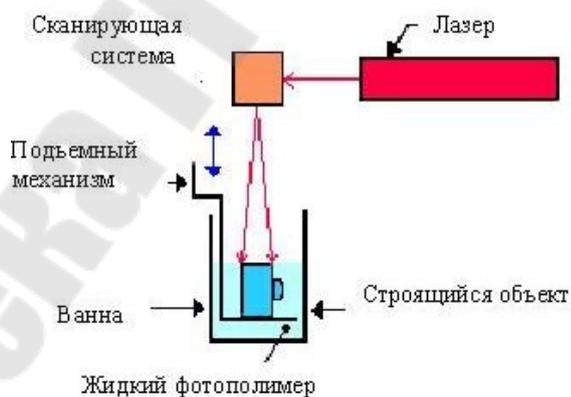


Рис. 5.1.9. Технология SLA – лазерная стереолитография

В машиностроительных отраслях наиболее распространенными технологиями являются:

- SLA, Stereolithography Apparatus – отверждение слоя фотополимера посредством лазерного луча;
- SLS, Selective Laser Sintering – послойное лазерное спекание порошковых материалов, в частности полимеров;

- DMF, Direct Metal Fabrication – разновидность SLS-технологии, послойное лазерное спекание металлопорошковых композиций; иногда также называют DMLS, Direct Metal Laser Sintering;
- SLM, Selective Laser Melting – разновидность SLS-технологии, послойное лазерное плавление металлопорошковых композиций;
- DLP, Digital Light Procession – засветка слоя фотополимера с помощью цифрового прожектора;
- Poly-Jet – нанесение слоя фотополимера через многосопловую головку и его отверждение посредством засветки ультрафиолетовой лампой;
- FDM, Fused Deposition Modeling – послойное наложение расплавляемых нитевидных полимеров;
- Ink-Jet – отверждение слоя порошкового материала путем нанесения связующего состава через многосопловую головку (по типу струйного 3Dпринтера).

Какой бы вид технологии не применялся необходимо использование того или иного типа 3D принтер — это оборудование, с помощью которого можно создавать реальные объемные физические изделия, используя в основе 3D модель. Сама печать на 3d принтере подразумевает построение реального изделия по разработанному макету трехмерной модели.

Принцип работы 3d принтера заключается в следующем. Для начала нужно создать 3d виртуальный шаблон (модель) в трехмерном пространстве объекта, который нужно получить. Подключить 3d принтер к компьютеру. После этого модель следует отправить в специальную программу - слайсер. В данной программе шаблон разрезается на слои, после чего «расслоенная» модель отправляется на 3d принтер и запускается процесс печати.

Филамент (расходный материал) поступает в экструдер (печатающую головку), где разогревается до жидкого состояния, а затем выдавливается через сопло экструдера (простейшая FDM технология) (рис.5.1.10.). Шаговые двигатели с помощью зубчатых ремней приводят в движение экструдер 3d принтера, который перемещается по направляющим и наносит пластик для 3d принтера на платформу снизу вверх. В итоге изделие растёт слой за слоем. Так 3D принтер «выращивает» объект. По окончании процесса печати остается просто снять готовый объект со столика.

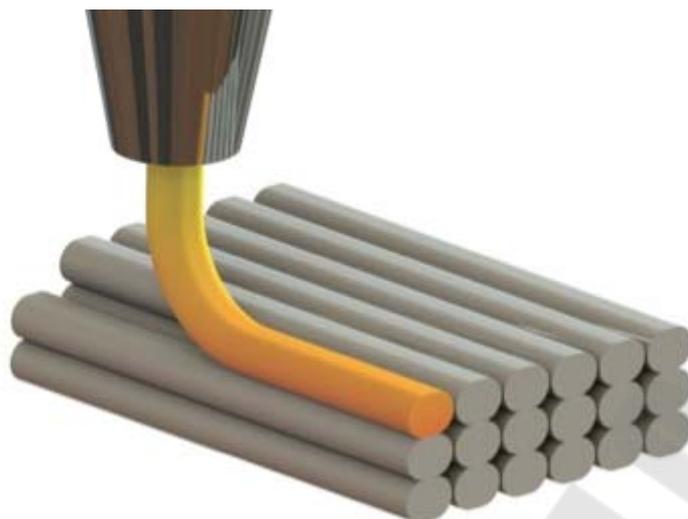


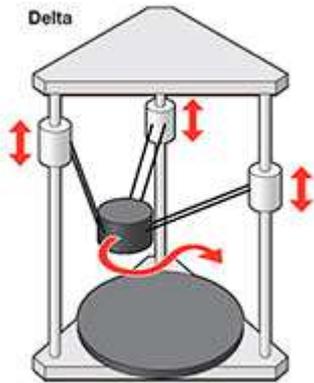
Рис. 5.1.10. Выдавливание филамента через сопло экструдера

Печать на 3d принтере может выполняться посредством других технологий. Тогда техника печати, свойства используемого материала и программная реализация будут отличаться от описанной выше FDM технологии. Данная технология является единственной, которая использует производственные термопластики. Преимущества изделий из термопластика в том, что они более устойчивы к высоким температурам, механическим нагрузкам, различным химическим реагентам, а также не изменяют своих свойств во влажной или сухой средах. Печать по технологии FDM отличается простотой использования и экологичностью, что позволяет использовать ее в классе или офисе. Другие же технологии трёхмерной печати отличаются лишь способом нанесения слоёв изделия.

В таблице 5.1.1. представлены принтеры используемые в наиболее популярных технологиях: *SLS* (селективное лазерное сплетение) – единственная технология 3D печати, применяемая при изготовлении форм, как для металлического, так и пластмассового литья; *SLA* (стереолитография): под воздействием лазерного луча, направленного на фотополимер, материал затвердевает; *DLP*: для создания трехмерных изделий используются фотополимерные смолы и DLP-проектор вместо пластиковой нити и нагревающей головки. Это относительно новая технология на рынке 3d печати. Цветная 3D-печать - технология, производящая окрашивание изделий непосредственно в процессе изготовления.

Существуют различные конструкции 3d принтеров, которые отличаются по типу кинематических схем. Кинематика 3d принтеров – это схема, согласно которой движутся платформа и экструдер.

## Типы 3D принтеров



Дельта-принтеры. Принцип схемы: движется только экструдер, платформа - неподвижна. Дельта-принтеры отличаются высокой скоростью и точностью печати.

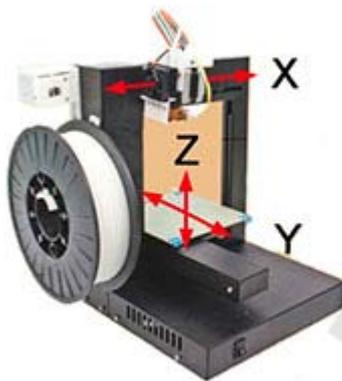
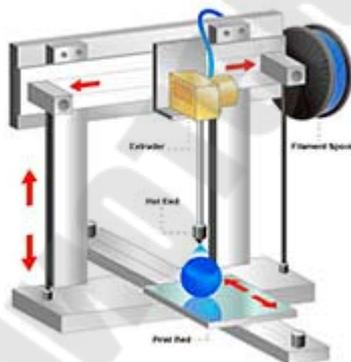


Схема работает по принципу: экструдер движется по оси X, платформа - по Y и Z. Самый успешный представитель - принтер UP от компании RP3DP, который отличается высоким качеством, но и высокой стоимостью относительно китайских версий.



Самая популярная из схем 3D кинематики: экструдер по осям X и Z, платформа - по оси Y.

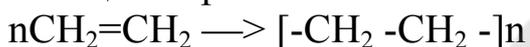
В 3D-принтерах в качестве расходных материалов используются термопластики, пластиковые нити, нейлон, поликарбонат, полиэтилен и другие. Наиболее доступными среди филаментов (расходных материалов) являются PLA и ABS пластик для 3д принтера. Но существуют и нестандартные варианты: имитаторы древесины (наполнитель – натуральная древесина) или песчаника (наполнитель – натуральный камень), металл, металлоглина и другие.

В силу наибольшей популярности термопластичных материалов более подробно будут рассмотрены вопросы их свойств, особенностей и применения в аддитивных технологиях.

### **Тема 5.2. Классификация полимерных материалов**

Полимерами называют высокомолекулярные вещества, молекулы которых состоят из повторяющихся структурных звеньев, связанных с друг другом химической связью (рис.5.2.1). Молекулярный вес обычных полимеров колеблется от 10000 до 1000000.

Реакция образования полиэтилена:



где  $n$  – число молекул мономера, взаимно соединенных в процессе полимеризации, или степень полимеризации.

В зависимости от молекулярной массы (ММ), органические соединения делятся на:

- мономеры (с небольшой ММ);
- олигомеры (с ММ менее 540);
- полимеры (высокомолекулярные, с ММ от пяти тысяч до пяти сот тысяч);
- сверх высокомолекулярные полимеры с ММ более полумиллиона.

По степени разветвленности молекул (рис.5.2.2):

- линейные (молекула состоит из цепочки мономеров), к ним относится натуральный каучук, эластомеры и другие полимеры высокой эластичности;

разветвленные (цепочка из звеньев имеет боковые ответвления), например, амилопектин;

- сетчатые (между соседними макромолекулами существуют поперечные связи), нерастворимые и неэластичные полимеры (эпоксидные смолы в стадии отверждения).

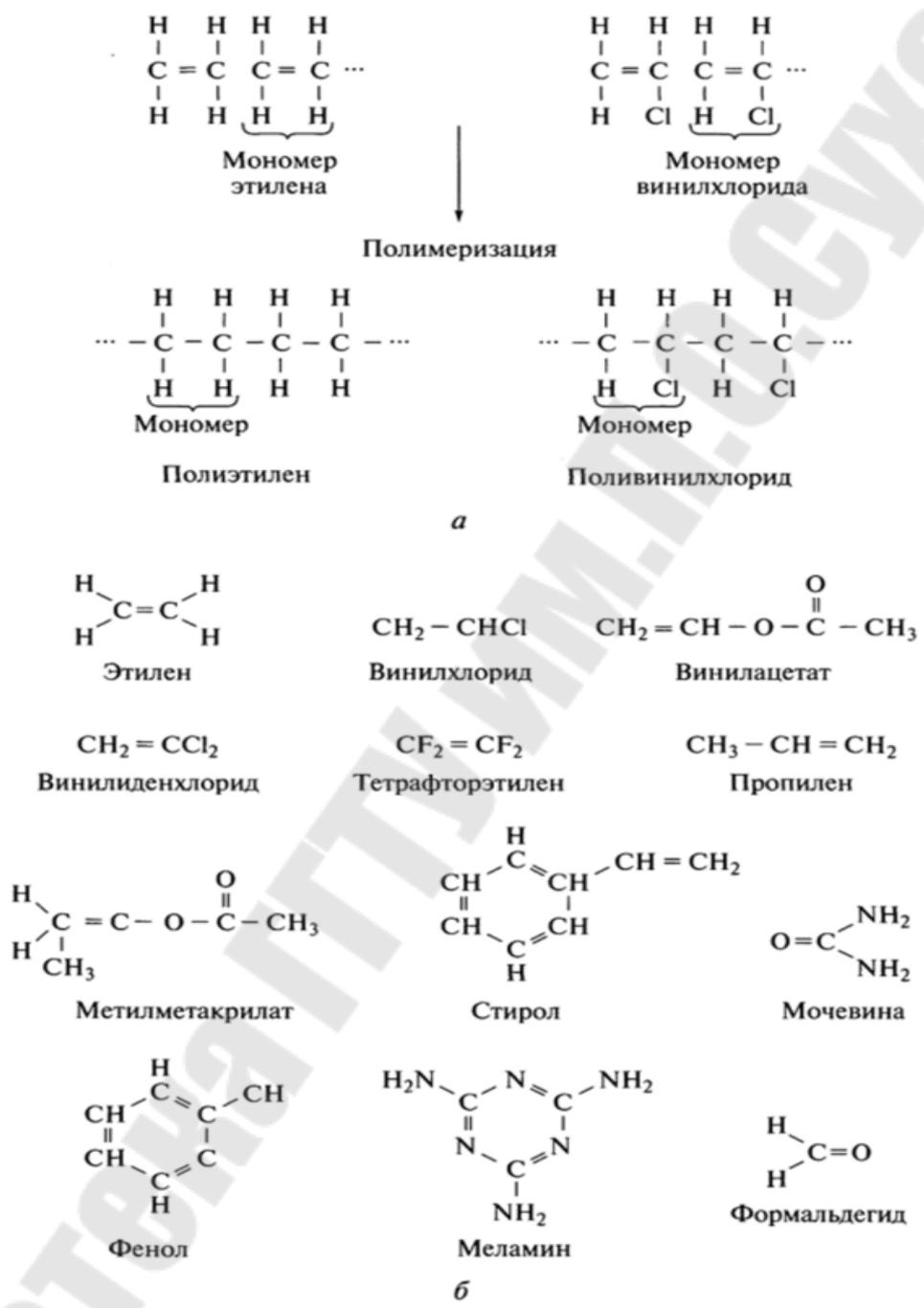


Рис. 5.2.1. Молекулярные звенья некоторых мономеров (а) и схема полимеризации полиэтилена и поливинилхлорида (б)

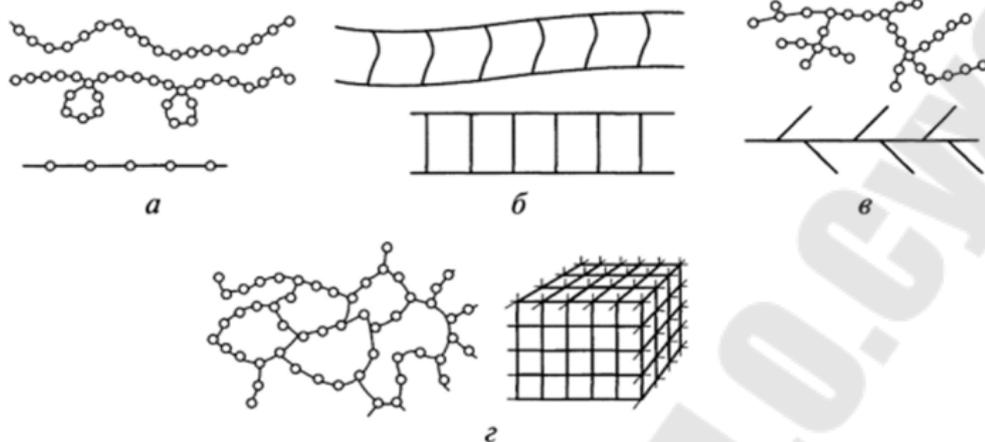
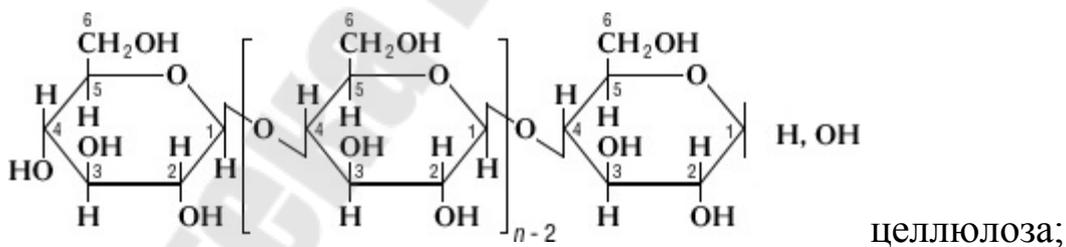


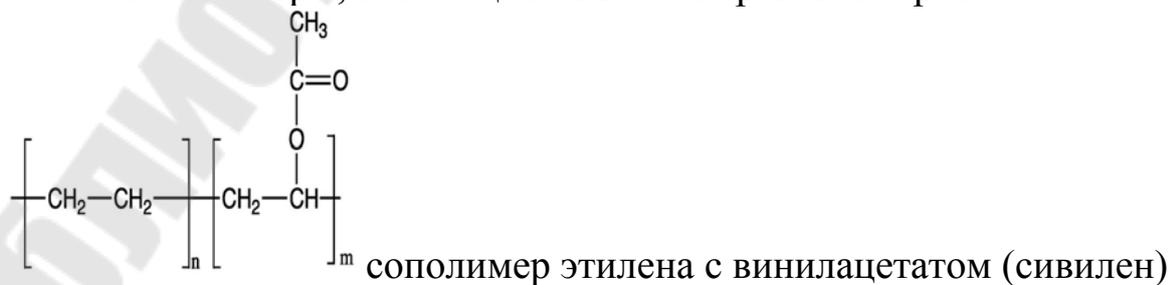
Рис. 5.2.2. Типы разветвленности полимеров:  
*a* – линейная; *б* – лестничная; *в* – линейно-разветвленная;  
*г* – пространственная сетчатая

По составу мономеров:

- гомополимеры, состоящие из одного вида звеньев, например,



- сополимеры, состоящие из звеньев разного строения



В зависимости от того, как полимеры реагирует на нагревание (рис. 5.2.3), их разделяют на:

–термопласты, после охлаждения возвращающиеся в исходное состояние без потери физических свойств (этимися качествами обладают линейные и разветвленные полимеры);

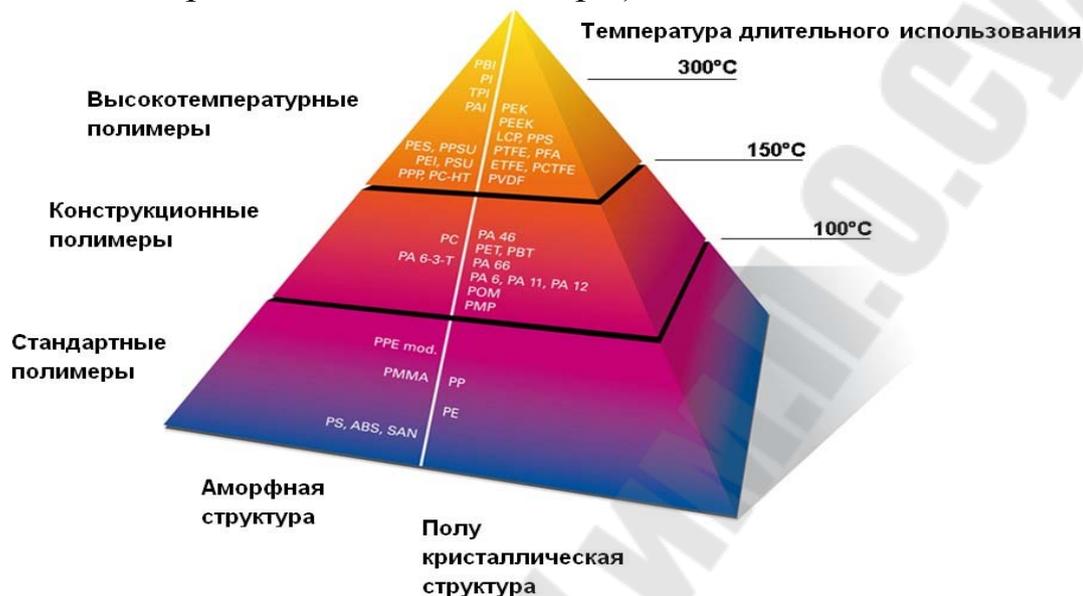


Рис. 5.2.3. Классификация термопластов по структуре и температуре

- реактопласты, после нагревания частично и необратимо разрушаются и не восстанавливают исходных свойств (сетчатые пространственные полимеры). Самыми широко используемыми в современной промышленности являются реактопласты на основе полиэфирных, фенолформальдегидных (рис.5.2.4), эпоксидных, аминоальдегидных и карбамидных смол, получаемых реакцией поликонденсации.

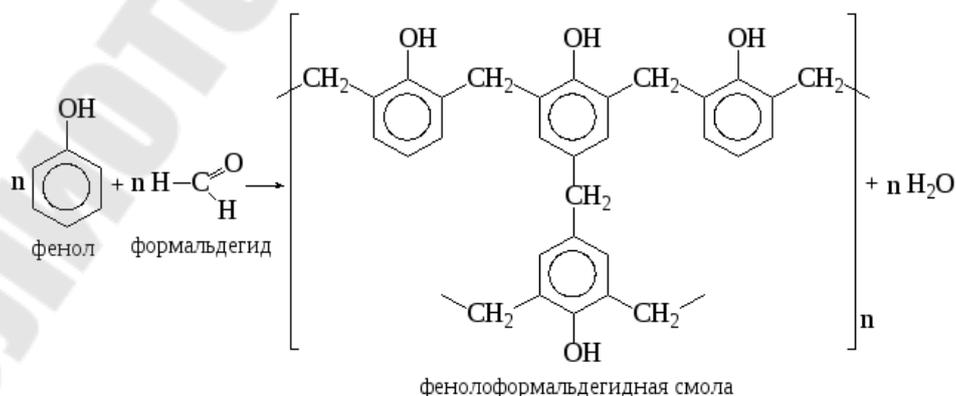


Рис. 5.2.4. Получение формальдегидной смолы

- По структуре полимеры разделяют на:
- кристаллические, содержащие более 2/3 кристаллических структур (полиэтилен низкого давления, полипропилен, тефлон);
  - аморфные, содержащие не более нескольких процентов кристаллических структур (акриловое стекло, полистирол и все сетчатые полимеры);
  - аморфно-кристаллические, содержащие от 25 до 70% кристаллических структур (полиэтилен высокого давления) (рис.5.2.5.)

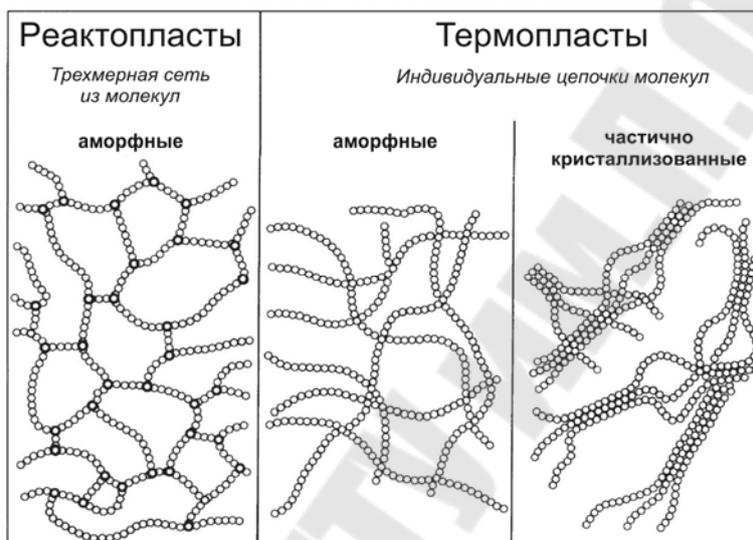
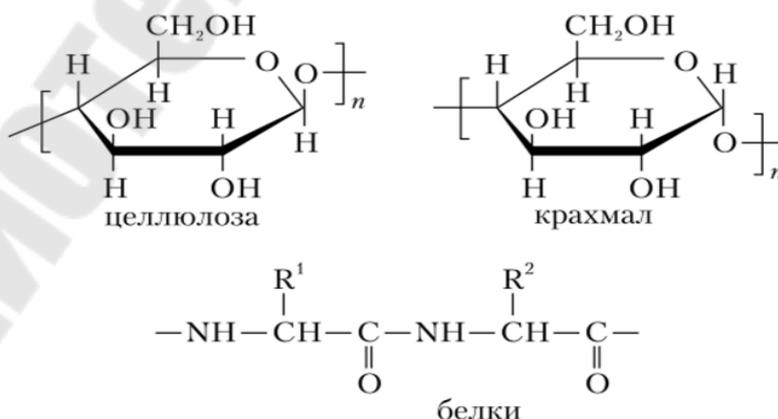


Рис. 5.2.5. Классификация термопластов по структуре

- По происхождению:
- природные (белки, коллоидная сера, натуральный каучук, крахмал);



- синтетические (фенолформальдегидные смолы, полистирол).
- По химическому составу:
- органические (полиэтилен, поливинилхлорид, полиамид, фенолформальдегидная смола, каучук);
  - неорганические, не содержащие органических звеньев ни в главной цепи, ни в ответвлениях макромолекулы (пластическая сера, кристаллы кварца) (рис.5.2.6);

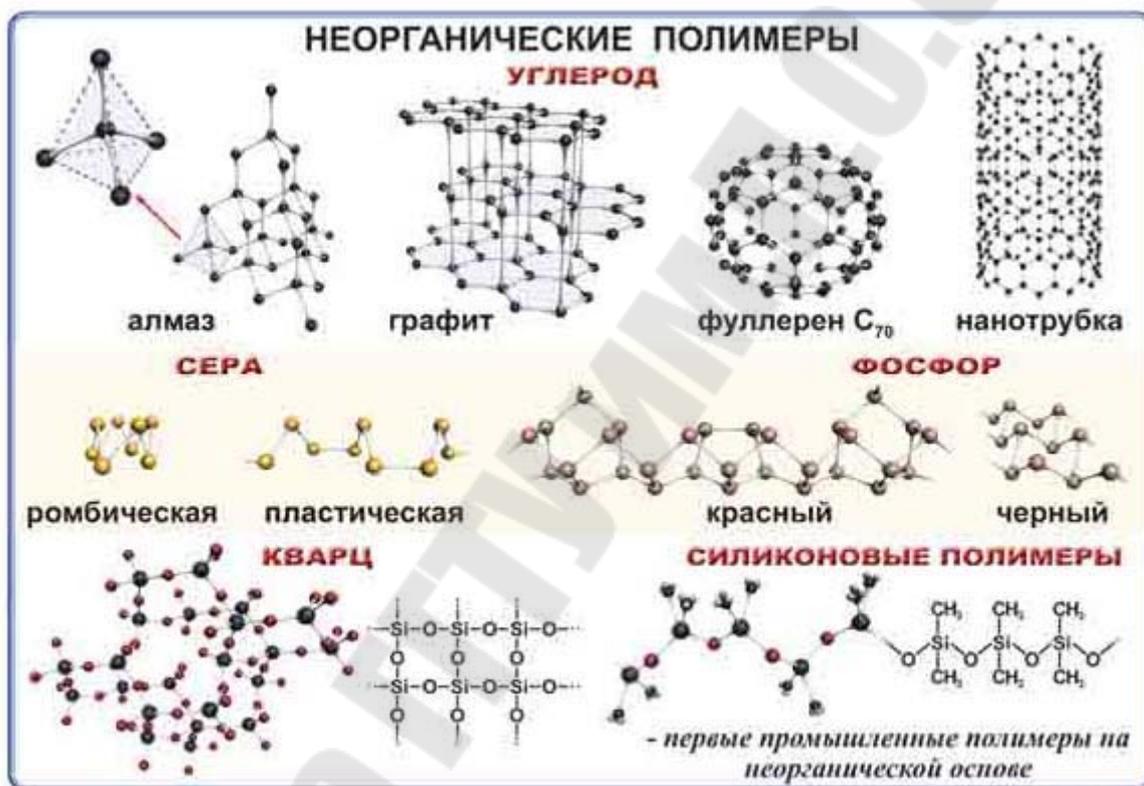
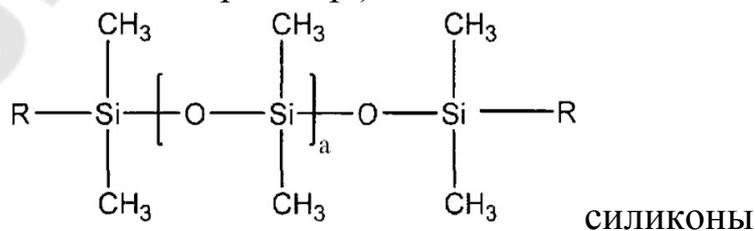


Рис.5.2.6. Неорганические полимеры

- элементоорганические, макромолекулы которых состоят из углеводородных групп и неорганических звеньев (кремний-, боро-, фосфорорганические полимеры и др.).



Очень важным аспектом применения полимерных материалов в аддитивных технологиях является их физическое состояние.

Для полимеров в отличие от других веществ характерны только два агрегатных состояния: твердое и жидкое. В то же время полимеры могут находиться в четырех физических состояниях: кристаллическом, стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем:

- стеклообразное - полимеры являются твердыми, при этом наблюдается только упругая деформация (при эксплуатации);
- высокоэластичное - способность полимера к большим обратимым деформациям при небольших нагрузках;
- вязкотекучее - напоминает жидкое, но отличается от него очень высокой вязкостью (при переработке).

Эти физические состояния характеризуются показателями: температурой стеклования - температура перехода из стеклообразного в высокоэластичное состояние и температурой текучести - температура перехода из высокоэластичного в вязкотекучее состояние.

На рисунке 5.2.7. показаны физические переходы для термопластичных полимеров.



Рис.5.2.7 Термомеханическая кривая термопластичных материалов.

### ***Тема 5.3. Вязкие свойства полимерных материалов.***

Выбор полимера и оценка его пригодности проводится с учетом реологических свойств и свойств, связанных с особенностями протекания процессов структурообразования — стеклования, кристаллизации, отверждения (сшивания).

Температура плавления - температура равновесного фазового перехода кристаллического (твёрдого) тела в жидкое состояние при постоянном внешнем давлении и наоборот. Полимеры при температурах выше температуры плавления находятся в жидком (вязкотекучем) состоянии, а при температурах ниже температуры плавления в высокоэластичном (твёрдом). Температура стеклования — температура, при которой полимер переходит при охлаждении из высокоэластичного или вязкотекучего состояния в стеклообразное.

Полимерный материал в процессе формообразования изделий находится в жидком (вязкотекучем) состоянии, а на стадии эксплуатации изделий - в твёрдом. Вязкотекучее состояние - одно из структурно-жидких релаксационных состояний полимера, при котором воздействие механических сил на систему приводит к развитию необратимых (пластических) деформаций

Одной из самых характерных особенностей расплавов и растворов полимеров является вязкость, очень высокая по сравнению с расплавами и растворами низкомолекулярных веществ, непостоянная при разных скоростях течения, сильно зависящая от температуры, нелинейно изменяющаяся с концентрацией раствора и связанная с молекулярным весом полимера определенными соотношениями. Вязкость – это свойство жидкости, определяющее ее текучесть, и чем выше вязкость – тем гуще жидкость (чем меньше ее текучесть, тем больше вязкость). Вязкость характеризует способность системы оказывать сопротивление необратимому изменению формы, которые могут быть вызваны сдвиговыми, растягивающими, сжимающими и другими воздействиями.

Для определения вязкости существует два основных параметра: динамическая вязкость и кинематическая вязкость, которые связаны между собой соотношением:

Существует понятие условной вязкости. Это отношение времени истечения через вискозиметр испытуемой жидкости при рабочей температуре к времени истечения дистиллированной воды при температуре 20 °С (водное число - является постоянной величиной для каждого прибора). Это соотношения выражается условными градусами.

$$\nu_t = \frac{\eta_t}{\rho_t} \quad \text{ВУ} = \frac{t}{t_{\text{H}_2\text{O}}},$$

$\nu$  – кинематическая вязкость, м<sup>2</sup>/с;

$\mu$  – динамическая вязкость, Па·с;

$\rho$  – плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>.

ВУ – условная вязкость;

$t_{\text{H}_2\text{O}}$  – водное число,

1 м<sup>2</sup>/с = 10<sup>4</sup>Ст; 1 П = 0,010193 кгс·с/м<sup>2</sup> = 0,1 Па·с.

Поведение полимеров при их деформировании в твердом или жидком агрегатном состоянии определяют их реологические свойства. Они во многих случаях имеют первостепенное значение при выборе метода переработки полимеров, расчета технологических и конструктивных параметров машин, а также оптимизацию и интенсификацию различных процессов формования изделий.

Наука реология изучает свойства полимеров в вязко-текучем состоянии и является теоретической основой их переработки. Зная основы реологии, можно рассчитать скорость движения расплава полимера при заполнении пресс-форм и обеспечить получение изделий нужного качества.

К реологическим свойствам относят следующие характеристики полимеров:

- вязкостные;
- высокоэластические;
- релаксационные.

Реологическое поведение полимера (реологическую модель вязкости) можно охарактеризовать лишь установив зависимости вязкости от напряжения и скорости сдвига или зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига. Эти зависимости называются кривыми течения (рис. 5.3.1).

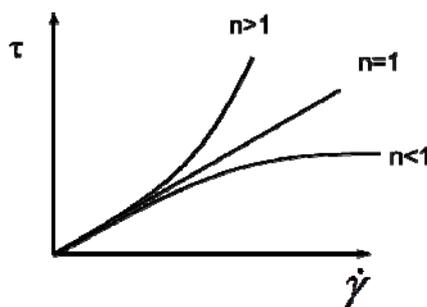


Рис. 5.3.1. Кривые течения

Ньютоновская модель течения вязкость зависит только от температуры и давления,  $\eta = 1, \eta$  - коэффициент вязкости (ньютоновская вязкость), описывает поведение терморепактивных олигомеров

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Неньютоновская модель течения - падение вязкости с ростом напряжения сдвига называют аномалией вязкости

$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$   $n$  – показатель степени ( $n \neq 1$ ) или индекс течения для расплавов термопластов  $n < 1$ ,  $k$  - коэффициент консистенции, описывает поведение растворов и расплавов полимеров

$$\tau = \eta_{\text{э}} \cdot \dot{\gamma}, \quad \eta_{\text{э}} = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$$

$\eta_{\text{э}}$  - эффективная (кажущаяся) вязкость.

Следует отметить, что физико-механические свойства полимеров зависят от их структуры и физического состояния, которое в зависимости от температуры может быть стеклообразным, высокоэластичным и вязкотекучим. Все три состояния можно наблюдать у образца аморфного термопласта (винипласта), если подвергнуть его нагреву, периодически нагружать сжимающей нагрузкой, соблюдая постоянство нагрузки и времени ее воздействия на образец при различной температуре, и измерять его деформацию. В результате данного опыта можно получить термомеханическую кривую, отражающую зависимость деформации образца от температуры его нагрева (рис. 5.3.2.).

Температура сильнее всего влияет на вязкость расплава. При переработке расплавов полимеров температура повышается до предела термодеструкции. Вязкость уменьшается с ростом температуры. По тангенсу угла наклона определяют значение энергии активации вязкого течения. При переработке расплавов полимеров стремятся повысить температуру (ограничением является температура деструкция) (рис. 5.3.3.).

### Типы реологического поведения полимеров

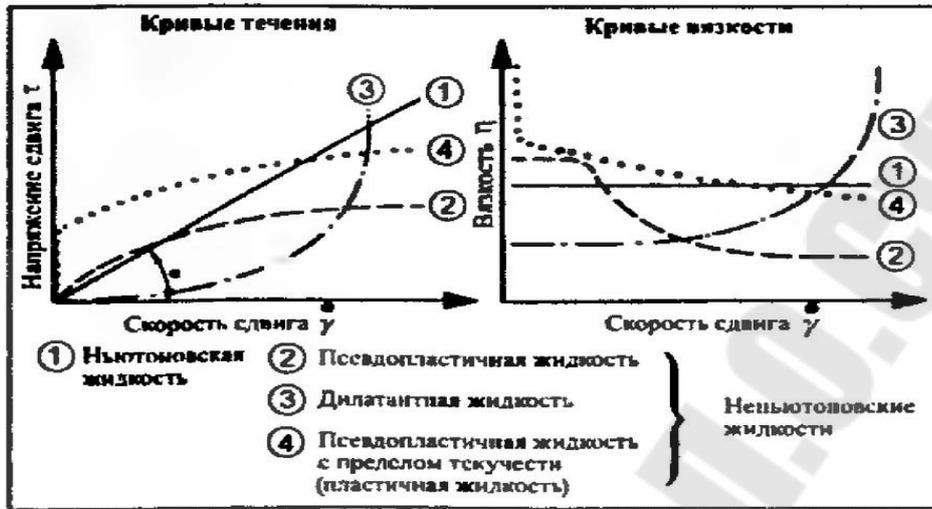


Рис.5.3.2. Термомеханические кривые различных полимеров.

В технологической практике для оценки вязкости раствора или расплава полимера применяют показатель, называемый индексом расплава. Показатель текучести расплава (ПТР, индекс расплава) – условная величина, характеризующая поведение термопластичного полимера в вязкотекучем состоянии при переработке его в изделия (г/10мин).

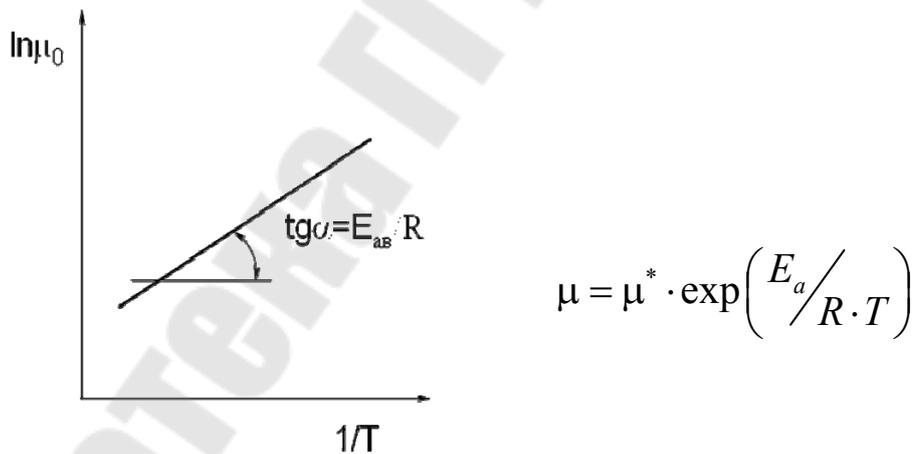


Рис.5.3.3. Зависимость вязкости от температуры.

В формуле  
 $\mu$  - вязкость,  
 $\mu^*$  - некоторый начальный параметр, зависит от молекулярной массы

$E_a$  - энергия активации вязкого течения,

$R$  – универсальная газовая постоянная,

$T$  - термодинамическая температура

Существуют следующие методы регулирования вязкости:

- изменение температуры и молекулярной массы;
- использование разбавителей или загустителей;
- использование пластификаторов, не вступающих в реакцию со связующим (снижают вязкость);
- с повышением содержания влаги и летучих вязкость уменьшается.

Вязкость можно измерить несколькими широко распространенными методами:

- ротационным;
- капиллярным;
- по времени падения стального шарика.

Ротационные методы измерения вязкости основаны на закономерностях течения при чисто сдвиговом деформировании, вызванном вращением тел. Схемы вискозиметров (реометров) бывают следующих типов: цилиндр-цилиндр (рис.5.3.4.), полусфера-цилиндр, диск-диск, конус-конус, конус-плоскость и др.

Капиллярные методы основаны на закономерностях течения жидкости под давлением в тонких капиллярах (рис.5.3.5. а). Схемы капиллярных вискозиметров представлены на рис.5.3.5.б, в .

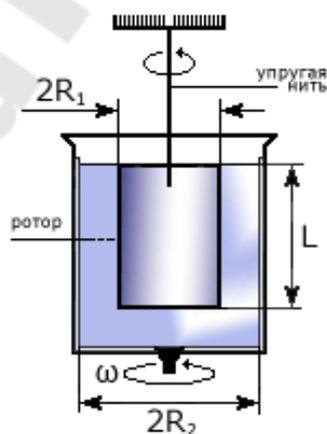


Рис. 5.3.4. Схема вискозиметра цилиндр-цилиндр

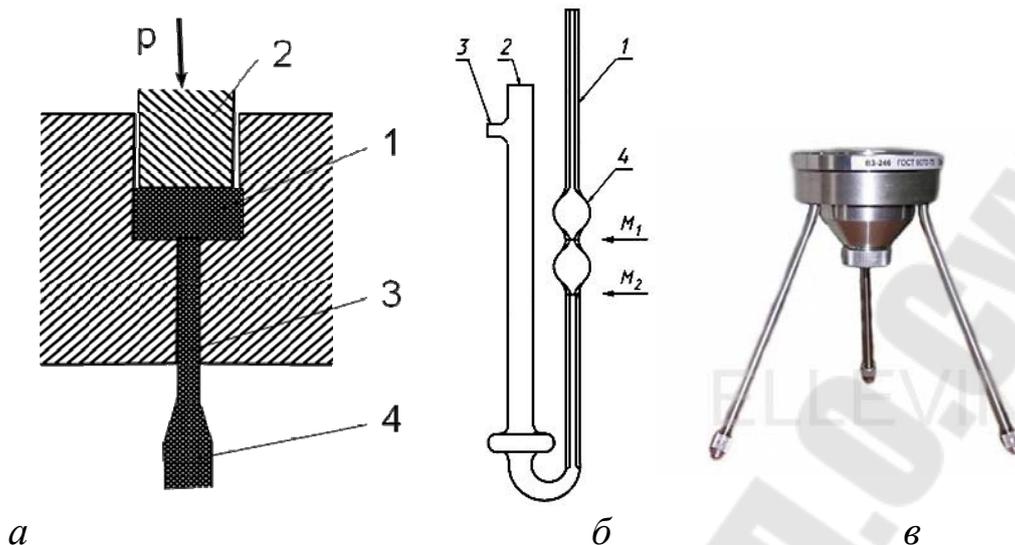


Рис. 5.3.5. Схема различных капиллярных вискозиметров:  
 а) 1-расплав полимера в рабочей камере; 2-плунжер, создающий напряжение сдвига; 3- капилляр, в котором течет расплав полимера; 4- струя полимера, выходящая из отверстия;  
 б) вискозиметр типа Пинкевича (ВПЖ-4):  
 1, 2 - колено прибора; 3 - отводная трубка;  
 4 - расширение;  $M_1$ ,  $M_2$  – метки; в) наиболее простой вискозиметр ВЗ 246

Принцип работы вискозиметра Гепплера базируется на применении закона Стокса. По значению скорости падения шарика под собственным весом в испытуемой прозрачной жидкости определяют абсолютную вязкость в сантипуазах (рис. 5.3.6.).



Рис. 5.3.6. Визкозиметр Гепплера

#### **Тема 5.4 Кинетика отверждения термореактивных материалов.**

Реактопласты - полимерные материалы на основе реакционно-способных олигомеров. Олигомеры, применяемые в производстве реактопластов, при комнатной температуре обычно являются вязкими жидкостями. Реактопласты при формовании в конечные изделия проходят необратимую химическую реакцию с образованием сшитой структурной сетки макромолекул (отверждение), в результате которой образуется неплавкий и нерастворимый полимер. По физической структуре реактопласты обычно являются аморфными веществами. По завершению отверждения изделия более не имеют возможности вторичной переработки, а при нагреве материал не становится пластичным, а лишь деструктурирует или возгорается. Возможность отверждения, получения полимеров с пространственной структурой – наличие в олигомере трех и более функциональных групп.

Процесс отверждения протекает с участием специальных отвердителей или в результате взаимодействия реакционноспособных групп олигомеров между собой под действием тепла, ультрафиолетового света или излучения высокой энергии. Схема отверждения представлена на рис.5.4.1.

Отверждение может протекать при обычной и повышенной температуре, и соответственно подразделяться на холодное и горячее отверждение, при повышенном или пониженном давлении, на открытом воздухе или без доступа кислорода  $O_2$ . Отверждение полимеров может протекать по механизму поликонденсации (например, отверждение фенолоформальдегидных смол) или полимеризации (например, отверждение полиэфирных смол). В отдельных случаях в одном процессе могут сочетаться оба механизма (например, отверждение эпоксидных смол ангидридами кислот в присутствии катализаторов — третичных аминов).

В роли отвердителей выступают диамины, полиамины, фенолы, гликоли, ангидриды. К отвердителям относят также радикальные инициаторы — органические пероксиды, диазосоединения, и катализаторы ионной полимеризации — третичные амины. Часто инициаторы отверждения сочетают с ускорителями). В молекулах некоторых отвердителей (таких как производные триэтанолamina) могут содержаться как реакционноспособные, так и катализирующие группы. Количество отвердителя в композиции зависит от количества функциональных групп в олигомере и в самом отвердите-

ле. Количество инициатора или катализатора зависит от активности данных групп и обычно составляет 0,1-5 %. Для замедления отверждения используют ингибиторы полимеризации.

Методы отверждения реактопластов принято подразделять на горячее отверждение и холодное отверждение.

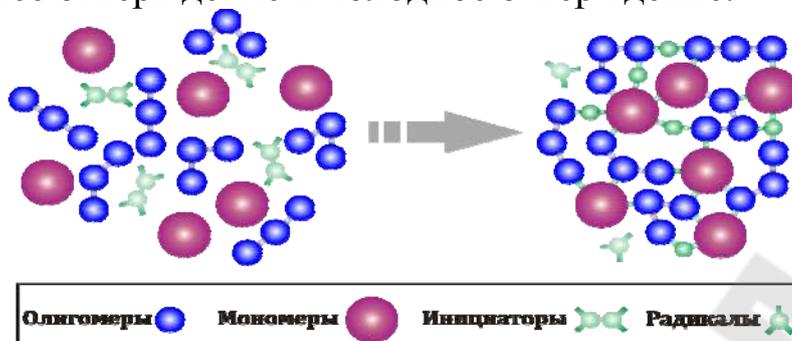


Рис. 5.4.1. Схема отверждения. Отверждение под действием излучения с применением инициаторов

Под действием излучения инициаторы распадаются на радикалы. Образовавшиеся радикалы способствуют вводу в цепную реакцию новых радикалов и взаимодействуют с мономерами и олигомерами с образованием сетчатых структур. Освободившаяся энергия радикалов обеспечивает соединение макромолекул мономеров и олигомеров.

Факторы, влияющие на процесс отверждения:

- природа синтетической смолы – основа связующего, дает название (эпоксидное связующее, полиэфирное и т.д.);
- природа отвердителя или инициатора - обуславливают протекание процесса отверждения путем участия в нем;
- тип катализатора - вещества, ускоряющие процессы образования сетчатых структур;

тип добавок - изменяют технологические и эксплуатационные свойства связующего (разбавители, пигменты, пластификаторы, стабилизаторы).

При любом механизме протекания процесса отверждение это изменение структурно-механических свойств смолы (олигомера) в результате химических реакций.

Процесс отверждения протекает с участием специальных отвердителей или в результате взаимодействия реакционноспособных групп олигомеров между собой под действием тепла, ультрафиолетового света или излучения высокой энергии.

Механизм отверждения определяется природой реакционноспособных групп в олигомере, типом отвердителя и условиями процесса. Ступенчатый механизм (поликонденсация, полиприсоединение, ступенчатая полимеризация). Отверждение происходит в результате взаимодействия функциональных групп олигомеров между собой или с группами отвердителя. Регулирование скорости процесса возможно изменением температуры и использованием катализаторов.

По цепному механизму (радикально цепная полимеризация, ионно цепная полимеризация) отверждение происходит в результате радикально цепной полимеризации или сополимеризации ненасыщенных олигомеров процесс проходит в присутствии инициаторов, замедление процесса достигается ингибиторами.

На рис.5.4.2.а представлена химическая реакция отверждения эпоксидной смолы отвердителем – ПЭПА, 5.4.2.б - товарный продукт из двух компонентов – смолы и отвердителя.

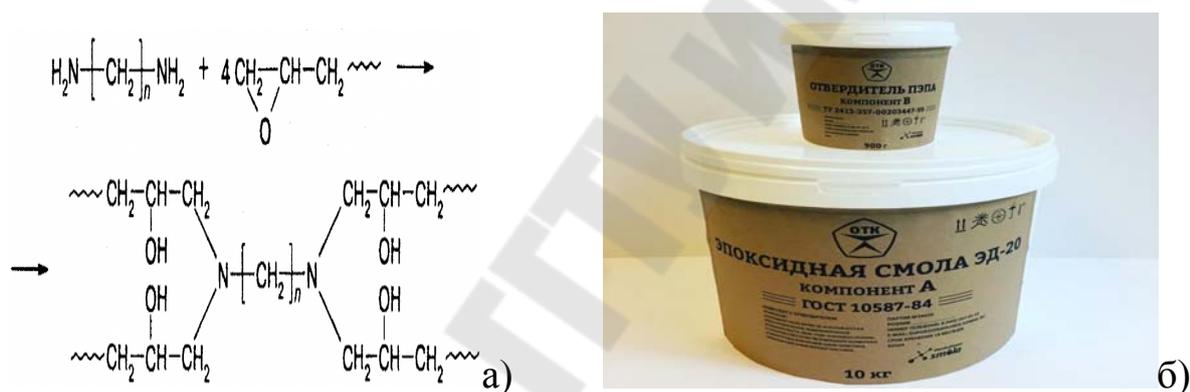


Рис. 5.4.2. Отверждение эпоксидной смолы (а), товарный продукт – эпоксидная смола с отвердителем (б)

Процесс отверждения проходит стадии:

- начальная стадия: образование разветвленных макромолекул, сохранение способности образующегося полимера переходить в вязко текучее состояние или растворяться;

- стадия гелеобразования: начинается образование непрерывной полимерной сетки, частичная потеря полимером растворимости и способности переходить в вязко текучее состояние;

- конечная стадия: полимер полностью теряет растворимость и возможность переходить в вязко текучее состояние.

Полнота прохождения реакции характеризуется показателем степени отверждения  $C$ . Степень отверждения определяется отношением числа связанных молекул полимера к числу молекул еще не присоединенных к общей сетке:

$$C = \frac{\mu - \mu^*}{\mu_{lim} - \mu^*}$$

Для характеристики степени отверждения используют деформационные характеристики материала – вязкость, предел текучести, липкость и др. Химическим показателем процесса отверждения является скорость отверждения (химической реакции). В химическое взаимодействие вступают только активные молекулы (частицы), обладающие энергией, достаточной для осуществления данной реакции. Энергия, которую надо сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, называется энергией активации. Чем меньше энергия активации реакции, тем выше ее скорость (рис.5.4.3.)

#### ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА РЕАКЦИИ



$$E_a = E_{\text{перех. сост.}} - E_{\text{исх. сост.}}$$

Рис. 5.4.3. Энергетическая диаграмма реакции

При тепловом воздействии на термореактивные полимерные связующие их вязкость с некоторого момента времени начинает интенсивно нарастать (происходит процесс гелеобразования) (рис. 5.4.4.). Момент времени, когда реакционная смесь теряет текучесть, называется точкой гелеобразования.

Промежуток времени от момента приготовления связующего до момента, когда оно переходит в гелеобразное состояние называется временем жизни (жизнеспособность) или время гелеобразования.

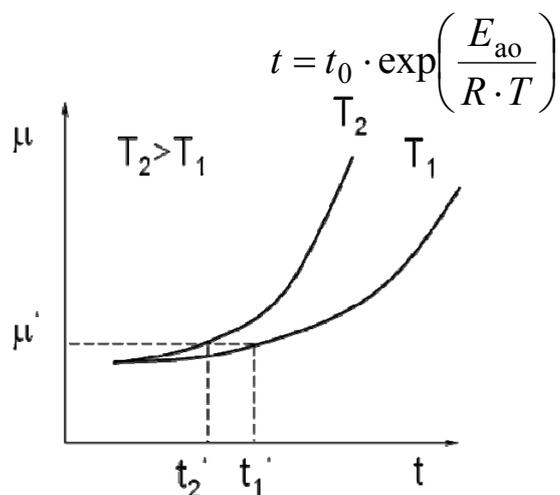


Рис. 5.4.4. Изменение вязкости при повышении температуры

$t$  – время гелеобразования,

$t_0$  – некоторый параметр,

$E_{a0}$  – энергия активации процесса отверждения,

$r$  – универсальная газовая постоянная,

$T$  – термодинамическая температура

Процесс отверждения каучуков принято называть вулканизацией (рис.5.4.5.)

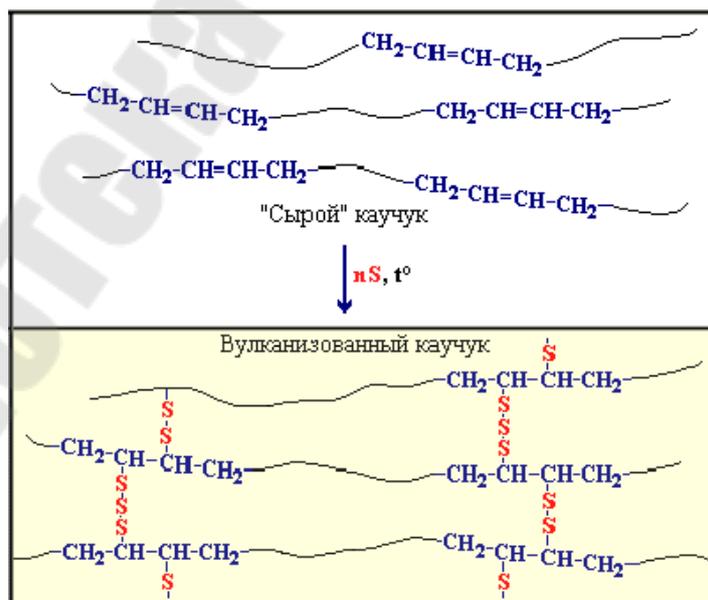


Рис. 5.4.5. Отверждение (вулканизация) каучука

Каучук (например, диеновый) смешивают с серой, с сажей, и другими веществами и наполнителями. Из этого состава формуют нужные изделия и подвергают нагреванию. При нагревании каучука с серой, макромолекулы каучука «сшиваются» друг с другом дисульфидными (серными) мостиками. А из отдельных макромолекул образуется единая трехмерная пространственная сетка. Изделие из такого материала (резины) прочнее, чем из каучука, и сохраняет свою эластичность в более широком интервале температур.

При отверждении реактопластов происходят физические процессы усадки и выделения или поглощения тепла. Усадка - изменение размеров при изготовлении изделий. Изменение размеров зависит от направленности макромолекул, т.е. от анизотропии материала. В процессе отверждения наблюдаются объемные усадки, величина которых определяется величиной химических и термических усадок. Химические усадки обусловлены протеканием химических реакций. Охлаждение до комнатной температуры после отверждения сопровождается термическими усадками. Наибольшие химические усадки возникают при отверждении олигомеров по механизму поликонденсации с выделением низкомолекулярных веществ и по механизму полимеризации двойных связей (полиэфирные олигомеры). Значительно меньшие усадки наблюдаются при полимеризации циклических групп (эпоксидные олигомеры).

В ходе реакции происходит разрыв связей в исходных веществах и образование новых связей в продуктах реакции. Такие химические реакции сопровождаются тепловыми эффектами (рис.5.4.6.).

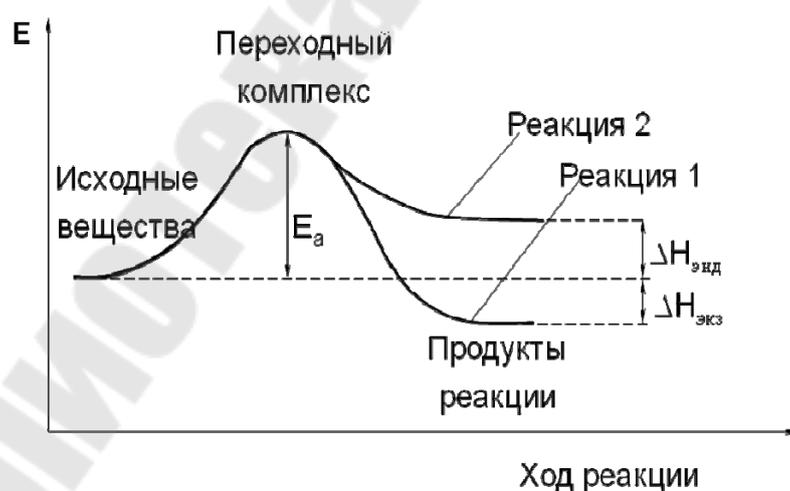


Рис. 5.4.6. Тепловые эффекты реакций отверждения

Реакции, протекающие с выделением теплоты, проявляют положительный тепловой эффект ( $Q > 0$ ,  $\Delta H < 0$ ) и называются экзотермическими (процессы радикально цепной и ступенчатой полимеризации). Реакции, которые идут с поглощением теплоты из окружающей среды ( $Q < 0$ ,  $\Delta H > 0$ ), т.е. с отрицательным тепловым эффектом, являются эндотермическими (процесс поликонденсации).

Отверждение является важной технологической операцией при формировании изделий из реактопластов, герметизации заливочными герметиками, получении клеевых соединений и лакокрасочных покрытий.

### ***Тема 5.5. Дисперсные, прутковые, листовые полимерные материалы.***

Полимеры в воде могут существовать в виде раствора или дисперсии. Для растворения в воде макромолекулы полимера должны содержать ионные группы (карбоксильные, аммониевые) или значительное количество гидрофильных групп либо сегментов (гидроксильные, карбонильные, аминные, амидные группы). Если гидрофильность полимерной молекулы недостаточна для образования истинных растворов (гидрозолей), несколько полимерных макромолекул ассоциируются в крупные агрегаты и образуют вторичные коллоидные системы - гидрогели. Еще более крупные агрегаты полимерных частиц образуют дисперсии (эмульсии).

В водных дисперсиях полимеров дисперсная фаза состоит из сферических полимерных частиц диаметром менее 1 мкм, а дисперсионной средой является вода. Водные дисперсии полимеров представляют собой молочно-белые жидкости с различной вязкостью.

Дисперсии полимеров термодинамически неустойчивы. Полимерные частицы имеют тенденцию к коагуляции или оседанию. Для предотвращения этих явлений используют разные стабилизаторы.

Полимерные дисперсии делятся на первичные и вторичные. Первичные - получают полимеризацией мономеров в жидкой фазе (эмульсионная полимеризация в воде), вторичные - путем эмульгирования при перемешивании готового полимера. После удаления из дисперсий полимеров воды (растворителя) получают пленки, физико-механические показатели которых определяются химической природой мономерных звеньев (рис. 5.5.1).

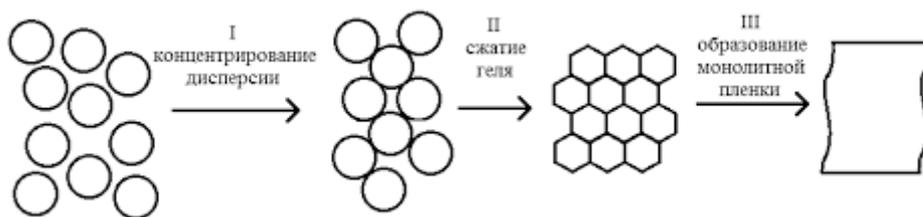


Рис. 5.5.1. Дисперсии полимеров

Наибольший интерес для лакокрасочной промышленности представляют первичные дисперсии, получаемые методом эмульсионной полимеризации (рис.5.5.2.) От химического состава и строения этих звеньев зависит устойчивость полимеров по отношению к внешним воздействиям (перепадам температуры, влажности среды, свету).

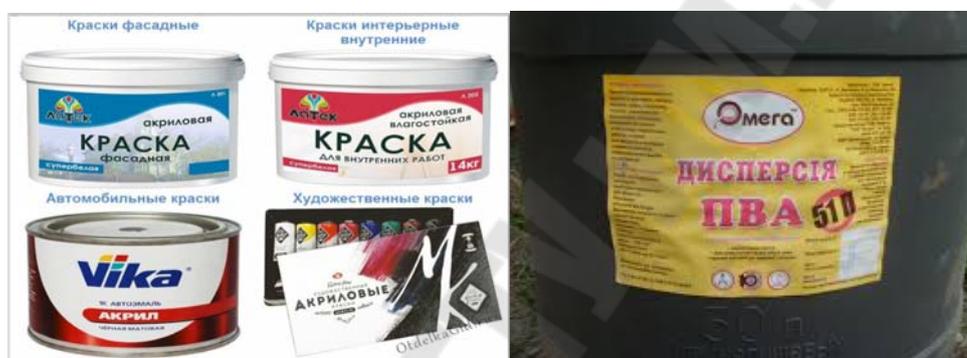


Рис. 5.5.2. Товарные дисперсии полимеров

Прутковые (волокнистые) полимерные материалы получают на основе термопластичных (линейных и разветвленных полимеров). Используются как самостоятельные материалы для изготовления изделий потребительского назначения: чулочно-носочные изделия, нити для пошивочных тканей и т. н.; тепло-, звуко- и электроизолирующие материалы в виде, например, матов, ваты. Такие волокнистые материалы получают на основе олефинов, ПЭТ (полиэфирные волокна), ПА (капроновые волокна). Как армирующие наполнители для пластиков используют волокнистые наполнители на основе ароматических полиамидов (арамидные волокна), полиэтиленовые волокна (на основе сверх высокомолекулярного полиэтилена), на основе полибензотиазола (свойства близки к свойствам углеродных волокон).

Технология печати на 3d принтере предполагает использование волокнистых полимерных волокон. Например, на основе виртуальной модели создается объект, путем послойного нанесения термопласти-

ка. В экструдер, то есть в печатающую головку 3d принтера подается пруток, где материал (полимерный пруток, пластиковая нить, filament, стренг - синонимы) (рис.5.5.3.) (представляет собой намотанный на катушку материал) разогревается до необходимой температуры и распределяется в необходимых пропорциях в процессе движения печатающей головки по заданным в виртуальной модели точкам координат. Происходит это путем выдавливания экструдером термопластика.

В современной промышленности используется большое количество разнообразных термопластиков, каждый из которых производится для определенных целей, соответственно все они имеют разные физико-химические, механические, технологические и эксплуатационные характеристики. Некоторые виды пластика твердые и прочные, другие мягкие и выдерживают только слабое воздействие; есть нетоксичный пластик для создания пищевой упаковки; пластик различается по цвету; по воздействию на него внешних и других факторов. Самыми недорогими и широкими в применении являются ABS-пластик и PLA-пластик.

При необходимости выбора пластика сравниваются характеристики пластиков, которые представлены ниже в таблице.



Рис. 5.5.3. Прутковые полимерные материалы

Таблица 5.5.1

## Сравнительные характеристики для термопластика

Наименование	Состав пластиковой нити для 3d принтера	Область применения полимера
ABS (акрилонитрилбутадиенстирол)	<p>ABS производится на основе термопластичной смолы путем сополимеризации акрила, нитрила и бутадиенстирола. Свойства ABS пластика могут немного различаться в зависимости от соотношения пропорций веществ в его составе.</p>	<p>В автомобильной отрасли акрилонитрилбутадиенстирол используется для производства запчастей внутренней и внешней обшивки. В строительной отрасли ABS пластик имеет множество предназначений, в основном, как декоративно отделочный материал, материал для мебели и т. д. В приборостроении является материалом для корпусов бытовой техники, кнопок, деталей. В пищевой промышленности ABS пластик служит материалом для одноразовой посуды, а в медицинской, как детали для оборудования. Идеально подходит для прототипирования. ABS используется для производства большого количества товаров народного потребления, а дешево и неприхотлив в эксплуатации, делает этот пластик самым популярным для использования в 3d принтерах.</p>
PLA (полилактид)	<p>PLA производится на основе биологических материалов.</p> <p>PLA - это алифатический полиэфир, состоящий из органических веществ, вроде картофельного крахмала или целлюлозы.</p>	<p>PLA используется в областях применения с небольшим сроком службы.</p> <p>Эксплуатируется как материал для упаковочного материала.</p> <p>Используется в пищевой промышленности для производства одноразовой посуды.</p>

Наименование	Состав пластиковой нити для 3d принтера	Область применения полимера
		<p>Используется в медицине для производства нитей и штифтов.</p> <p>Фрагментарное использование в различных отраслях: детские игрушки, прототипы и прочее.</p>
<p>PND (Полиэтилен низкого давления) или HDPE (полиэтилен высокой плотности)</p>	<p>PND, HDPE или ПЭНД - термопластичный полимер этилена. Производится путем полимеризации этилена.</p>	<p>Используется в различных отраслях промышленности для производства труб, емкостей, тары.</p> <p>Как упаковочный материал применяется в пищевой промышленности и для бытовой химии.</p> <p>Используется для производства бронжелетов, бассейнов, есть другие перспективные разработки.</p> <p>Эксплуатация HDPE при помощи 3d принтера имеет ряд технологических сложностей!</p>
<p>РОМ (Полиформальдегид)</p>	<p>РОМ (Полиформальдегид) - полиоксиметилен, полиацеталь - продукт полимеризации формальдегида.</p>	<p>В автопроме РОМ используется для производства различных деталей и их частей - ремни безопасности, стеклоподъемники, рычаги и пр.</p> <p>В промышленности полиформальдегид является составной частью шестерней, подшипников, составляющих конвеера.</p> <p>В медицине часто используется для протезирования и создания инструментов.</p>

Наименование	Состав пластиковой нити для 3d принтера	Область применения полимера
		<p>Широко применяется в оргтехнике и бытовых приборах.</p> <p>Один из самых популярных полимеров для производства товаров народного потребления.</p>
<p>HIPS (Высокопрочный полистирол)</p>	<p>Высокопрочный полистирол получают добавляя во время полимеризации полибутадиен к полистиролу.</p>	<p>HIPS при смешении с различными компонентами может менять свои свойства, чем часто пользуются при производстве.</p> <p>В строительной отрасли высокопрочный полистирол используют для создания облицовочных материалов.</p> <p>Применяется как материал для наружной рекламы.</p> <p>Бытовая техника, торговое и иное оборудование.</p> <p>Продукты народного потребления: игрушки, упаковка, одноразовая посуда и т.д.</p>
<p>Nylon (Синтетический полиамид)</p>	<p>Nylon, он же нейлон, (Синтетический полиамид) - производится разными способами, представляет собой группу различных полиамидов.</p>	<p>Нейлон применяется в медицинской отрасли для создания протезов и помощи регенерации.</p> <p>В бытовой технике и промышленном оборудовании.</p> <p>Для литейных производств, аккумуляторных батарей, музыкальных струн и много другого</p>

Наименование	Состав пластиковой нити для 3d принтера	Область применения полимера
Flex (Полиуретан)	Flex (Полиуретан) - это гетероцепный полимер с макромалекулой уретановой группы.	<p>Полиуретан применяется в медицине.</p> <p>В промышленности из материала делают детали, иногда он даже незаменим. Втулки, ремни, формы - список бесконечный.</p> <p>То же самое касается товаров народного потребления - детали обуви, амортизаторы и многое другое.</p> <p>В строительстве - клеи, защитные покрытия, детали интерьера и пр.</p>
PVD (Полиформальдегид)	PVD - синтетический полимер, принадлежащий к классу полиолефинов, создается полиэтилен путем	Свойства как у PND только он более хрупкий
GLASS FIL (Прозрачный термопласт)	GLASS FIL (Прозрачный термопласт) является гомополимером метилметакрилата	Используется вместо стекла.

Листовые полимеры – одна из разновидностей современного полимерного материала, основой для которого служит соответствующий мономер, характеризующиеся определенными размерами, формой, качеством лицевой поверхности и обеспечивающие необходимые эксплуатационные свойства. Изготовление формованных изделий из листовых полимерных материалов производится способами термоформования, включающими вакуумное и пневмоформование. Полимерный лист разогревается и с помощью вакуума или давления

воздуха прижимается к формообразующей поверхности технологической оснастки (рис.5.5.4.а). После охлаждения отформованное изделие может быть снято с оснастки (рис.5.5.4.б).

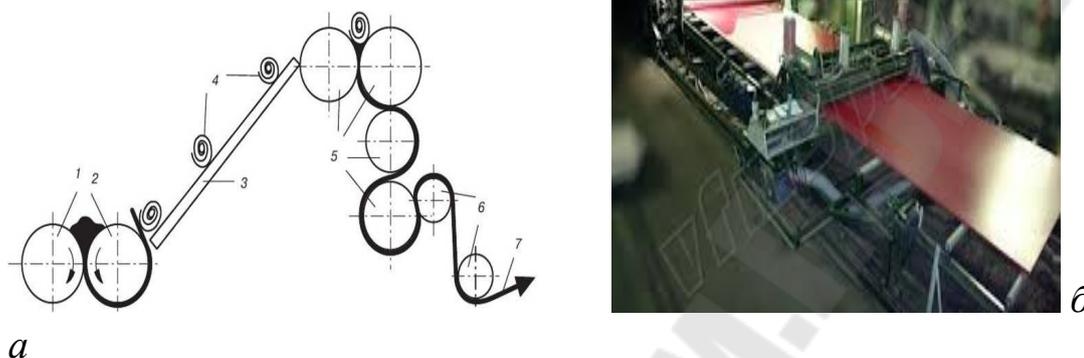


Рис. 5.5.4. Схема (а) и оборудование (б) для получения листовых полимерных материалов

Для переработки термоформованием пригодны многие термопластичные полимеры. Наиболее часто по этой технологии перерабатывают АБС, АБС-ПВХ, поливинилхлорид, сополимеры полистирола и полиметилметакрилат. При этом необходимо, чтобы температура стеклования полимера была выше максимально возможной температуры эксплуатации отформованного из него изделия. Процесс формования производится при температуре полимерного листа немного ниже температуры текучести, т. е. когда полимер переходит из высокоэластического в вязкотекучее состояние. В связи с этим деформация полимера при формовании носит частично обратимый характер, вследствие чего при повышенной температуре эксплуатации возможно искажение формы и коробление изделия.

### ***Тема 5.6. Полимеры со специальными свойствами.***

Полимеры как класс материалов характеризуется своими особенностями свойств. Как у любых материалов их механические, физические свойства и химическая стойкость зависят от их химического строения, физического состояния и структуры. Полимеры по свойствам чаще всего сравнивают с металлами.

Физико-механические свойства:

- плотность от 900 до 2200 кг/м<sup>3</sup> в 2 раза меньше чем у алюминия, в 5-8 раз меньше чем у стали, меди и других металлов;
- прочность изменяется в широких пределах 10 МПа – полиэтилен, 120 МПа – композиции на основе эпоксидных олигомеров, однако удельная прочность выше, чем у металлов;
- модуль упругости – ниже, чем у металлов:  
150 МПа – полиэтилен, 3000 МПа – композиции на основе полиэфирных олигомеров.

Электрические свойства:

- практически все пластики являются диэлектриками (если не введены специальные наполнители), наилучшими диэлектриками являются полиэтилен, полистирол, политетрафторэтилен.

Теплофизические свойства:

- теплостойкость пластмасс не превышает 350-400°С (недостаток);
- теплопроводность полимеров во много раз меньше, чем у металлов и керамики (полимеры - хорошие теплоизоляторы);
- коэффициент температурного линейного расширения пластиков во много раз больше, чем у металлов, стали и других материалов.

Поведение в различных средах:

- наиболее водо- и влагостойкими являются полиэтилены, полистиролы, фторопласты;
- наибольшее влагопоглощение имеют полиамиды;
- большинство пластмасс стойки к действию минеральных масел, керосина и бензина и могут работать в этих средах (исключение составляют полиэтилен, винилпласт);
- стойкими к сильно агрессивным средам являются полиэтилен, полипропилен, фторопласты, эпоксидные смолы.

Оптические свойства

- некоторые пластмассы отличаются высокой прозрачностью и бесцветностью (пропускают лучи света в широком диапазоне волн, в частности ультрафиолетовую часть спектра);
- большинство пластмасс могут быть легко окрашены минеральными и органическими красителями;

С целью создания материалов с заданными свойствами базовые полимеры смешивают с другими веществами. Как правило, современные полимерные материалы являются многокомпонентными системами, в которых наряду с полимерной основой присутствуют раз-

личные добавки. Содержание добавок в полимерной композиции может изменяться в очень широких пределах. В зависимости от поставленной задачи, вида добавки и природы полимера оно может составлять от долей процента до 95 %. Введением добавок можно изменять физико-механические, теплофизические, оптические, электрические, фрикционные и другие эксплуатационные характеристики исходного (базового) полимера.

Знание закономерностей влияния добавок позволяет создавать композиции с заданными свойствами, которых не имеет исходный полимер.

Направленное изменение свойств базового полимера достигается путем введения следующих добавок:

- наполнителей для упрочнения и (или) удешевления материала;
- пластификаторов для улучшения технологических и эксплуатационных свойств;
- стабилизаторов для повышения технологической и эксплуатационной стабильности;
- фрикционных и антифрикционных добавок;
- добавок, регулирующих теплопроводность и электропроводность;
- антипиренов, снижающих горючесть;
- фунгицидов, повышающих устойчивость к воздействию микроорганизмов;
- добавок, регулирующих оптические свойства;
- антистатиков;
- добавок, создающих ячеистую структуру и др.

Примерами таких материалов могут служить нижеприведенные товарные марки полимеров:

PA 2200/2201/2202 (аналоги PA-12 ADSINT, FS 3200 PA, NYLON 12 PA) – на базе полиамида 12, для изготовления демонстрационных моделей, функциональных изделий, конечных продуктов, запасных частей;

PA2210FR (аналог PRIMEPART FR, NYLON 12 FR) – огнестойкий полиамид 12, для изготовления функциональных изделий с требованиями по пожарозащите;

PRIMEPART (аналоги NYLON 11, NYLON 11 EX) – полиамид 11; NYLON 11 FR – огнестойкий полиамид 11, применяют как PA12; PRIMEPART DC – полиамид с повышенной ударной прочностью;

PA 3200 GF (аналог FS3400GF, NYLON 12 GF) – стеклонаполненный полиамид для термически устойчивых изделий;

CARBONMIDE (аналог FS3400CF, NYLON 12 CF) – полиамид с углеволокном для изготовления механически прочных функциональных изделий;

ALUMIDE (аналог NYLON 12 AF) – наполненный алюминием PA12 – высокопрочные модели, пресс-формы, сборочные компоненты;

NYLON 12 HST (аналог DURAFORM® HST, PA 620-MF; WINDFORM® LX) минералонаполненный полиамид – высокопрочный и высокотемпературный пластик с минеральным волокном;

PRIMECAST 101 (аналог COATHYLENE SINT PS) – выжигаемый полистирол для изготовления мастер-моделей для литья по выжигаемым моделям как в гипсовые оболочки, так и керамические с отличной размерной точностью, низкой температурой выжигания; температура стеклования - 89°C;

LASER HDPE HX 17 (полиэтилен высокого давления) - для изготовления моделей для вакуумного литья, устойчив к воздействию многих растворителей, включая бензин, спирт и разные кислоты, изделия получают темно-серого цвета, но при этом легко окрашиваются обычными красками для пластика;

PEKK CF HT23 (полиэфиркетонкетон) – высокотемпературостойкий полимерный материал, наилучшая жесткость, прочность и теплоотдача, наполненный алюминием;

FLEX TPE (термоэластопласт), комбинация tpe и эластомерного полиуретана для гибкости с твердостью по Шору 40a и 70a;

PRIMEPART ST (PEBA 2301) – гибкий эластичный материал.

Интересным фактом является использование исходного ABS-пластика, не адаптированного прутка, а ABS-пластика в гранулах, который дешевле примерно в десять раз. Если сейчас на рынке можно купить прутки, порядка за 1000 — 1500 рублей, то исходный материал, ABS-пластик в гранулах, продается по цене порядка 100-120 рублей за килограмм. Создана конструкция принтера с возможностями использования переработанной пластмассы. Таким образом, можно с различных пластиковых бутылок после их переработки получить материал для 3D печати.

*Вопросы для самопроверки*

1. По каким критериям классифицируются аддитивные технологии?
2. Что такое ASTM?

3. Назовите три наиболее популярных материала для аддитивных технологий.
4. В каких агрегатных состояниях наиболее часто используются материалы в аддитивных технологиях?
5. Сто собой представляют фотополимеры?
6. Какая энергия применяется в лазерных технологиях?
7. Какая аддитивная технология наиболее популярна в настоящее время?
8. Что означает «грин-модель»?
9. Что такое САД- модель?
10. Какая из аддитивных технологий использует промышленные термопласты?
11. По каким критериям классифицируются полимеры?
12. От каких параметров зависит вязкость растворов и расплавов полимеров?
13. Какие характеристики полимеров относятся к реологическим?
14. Какие зависимости характеризуют реологическое поведение полимера и называются кривыми течения?
15. Каким полимерам свойственно отверждение?
16. Какое условие необходимо для отверждения?
17. Что такое степень отверждения?
18. Что такое вулканизация?

## **Раздел 6. Наполненные полимерные материалы для аддитивных технологий**

### ***Тема 6.1. Назначение наполнителя***

Наполнители полимерных материалов - вещества, которые вводят в состав полимеров для придания и улучшения определенных свойств, для облегчения переработки, а также удешевления (рис. 6.1.1.). Наполнение – это сочетание полимеров с разнообразными веществами, которые равномерно распределяются в объеме образующейся композиции и имеют четко выраженную границу раздела с непрерывной полимерной фазой. Это способ создания полимеров с заданными свойствами (структурная модификация).

Наполнителем в композиционном материале может быть твёрдое, жидкое или газообразное вещество неорганического (минерального), органического (растительного, животного) или искусственного

(синтетического) происхождения. Наибольшее распространение получили композиционные материалы с твёрдым наполнителем.

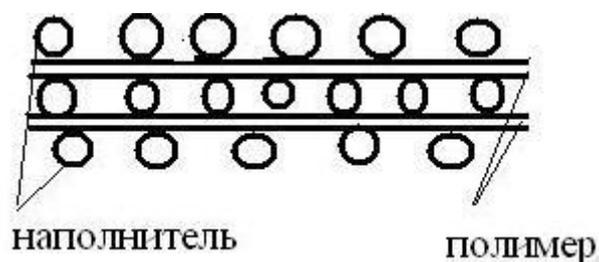


Рис. 6.1.1. Схема наполненного полимера

В качестве твёрдого наполнителя в композиционном материале используются:

1. тонкодисперсные частицы (порошковый наполнитель);
2. волокна, в том числе и нитевидные кристаллы (волокнистый наполнитель).
3. плёнки, пластинки (слоистый наполнитель).
4. комбинации наполнителей различной природы (гибридные композиционные материалы).

Требования к наполнителям:

- хорошая смачиваемость жидким полимером;
- способность совмещаться с полимером с образованием однородной массы (для дисперсных наполнителей);
- неизменность свойств при хранении и переработке;
- минимальная стоимость.

Когда один наполнитель не соответствует всем требованиям, то в полимер вводят несколько наполнителей. Часто вводятся наполнители разных форм и составов. Подбором соответствующих наполнителей можно регулировать химическую стойкость, теплостойкость, тепло- и электропроводность, плотность и другие характеристики полимеров.

Существует большое количество веществ и материалов, применяемых в качестве наполнителей и позволяющих получать ПКМ с низкой усадкой и стабильностью формы изделий, высокими механическими свойствами и необходимым набором специальных свойств. Для расширения свойств наполнителей применяют их модификацию нанесением поверхностного модифицирующего слоя (аппретирование) или их глубокую пропитку модификаторами (импрегнирование).

или импрегнация). Возможно использование гибридного наполнителя в составе одного ПКМ.

За счет наполнителей ПКМ могут конкурировать с другими материалами, такими как стекло, керамика и даже металл. Основными недостатками, ограничивающими область применения ПКМ, как и в случае с другими материалами на основе полимеров, являются относительно низкие термостойкость и морозостойкость, а также старение полимеров под действием различных факторов окружающей среды.

Существует ряд подходов при классификации наполнителей по различным признакам. Все известные наполнители делятся:

По агрегатному состоянию на:

- газообразные;
- жидкие;
- твердые.

По своей природе на :

- органические;
- неорганические.

По источнику получения на:

- армирующие;
- упрочняющие;
- усиливающие;
- нейтральные.

По размерам, форме частиц и структуре на 4 основных вида:

- дисперсные (порошкообразные);
- волокнистые (волокна, нити, жгуты и т.д.);
- листовые (пленочные) с заданной структурой (ткани, бумага, ленты, листы, пленки, сетки);
- объемные (каркасные) с непрерывной трехмерной структурой (объемные ткани, войлок, скелетные и пористые каркасы).

Наиболее рациональной является последняя классификация.

Газообразные наполнители (вещества, разлагающиеся с выделением газообразных продуктов (порообразователи), а также вспенивающие агенты (воздух, диоксид углерода, азот, инертные газы, углекислый газ, легколетучие жидкости) используются для получения материалов с открытыми, сообщающимися или закрытыми порами: пенопластов, резиновых губок. Газообразные наполнители улучшают теплостойкость, водостойкость, диэлектрические и теплоизоляционные свойства полимеров. Применение кислорода нежелательно, так как во время эксплуатации может происходить окислительная дест-

рукция полимера. Полимер насыщают газами под давлением. Последующее снижение давления и повышение температуры ведет к вспениванию полимера (рис. 6.1.2.). Возникающая при этом ячеистая или пористая структура фиксируется отверждением для термореактивных полимеров или снижением температуры для термопластичных полимеров.

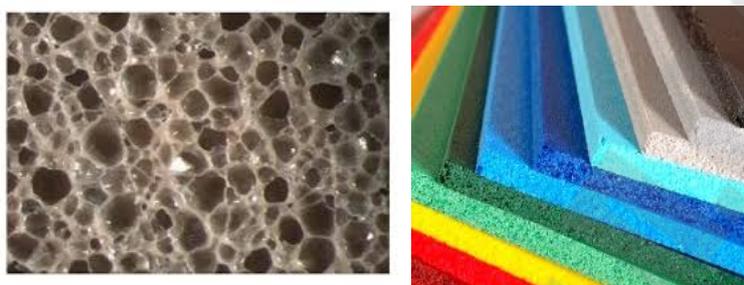


Рис. 6.1.2. Газонаполненные полимеры (пенополимеры)

Жидкие наполнители применяют при получении твердых пористых материалов из жидких эмульсий. Вещества этой группы представляют собой легкокипящие жидкости, не растворяющие вспениваемые полимеры,—бензол, изопентан, ксилол, толуол, четыреххлористый углерод, вода, спирты, фреоны различных марок. При нагревании до температуры кипения или при снижении давления эти вещества способны вспенивать полимер.

Жидкие газообразователи менее перспективны для вспенивания полимеров, чем твердые, так как при их использовании затруднительно получить материал с удовлетворительной теплостойкостью, твердостью и другими механическими свойствами. Жидкие наполнители применяют для придания полимерам специальных свойств, например, наполненные каучуки содержат в качестве наполнителя масла (маслонаполненные), смеси каучуков с нефтяными минеральными маслами для улучшения эластичности. Введение дешевых нефтяных масел в бутадиен-стирольные каучуки позволяет существенно снизить их себестоимость и несколько уменьшить теплообразование, маслонаполненный каучук (СКС-30 АМ) (рис.6.1.3.) обладает повышенной прочностью, а резиновые смеси из него мягки и пластичны.



Рис. 6.1.3. Маслонаполненный каучук (СКС-30 АМ)

Кроме того в качестве жидкого наполнителя используют воду, жидкие смазки, антисептические и другие вещества. Из полимеров, наполненных жидкостью, изготавливают огнезащитные экраны, самосмазывающиеся подшипники, ароматизирующие и др. материалы.

Жидкие наполнители применяют при получении твердых пористых материалов из жидких эмульсий. Наиболее широкое применение из этих веществ нашли изопентан (при получении пенополистирола) и фреоны (при получении пенополиуретанов). Пенополистирол — материал белого цвета, на 98% состоящий из воздуха, который заключен в миллиарды микроскопических клеток. Исходным компонентом пенополистирола является полистирол. Пенополистирол получают путем полимеризации стирола с одновременным добавлением пенообразующего вещества пентана. Пенополистирол паропроницаем, т.е. дышит. Температура окружающей среды не оказывает отрицательного влияния на его физические и химические свойства. При температуре до 90°C пенополистирол не меняет своих свойств даже в течение длительного промежутка времени. Атмосферному пенополистиролу практически не подвержен.

Благодаря своим физическим свойствам, пенополистирол является очень хорошим изоляционным материалом. Он состоит из шариков, а каждый шарик построен из десятков тысяч ячеек, наполненных воздухом. Воздух составляет не менее 98% объема пенополистирола. Воздух, заключенный в ячейках, не может перемещаться, а ведь известно, что неподвижный воздух является лучшим изолятором.

Однако в большинстве случаев применяют твердые неорганические и органические наполнители, которые разделяют на три группы: порошкообразные (дисперсные) (рис.6.1.4), волокнистые (рис.6.1.5.) и листовые (рис.6.1.6.). Также иногда выделяют объемные наполнители, к которым относят объемные ткани и каркасные системы: природную древесину или системы, получаемые путем вспенивания или

спекания керамических, металлических или полимерных порошков. Из одного и того же материала, например стекла, могут быть получены и дисперсные, и волокнистые, и листовые наполнители.



Рис. 6.1.4. Дисперсные наполнители – касители полимерных материалов.



Рис. 6.1.5 Волокнистые наполнители полимеров:  
а- стекловолокно; б- базальтовое волокно; в-асбестовое волокно;  
г- полимерное волокно



Рис. 6.1.6. Полимеры с листовыми наполнителями

## **Тема 6.2. Дисперсные наполнители**

По своей природе порошковые наполнители делятся на: органические и неорганические. Органические наполнители: древесная мука, содержащая целлюлозу и лигнин; используется для реактопластов. Достоинства: дешевизна. Недостатки: невысокие теплостойкость, влагостойкость и химическая стойкость. Для повышения теплостойкости и химической стойкости часто используют технический углерод (сажу), измельченный кокс, графит.

Неорганические дисперсные наполнители чаще всего представлены природными материалами (рис.6.2.1.)

Бентонит – природный дисперсный наполнитель с частицами пластинчатой формы, увеличивает стойкость их к растрескиванию, стабильность размеров, теплостойкость.

Каолин – природный порошкообразный наполнитель, увеличивает стабильность размеров, влаго-, тепло- и химическую стойкость, жесткость, твердость, показатели антифрикционных свойств.

Мел – увеличивает стабильность размеров, жесткость, твердость, теплостойкость, облегчает легкость переработки.

Асбест – силикат, характеризующийся волокнистой структурой, увеличивает стабильность размеров, химическую стойкость, ударную вязкость, жесткость, твердость, теплостойкость и показатели электроизоляционных свойств.

Аэросил – синтетический порошкообразный наполнитель, увеличивает стабильность размеров, стойкость к растрескиванию, жесткость, ударную вязкость.

Также в качестве неорганических порошковых наполнителей используются порошки металлов, слюда, тальк, фториды, сульфаты и сульфиды металлов, полые микросферы (стеклянные, из оксида алюминия, оксида циркония, фенолформальдегидной смолы). Порошки металлов, стружки (опилки Fe, Al, Pb резко увеличивают теплопроводность и электропроводность, придают стойкость к действию электромагнитного и проникающего излучений). Металлические порошки, такие как алюминий, медь, бронза, сталь, свинец, цинк или никель, повышают термостойкость и придают материалам электропроводность. Магниты получают при добавлении 80% феррита бария. Износостойкость повышается при добавлении  $\text{MoS}_2$ , ПЭВП и графита.



Рис. 6.2.1. Порошковые наполнители:  
 а – бентонитовая глина; б - дисульфид молибдена;  
 в – измельченные и гранулированные смола и стеклоткань

Соотношение в использовании тех или иных органических и неорганических наполнителей для полимеров представлено на рис. 6.2.2.

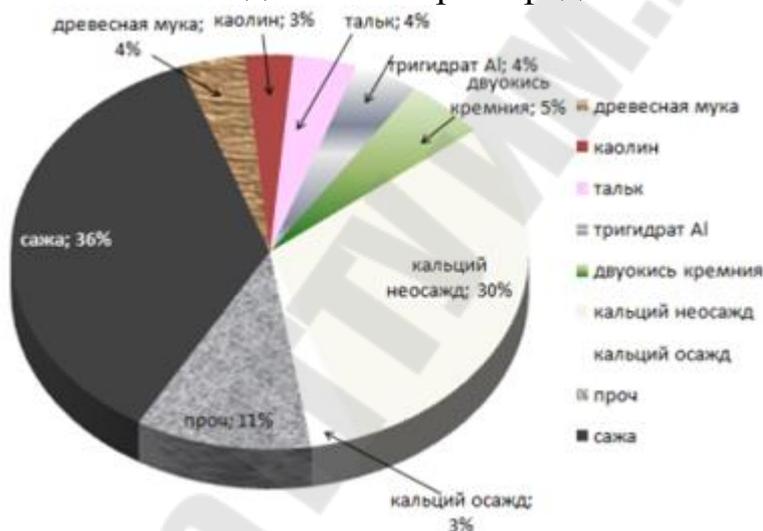


Рис. 6.2.2. Структура потребления органических и неорганических порошковых наполнителей для полимерных материалов

### Тема 6.3. Волокнистые наполнители

Волокнистые наполнители занимают второе место после дисперсных по объему использования.

Они применяются в виде нитей, жгутов, ровингов, при создании конструкционных, высокопрочных и высокомодульных ПМ. Волокнистые наполнители получают из металлов (сталь, железо, вольфрам, молибден, титан), кварца, базальта, керамики, полимеров. Наиболее распространенные стеклянные, углеродные, базальтовые, борные, полимерные волокна диаметром 5-100 мкм, круглого и профильного сечений. Особый интерес представляют монокристаллические волок-

на (нитевидные кристаллы или «усы»), полученные из металлов (Sn, Ag, Ni, Co, Fe, а также латуни и нержавеющей стали), их окислов, карбидов, нитридов(рис.6.3.1.а,б). Они отличаются исключительно высоким модулем упругости и прочностью при растяжении.



Рис. 6.3.1. Нитевидные металлические кристаллы или «усы»

Применение волокнистых армирующих наполнителей ограничивает выбор методов формования и затрудняет изготовление изделий сложной конфигурации, однако повышает прочность, ползучесть, придает некоторые специфические свойства (теплозащитные, радиотехнические и др.). Наиболее важными из них являются стеклянные и асбестовые - неорганические волокнистые наполнители. Стеклянные волокнистые наполнители вводят в терморезистивные и термопластичные полимеры, иногда в сочетании с другими волокнистыми и порошкообразными наполнителями. При введении в ПКМ повышают физико-химические показатели, понижают коэффициент трения, улучшают диэлектрические свойства. Недостатки – низкая адгезия к некоторым связующим, заметное снижение прочности во влажных средах.

Содержание волокнистых наполнителей в термопластах составляет обычно 15-40%, в реактопластах 30-80% от массы полимера.

Наиболее распространенные стеклянные волокна в качестве армирующего наполнителя обладают двумя существенными недостатками – имеют низкую жесткость и теряют прочность при контакте с водой. Углеродные и борные волокна значительно более жесткие, а поскольку по прочности они не уступают лучшим стеклянным волокнам, напряжения, которые выдерживают материалы на их основе, значительно выше, чем в случае стеклопластиков при меньших допустимых деформациях.

Органические волокнистые наполнители бывают природные и синтетические.

Хлопок (природный наполнитель) применяется в виде текстильных отходов, измельченного волокна, нитей, отрезков, тканей. Он легко окрашивается, обладает хорошими диэлектрическими свойствами. Его недостатки – значительное водопоглощение и низкая химическая стойкость.

Джут, лен (природные наполнители) используются в смеси с порошкообразными наполнителями. При введении таких волокон в ПМ повышается ударная вязкость материала.

Полиэфирные, полиакрилонитрильные, полиамидные волокна (синтетические наполнители) (рис. 6.3.2.) обладают хорошей адгезией к наполняемым полимерам, а содержащие их ПКМ характеризуются исключительно высокой коррозионной и химической стойкостью, водостойкостью, малым коэффициентом трения и высокой износостойкостью. Недостаток – сравнительно невысокая теплостойкость, а также ограниченный выбор связующих, так как многие связующие могут изменять структуру и механические свойства волокна.



Рис. 6.3.2. Синтетические волокна.

#### **Тема 6.4. Свойства наполненных полимеров**

Количество наполнителя в материале может изменяться в широких пределах, в высоконаполненных композициях оно иногда превышает содержание полимера.

Поскольку специфичность действия наполнителя зависит от природы полимера, выделяют наполнители для пластмасс, резиновых смесей, лакокрасочных и др. полимерных материалов.

В настоящее время существует большое количество веществ и материалов, применяемых в качестве наполнителей и позволяющих получать ПКМ с низкой усадкой и стабильностью формы изделий, высокими механическими свойствами и необходимым набором специальных свойств. Для расширения свойств наполнителей применяют их модификацию нанесением поверхностного модифицирующего слоя (аппретирование) или их глубокую пропитку модификаторами

(импрегнирование или импрегнация). Также возможно одновременное использование нескольких наполнителей с получением гибридного наполнителя в составе одного ПКМ. За счет наполнителей ПКМ могут в большинстве сфер человеческой деятельности конкурировать с другими материалами, такими как стекло, керамика и даже металл. Основными недостатками, ограничивающими область применения ПКМ, как и в случае с другими материалами на основе полимеров, являются относительно низкие термостойкость и морозостойкость, а также явление старения полимеров под действием различных факторов окружающей среды.

Перспективными наполненными полимерными материалами для аддитивного производства являются: полиамид 12, стеклонанополненный полиамид 12 наполненный (Al), полиамид 12 наполненный (C).

*Вопросы для самоконтроля.*

1. Какие добавки замедляют старение полимеров?
2. Какие вещества могут быть наполнителями?
3. По каким критериям классифицируются наполнители?
4. Каково влияние на свойства полимеров газовых наполнителей?
5. Что такое изотропия и анизотропия?
6. Какие наполнители обеспечивают изотропию, а какие анизотропию свойств материалов?
7. Какие волокнистые наполнители имеют неорганическое происхождение, а какие - органическое?
8. Что такое дисперсность?
9. Какие из наполнителей придают полимеру антифрикционные свойства?
10. Какие из наполнителей улучшают теплопроводность полимера?
11. Какие из наполнителей повышают теплоизолирующие свойства полимера?
12. Какие из наполнителей повышают прочность полимер?
13. Какие из наполнителей значительно повышают температуру плавления полимера?
14. Что такое гидрофильность и гидрофобность?
15. Какие полимерные материалы используются для получения стренг?
16. Какие полимеры наиболее широко применяются в 3-д технологиях?

## **Раздел 7. Керамические материалы для аддитивных технологий.**

### ***Тема 7.1. Классификация керамик.***

Хотя в сфере 3D-печати по-прежнему доминируют пластмассы и металлы, систематически появляется все больше и больше нестандартных материалов, таких, например как керамика. Керамика является третьим наиболее широко используемым промышленностью материалом после металлов и полимеров. Она является наиболее конкурентоспособным по сравнению с металлами классом материалов для использования при высоких температурах. Большие перспективы открывает использование транспортных двигателей с деталями из керамики, керамических материалов для обработки резанием и оптической керамики для передачи информации. Это позволит снизить расход дорогих и дефицитных металлов: титана и тантала в конденсаторах, вольфрама и кобальта в режущих инструментах, кобальта, хрома и никеля в тепловых двигателях. Основными разработчиками и производителями керамических материалов являются США и Япония.

Единой общепринятой классификации, охватывающей все многочисленные виды керамики, нет. Керамику принято подразделять, независимо от ее химического и фазового состава, по характеру структуры на два больших класса: грубую и тонкую, которые отличаются размером зерен и пор керамического материала. Кроме того, различают пористые и плотные керамические материалы. У пористой керамики излом тусклого землистого вида, легко впитывает воду, пористость его более 5%. Плотные материалы – белые или равномерно окрашенные, имеют спекшийся и блестящий вид излома, пористость которого не превышает 5%, не пропускают жидкости и газы.

В зависимости от областей применения керамику можно разделить на:

- строительную керамику – изделия, предназначенные для кладки стен и наружной облицовки зданий и сооружений, внутренней облицовки стен, санитарно-технические изделия, керамические трубы и изделия для прокладки подземных коммуникаций и др.;
- химически стойкую (кислотоупорная) керамика – изделия, предназначенные для транспортировки и хранения агрессивных веществ, а также для облицовки помещений химических производств;

- тонкую керамику – хозяйственная и химическая посуда, декоративно-художественные и электрохимические изделия;
- специальную керамику – изделия, применяемые в радиоэлектронике, авиационной, космической и других отраслях науки и производства;
- огнеупорную керамику – изделия, применяемые для службы в условиях высоких температур в теплотехнических, энергетических, металлургических агрегатах;
- нанокерамику - компактный материал на основе оксидов, карбидов, нитридов, боридов и других неорганических соединений, состоящий из кристаллитов (зерен) со средним размером до 100 нм (табл.7.1.1).

Таблица 7.1.1

### Общая классификация керамических материалов и изделий

Назначение	Основные изделия	Основное исходное сырье	Способ производства изделий	Температура обжига, °С	Вид черепка	Вид керамики
Конструкционная керамика	Керамический кирпич и камни, панели из них, кирпич для дымовых труб	Глина легкоплавкая, кварцевый песок, промышленные отходы угледобычи и углеобогащения, кремнеземистые осадочные породы	Пластический, жесткий, полусухой	950-1100	Пористый, грубозернистого строения	Грубая (грубозернистая терракота)
Облицовочная керамика	Кирпич и камни лицевые	Глина легкоплавкая и тугоплавкая красножгущаяся и светложгущаяся, кварцевый песок, шамот	Пластический, жесткий, полусухой	950-1100	Пористый, грубозернистого строения	Грубая (грубозернистая терракота)

Продолжение табл. 7.1.1

	Плитки облицовочные	Глина тугоплавкая и огнеупорная светложгущаяся, кварцевый песок, полевой шпат, каолин	Полусухой со шликерной подготовкой массы, пластический	1000-1200	Пористый или спекшийся, макрооднородного строения	Тонкая (терракота, фаянс), «каменная»
Кровельная керамика	Черепица	Глина легкоплавкая, кварцевый песок, шамот	Пластический, полусухой	950-1100	Пористый, однородный, зернистого строения	Грубая (терракота)
Санитарно-техническая керамика	Умывальники, раковины, сливные бачки и др.	Глина беложгущаяся огнеупорная, каолин, кварцевый песок, шамот, полевой шпат	Литьем в гипсовых формах	1150-1300	Пористый или спекшийся	Тонкая (фаянс, полуфарфор, фарфор)
Трубы	Дренажные	Глина легкоплавкая, кварцевый песок	Пластический	1000-1050	Пористый	Грубая (терракота)
	Канализационные	Глины огнеупорные или тугоплавкие, шамот, каолин, кварцевый песок	Пластический	1250-1300	Пористый и спекшийся	Грубая
Дорожные материалы	Клинкерный кирпич, плитка	Тугоплавкие глины, шамот, песок	Пластический, полусухой	1250-1300	Спекшийся	«Каменная» (керамогранит)

Окончание табл. 7.1.1

Специальная керамика - кислотоупорная	Кирпич, плитка	Глина беложгущаяся огнеупорная, каолин, кварц, полевой шпат, шамот, тугоплавкая глина	Пластический	1200 - 1300	Спекшийся	«Каменная», кислотоупорный фарфор
- огнеупорная	Кирпич, камни, фасонные изделия	Огнеупорная глина, каолин, шамот	Пластический, полусухой, трамбование из порошковых масс	1350 - 2000	Пористый и спекшийся	Алюмосиликатная
- теплоизоляционная	Кирпич, плиты, скорлупы	Трепел, диатомит, пенообразователи, опилки, перлит	Пластический, литевой	850-100	Высокопористый, ячеистый	Грубая высокопористая
- огнеупорная теплоизоляционная	Плиты, войлок, рулонный материал, бумага, картон, фетр	Муллитокремнеземистая вата, бентонитовая, каолининовая глины, пенообразователь, каолин	Вибропрессование, прессование, литье	1200 - 2000	Высокопористый, ячеистый, волокнистый	Огнеупорная высокопористая
Декоративно-художественная керамика	Изразцы, декоративные детали, скульптура, вазы	Глина легкоплавкая и тугоплавкая, кварцевый песок, шамот	Пластический, полусухой, трамбование, литье	950-1100	Пористый, грубо или тонкозернистый	Грубая (терракота)

Сырьевые материалы, используемые при изготовлении керамических изделий, можно разделить на две основные группы: глинистые и непластичные. К глинистым материалам относятся глины и каолины. Глинистое сырье представляет собой горные породы, состоящие в основном из глинистых минералов (каолинит, монтмориллонит, гидрослюда). В техническом понимании глинами называют горные землистые породы, способные при затворении водой образовывать пластичное тесто, которое в высушенном состоянии обладает некоторой прочностью (связностью), а после обжига приобретает камнеподобные свойства.

Керамическими называют изделия, получаемые формованием и обжигом глин, трепелов, и других видов минерального сырья с различными добавками или без них. Глины - это осадочные горные породы с преобладанием определенных минералов, которые по химическому составу являются гидроалюмосиликатами. Различают около шестидесяти различных видов глин (рис.7.1.1).



Рис. 7.1.1. Различные виды глин

Глинистое сырье классифицируют:

- по огнеупорности;
- по содержанию  $Al_2O_3$ ;
- по содержанию красящих оксидов ( $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ );
- по содержанию водорастворимых солей;
- по минеральному составу;
- по содержанию тонкодисперсных фракций;

- по содержанию крупнозернистых включений;
- по пластичности;
- по механической прочности на изгиб в сухом состоянии;
- по спекаемости;
- по содержанию свободного кремнезема.

Химический состав глин является их важнейшей характеристикой и в значительной мере определяет промышленное их назначение. В химическом составе глин принимают участие следующие основные оксиды:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Для регулирования свойств керамики и снижения расхода дефицитных глин вводятся добавки к глинам. По влиянию на свойства они делятся на: отощающие, выгорающие, флюсующие, химические и специального назначения:

- отощающие добавки – это материалы, снижающие пластичность и усадку глин в сушке и обжиге. К ним относятся: кварц, шамот, золы, шлаки;

- флюсующие материалы (плавни) – это материалы, взаимодействующие в обжиге с глинистыми минералами с образованием более легкоплавких соединений. Поэтому введение в состав массы плавней улучшает степень спекания и снижает температуру обжига;

- выгорающие добавки выгорают в обжиге почти целиком (за исключением зольной части). В технологии керамики они чаще применяются при производстве стеновых материалов. К ним относятся опилки, уголь, золы ТЭЦ.

Керамика это удивительный материал — прочный, легкий, обладает отличными теплофизическими свойствами. Попытки использовать его в 3D-печати были предприняты неоднократно, но добиться высоких свойств, как у традиционной керамики, не удавалось. Относительно недавно появился новый, более эффективный способ керамической 3D-печати, который создает объекты, способные выдерживать температуру в 1371 °С.

Основное различие между производством трехмерных пластиковых или металлических элементов и керамических элементов вытекает из самого определения: распечатка не является керамическим продуктом до обжига в печи (распечатка до обжига называется зеленой частью – необработанным элементом). Хотя ни один из доступных 3D-принтеров сам по себе не способен производить «по-настоящему» керамические элементы, его обычно называют 3D-керамической печатью.

К прямым аддитивным технологиям для получения керамических изделий относят:

- прямую струйную печать (Direct inkjet Printing);
- экструзию строжней и волокон, включающую робокастинг (Robocasting, Direct Ink Writing);
- моделирование методом наплавления (Fused Deposition Modelling, FDM, Material Extrusion).

Данные о керамических материалах, специфике состава и аддитивных технологиях, с помощью которых возможно получение изделий, приведены в табл. 7.1.2.

Таблица 7.1.2

**Изделия, получаемые из керамических материалов,  
с помощью аддитивных технологий**

Материалы	Технологии				
	3DP	SLS	SLA	Material Extrusion	LOM
Структурные керамики	ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrB <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiC/C
	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Муллит	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	TiC-SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiC	SiO <sub>2</sub>
	TiC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	TiC/Ni
	TiO <sub>2</sub>	SiC	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	керамики, полученные из полимеров,
	SiC	SiSiC	SiC	WC-ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> -RO-стекло
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /муллит/ZrSiO <sub>4</sub>	ZrC	
				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	

Функциональные керамики	BaTiO <sub>3</sub> PZT TiO <sub>2</sub>	PZT BaTiO <sub>3</sub>	PZT SiCN Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )*2H <sub>2</sub> O	BaTiO <sub>3</sub> PZT PMN LiFePO <sub>4</sub> Li <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> BaZrO <sub>3</sub> ZnO TiO <sub>2</sub>	LZSA-стекло PZT
Биокерамики	Гидроксиапатит (НА) TCP, TTCP ZrO <sub>2</sub>	Апатит-муллит НА-NDPE НА-РА BCP	НА НА-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TCP	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> НА TCP фосфор биостекла	НА, TCP

НА – гидроксиапатит.

НА-NDPE - наноккомпозит гидроксиапатит / полиэтилен высокой плотности.

TCP – трикальций фосфат.

PZT - керамика на основе метаниобата свинца.

LZSA - стеклокерамическая система (Li<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

LOM технология - метод ламинирования.

SLS - селективное лазерное плавление.

SLA - лазерная стереолитография.

3DP - струйная трехмерная печать.

Material Extrusion – FDM печать.

### **Тема 7.2. Основные физико-механические и технологические свойства керамик.**

Свойства глин, используемые в технологии керамики, могут быть объединены в четыре основные группы: водные, механические, сушильные и обжиговые (термические).

Водные свойства глин проявляются при их свободном взаимодействии с водой и определяются следующими показателями:

- влагоемкость – это способность глины поглощать и удерживать воду;

- набухание – это способность глины увеличивать объем за счет поглощения влаги из воздуха или при ее контакте с водой;

- размокание – это распад в воде агрегированных глинистых частиц на более мелкие частицы;

- тиксотропное упрочнение – это способность влажной глиняной массы самопроизвольно восстанавливать нарушенную структуру и упрочняться при неизменной влажности.

Механические свойства глин проявляются при воздействии на них внешних усилий.

- пластичность – это способность глины под действием внешних сил принимать любую форму без разрыва сплошности и сохранять ее после прекращения действия усилий;

- влажность предела раскатывания ( $w_p$ ) является границей между хрупким и пластическим состоянием системы, а влажность предела текучести ( $w_t$ ) отсекает область пластического состояния от вязко-текучего;

- формовочная влажность, или водопотребность, – также важный показатель водных свойств глин. Она достигается, когда глина формуется воздействием руки человека и не прилипает к рукам и к металлу.

Сушильные свойства глин отражают изменения, которые происходят в глиняной массе при ее сушке.

- влагопроводность глин отражает интенсивность перемещения влаги внутри глиняной массы;

- чувствительность глин к сушке характеризует их трещиностойкость в этом процессе.

Термические (обжиговые) свойства глин проявляются в процессе нагрева глины при высоких температурах. Важнейшими из них являются огнеупорность, огневая усадка, спекаемость и интервал обжига.

- огнеупорность – это свойство керамики материалов и изделий противостоять воздействию высоких температур, не расплавляясь;

- спекаемость является вторым важным термическим свойством глин. Под спекаемостью понимают способность при обжиге уплотняться с образованием твердого камневидного тела;

- огневая усадка представляет собой сокращение размеров абсолютно сухого глиняного образца при его обжиге.

Свойства керамики специфичны для пластичных масс и для готовых изделий. Основные свойства изделий: прочность при изгибе и при сжатии, водопоглощение и морозостойкость, истираемость.

Предел прочности при изгибе керамических материалов  $R_{из}$  (МПа) зависит прежде всего от их структуры. Например, кирпич полусухого прессования имеет меньшую величину  $R_{из}$ , чем кирпич пластического формования, изготовленный из тех же глин, даже при равной прочности при сжатии. Предел прочности при изгибе регламентируется ГОСТами для кирпича, поскольку в стене он испытывает не только сжимающие, но и изгибающие нагрузки из-за деформаций поверхности. Этот показатель регламентируется и для некоторых других керамических изделий. Обычно он находится в пределах 0,7 – 5 МПа.

Прочность при сжатии, МПа, характеризует сопротивление сжимающим нагрузкам вышележащих слоев кладки. Она зависит от пористости, структуры и водопоглощения. По ее величине определяют марку стеновой керамики, по отношению прочности насыщенных и сухих образцов – коэффициент водостойкости ( $K_v$ ) или размягчения. Материал считается водостойким, если  $K_v$  больше 0,7.

Морозостойкость - это способность материала в насыщенном водой состоянии выдерживать попеременное замораживание и оттаивание без признаков разрушения и понижения прочности. Марки по морозостойкости характеризуются количеством теплосмен от  $-15...-20^{\circ}\text{C}$  до  $+18 \pm 2^{\circ}\text{C}$ , которое выдерживает материал без признаков разрушения. Существуют марки F15, F25, F35, F50.

Исследования влияния характера пор на морозостойкость керамики выявили, что все поры делятся на три вида: опасные, безопасные и резервные.

Опасные поры заполняются холодной водой при насыщении. В них она удерживается при извлечении материала из воды и замерзает при температуре  $-15...-20^{\circ}\text{C}$ . Диаметр этих пор от 200 до 0,1 мкм.

Безопасные поры при насыщении водой не заполняются либо заполнившая их вода не замерзает при указанных температурах, так как они очень мелкие. Заполняющая их вода становится пристеноч-

ной адсорбированной влагой с растворенными в ней солями. Она замерзает при температуре значительно ниже  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Резервные поры при насыщении полностью заполняются холодной водой, но при извлечении образца из воды она частично вытекает, вследствие малых капиллярных сил, и поры остаются не заполненными, оставляя резерв для расширения при замораживании. Это крупные поры диаметром более 200 мкм.

Вода при замерзании расширяется всего на 9%, но давление при этом может достигать 280 МПа. Керамика будет морозостойкой, если объем резервных пор достаточен для компенсации прироста объема замерзающей воды в опасных порах. Это условие называют структурной характеристикой  $C$  и выражают в %:

$$C = V_p / (V_{оп} - V_p) ,$$

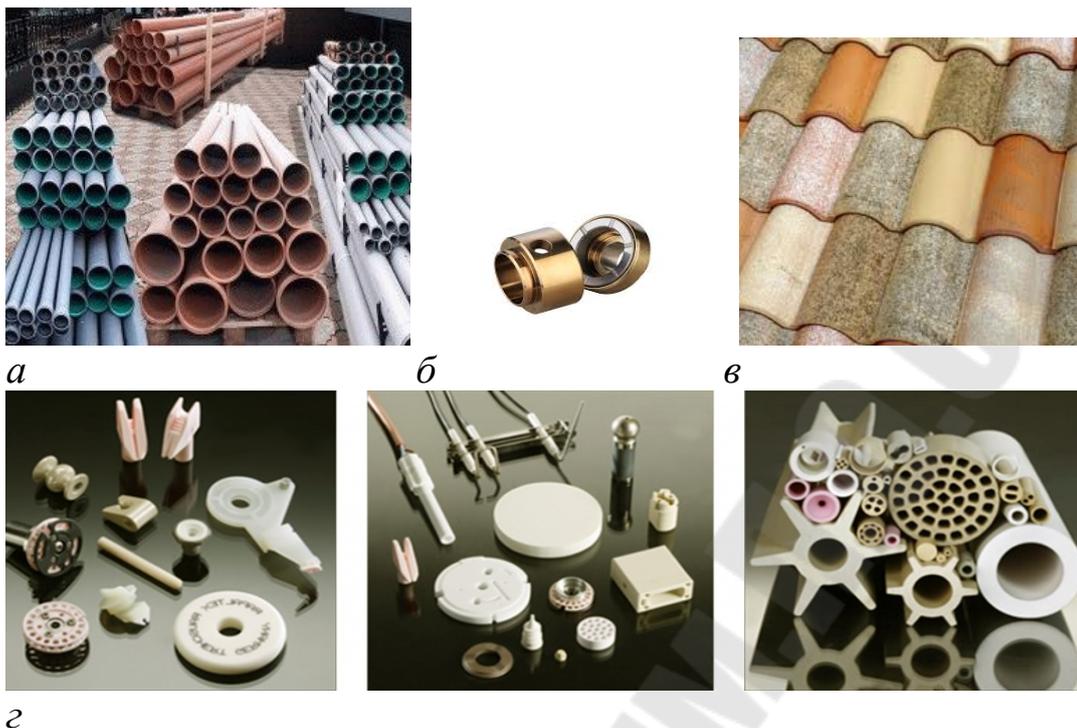
где  $V_p$  и  $V_{оп}$  – объем пор соответственно резервных и опасных.

Морозостойкость определяет долговечность керамических материалов в условиях воздействия на них внешней среды. Поэтому марки по морозостойкости регламентированы ГОСТами для стеновых фасадных, кровельных изделий.

Теплопроводность керамики зависит от ее плотности, состава, вида и размера пор. Она резко возрастает с увеличением влажности.

Паропроницаемость действующими действующими нормативными документами не регламентирована. Однако в некоторых случаях она влияет на долговечность строительных конструкций. Низкая паропроницаемость стеновых материалов может явиться причиной потения внутренней поверхности стен, особенно в зданиях с повышенной влажностью воздуха.

На рис. 7.2.1. представлены некоторые виды керамик с различными требованиями по свойствам:  $a$  – влагостойкость и механические свойства;  $b$  – триботехнические свойства;  $в$  – стойкость к циклическим температурным перепадам и влагостойкость;  $г$  – термостойкость.



*Рис.7.2.1.* Изделия из керамики с различными функциональными свойствами: *а* - керамические канализационные трубы; *б* - керамические подшипники скольжения; *в* - керамические кровельные материалы; *г* – различные нагревательные элементы.

### ***Тема 7.3. Порошкообразные и пастообразные керамические материалы***

Среди сырьевых порошкообразных материалов - глина, которая имеет преимущественное применение при производстве керамики. Она большей частью содержит примеси, влияющие на ее цвет и термические свойства. Наименьшее количество примесей содержит глина с высоким содержанием минерала каолинита и потому называемая каолином, имеющая практически белый цвет. Кроме каолиновых глин разных цветов и оттенков применяют монтмориллоновые, гидрослюдистые.

Для масс на основе глинистого сырья весовое содержание связки при различных способах пластического формования может лежать в пределах от 15 до 25%. Многие дисперсные системы, состоящие в основном из твердой и жидкой фаз, обладают способностью образовывать сплошные связанные структуры, т. е. пространственные сетки, обусловленные силами сцепления атомов, ионов, молекул и коллоидных частиц, вплоть до более крупных обломков твердых тел. По своим физико-механическим свойствам (прочность,

упругость, вязкость, пластичность, время релаксации) такие структурированные системы занимают промежуточное положение между твердыми телами и жидкостями, приближаясь в своем поведении к первым или вторым в зависимости от степени развития структуры и характера внешних механических воздействий.

Кроме глины к применяемым порошкообразным материалам, являющимися главными компонентами керамических изделий, относятся также некоторые другие минеральные вещества природного происхождения - кварциты, магнезиты, хромистые железняки.

Для технической керамики используют искусственно получаемые специальной очисткой порошки в виде чистых оксидов, например оксиды алюминия, магния, кальция, диоксиды циркония, тория и др. Они позволяют получать изделия с высокими температурами плавления (до 2500-3000В°С и выше), что имеет важное значение в реактивной технике, радиотехнической керамике. Материалы высшей огнеупорности изготовляют на основе карбидов, нитридов, боридов, силицидов, сульфидов и других соединений металлов как без глинистых сырьевых веществ. Некоторые из них имеют температуры плавления до 3500 - 4000°С, особенно из группы карбидов.

Процессы пластического формования основываются на использовании соответствующего природного сырья — глины, образующих при увлажнении водой тестообразные массы, способные к пластическому течению, т. е. к изменению формы без разрыва сплошности под влиянием приложенных внешних сил и сохранению после снятия этих усилий (рис.7.3.1)



*Рис. 7.3.1. Керамические массы*

В массах, предназначенных для производства многих видов огнеупоров и технической керамики в технологии пластического

формования часто используют безглинистые массы, пластифицированные различными органическими связующими. В основе процессов пластического формования систем, состоящих из высокодисперсных минеральных частиц и пластифицирующих жидкостей (или суспензий, эмульсий, гелей), лежит целый комплекс сложных физико-химических явлений. Пластичные формовочные массы рассматривают в современном представлении как высококонцентрированные суспензии дисперсных минеральных частиц. Объемное содержание дисперсионной среды или жидкой связки в пластичных керамических массах составляет от 30–35 до ~50%.

Различают три температурных периода обжига сформованных керамических масс:

- нагрев при температурах от 150...200 °С до 850...1000°С со скоростью 140 град/час в окислительной атмосфере для удаления влаги, химически связанной воды, выгорания органических веществ, образования требуемых фаз;

- нагрев от 850...1000 °С до 900...1050°С со скоростью 10...20 град/час в окислительной среде с целью выравнивания температуры по всему объему и выгорания остатков органических веществ;

- нагрев от 900...1050 °С до достижения максимальной температуры 1250...1750°С со скоростью 50...80 град/час в нейтральной среде, выдержка в течение 2...3 часов, охлаждение с печью.

Нагрев производят в специальных печах (рис.7.3.2.).



Рис. 7.3.2. Печи для отжига керамических изделий

Благодаря своей способности выдерживать очень высокие температуры, существенно большей, чем у металлов твердости, высочайшей удельной прочности и удельной жесткости, керамика широко используется для изготовления облицовки двигателей, компонентов ракет, режущих кромок инструментов, специальной прозрачной и непрозрачной защиты, что, безусловно, является од-

ними из приоритетных направлений развития систем военного назначения (рис.7.3.3).



Рис. 7.3.3. Керамическая броня (а), керамические изоляторы (б) турбинные лопатки из материала на основе керамической матрицы (в)

#### *Вопросы для самоконтроля*

1. Какие изделия называют керамическими?
2. Назовите главное достоинство керамических материалов?
3. Какие сырьевые материалы используются при изготовлении керамических изделий?
4. Каков химический состав глин?
5. По каким критериям классифицируют глинистое сырье?
6. Какие виды функциональных добавок применяют в глинах?
7. В чем состоит основное различие применения керамики от применения металлов и полимеров в аддитивных технологиях?
8. Какая специфическая постобработка необходима при использовании керамики в 3-д технологии?
9. Какие аддитивные технологии применяются для получения керамических изделий?
10. Какие показатели определяют свойства глин?
11. Какие показатели характеризуют термические свойства глин?
12. Какие показатели характеризуют механические свойства глин?
13. Какая из глин из-за отсутствия цвета имеет наиболее широкое применение в 3- технологиях?
14. При каких температурах происходит обжиг сформованных керамических масс?
15. Какие из показателей керамических изделий обеспечивают их применение в военной отрасли?

## Раздел 8. Вяжущие материалы для аддитивных технологий

### Тема 8.1. Классификация вяжущих, применяемых в аддитивных технологиях.

Вяжущие вещества — порошкообразные материалы, которые при смешивании с водой и наполнителем образует пластическую массу, превращающуюся в искусственный камень.

Вяжущие вещества могут быть неорганическими (известь, гипс, цемент) (рис. 8.1.1) или органическими (битумы, гудрон, масла, смолы) (рис. 8.1.2).



Рис. 8.1.1. Неорганические вяжущие материалы

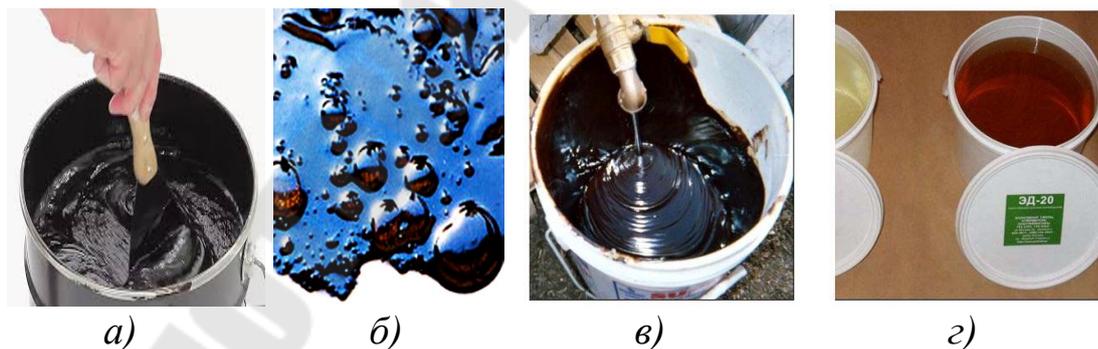


Рис. 8.1.2. Органические вяжущие вещества: а – битум; б – гудрон; в – масло; г – смола

Наиболее широко в строительстве используются неорганические вяжущие, Неорганические вяжущие вещества представляют собой искусственные тонкоизмельченные порошки, которые при смешивании с водой (в отдельных случаях с растворами некоторых солей) способны образовывать пластичное тесто, которое в результате физико-химических процессов переходит в камневидное состояние. Все неорганические вяжущие вещества являются продуктами обжига соответствующего минерального сырья, то есть они относятся к обжиговым строительным материалам. Но, тем не менее, материалы, получаемые на их основе, относятся к безобжиговым, так как процесс их отвердевания происходит в условиях обычных температур.

В смеси с водой вяжущие применяются редко. В большинстве случаев в смесь вяжущего и воды (тесто) вводят заполнители с целью экономии вяжущего и улучшения свойств искусственного камня.

В зависимости от условий твердения неорганические вяжущие делятся на три группы:

- воздушные вяжущие — способны твердеть и набирать прочность только в воздушно-сухих условиях. К ним относятся воздушная известь, гипсовые и магнезиальные вяжущие, жидкое стекло;

- гидравлические вяжущие — способны твердеть и набирать прочность не только на воздухе, но и в воде, причем во влажных условиях эти процессы идут лучше, т.е. прочность набирается быстрее и ее конечная величина выше. К этой группе относятся гидравлическая известь, романцемент, портландцемент и его разновидности, глиноземистый цемент и др.;

- вяжущие автоклавного твердения — это вяжущие, для твердения которых необходимо создание специальных условий — температуры 175...200 °С в среде нагретого насыщенного пара при его давлении 0,9...1,6 МПа. Собственно говоря, для твердения этих вяжущих достаточно только вышеуказанной температуры, но если повысить температуру, то вода, необходимая для процесса твердения, испарится и твердение прекратится.

Иногда вяжущие вещества оценивают по скорости твердения. В процессе твердения неорганических вяжущих условно принято различать два периода: 1) схватывание, т.е. потеря пластичности; 2) собственно твердение, т.е. набор прочности.

Сроки схватывания и набора прочности у разных вяжущих различны. Например, гипсовые вяжущие схватываются в течение нескольких минут, а твердеют за несколько часов. Большинство цемен-

тов схватываются за несколько десятков минут или несколько часов, а интенсивно твердеют в сроки до месяца, хотя процесс твердения при благоприятных условиях может длиться несколько лет.

Необходимо отметить, что существуют и полимерные вяжущие вещества (ПВВ) (рис.8.1.3.). Вследствие многообразных структурообразующих факторов разработано огромное число различных полимеров с разнообразнейшими свойствами, это дает возможность создавать материалы с заранее заданными свойствами.



*Рис. 8.1.3.* Полимерные вяжущие вещества

ПВВ - важные компоненты при изготовлении полимербетонов, строительных пластмасс, стеклопластиков и др., которые называют композиционными материалами. Полимерные вяжущие существенно отличаются от неорганических (минеральных). Адгезионные свойства многих полимерных вяжущих значительно выше, чем минеральных. Прочность на сжатие у них сопоставима с прочностью минеральных, а при изгибе и растяжении во много раз выше. Однако у термопластичных вяжущих прочность быстро падает при повышении температуры из-за размягчения полимера. В большинстве своем это горючие вещества. Большинство органических вяжущих водо- и химически стойки (они хорошо противостоят действию кислот, щелочей и солевых растворов).

Отличия органических вяжущих от минеральных носят как положительный, так и отрицательный характер. Поэтому каждый вид вяжущих имеет свои рациональные области применения, выбираемые с учетом всех его свойств. В последние годы широко используется модификация минеральных вяжущих органическими с целью получения композиционных материалов с принципиально новым набором свойств.

Органические вяжущие используются в строительстве для получения клеев, мастик, лакокрасочных материалов, полимерных и полимерцементных растворов и бетонов (рис.8.1.4.).

Большая же часть синтетических полимеров используется при производстве пластмасс, в состав которых, как правило, входят наполнители и другие компоненты, снижающие стоимость и придающие пластмассам специальные свойства.



*а* *б*  
Рис. 8.1.4. Полимербетон: *а*- раствор; *б* – готовое изделие

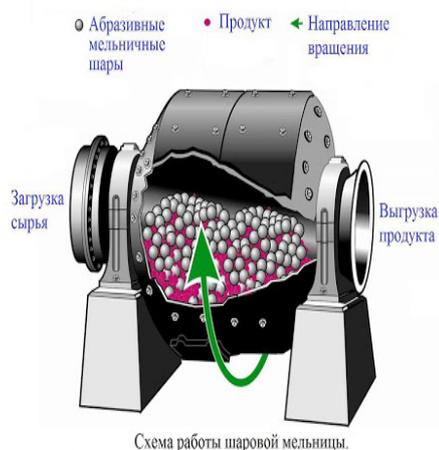
Высокая стоимость полимерных вяжущих выдвигает на первый план при их использовании задачу снижения полимероемкости, т. е. получения требуемого результата при минимальном расходе полимера. Поэтому полимерные вяжущие применяют в основном для получения тонких облицовочных изделий (плиток, пленок, погонажных изделий), покрасочных и клеящих составов, защитных химически стойких покрытий, а также для изготовления газонаполненных пластмасс - теплоизоляционных материалов с уникально низкой плотностью (10-50 кг/м<sup>3</sup>).

### ***Тема 8.2. Основные физико-механические и технологические свойства.***

Основными свойствами вяжущих материалов являются:

- тонкость помола — влияет на водопотребность, скорость набора и конечную прочность, а также степень гидратации вяжущего. Размол производят на шаровых, вибро мельницах в промышленных масштабах и планетарных, бисерных мельницах в лабораторных условиях (рис.8.2.1, *а,б*). Тонкость помола вяжущих принято характеризовать остатками при просеивании через сита, размер которых указан

в нормативных документах (% по массе), или удельной поверхностью частиц вяжущего ( $\text{см}^2/\text{г}$ ;  $\text{м}^2/\text{кг}$ ) (рис.8.2.2, а,б). Тонкость помола регламентируется нормативными документами.



а)

б)

Рис. 8.2.1. Мельницы:

а - промышленная (шаровая); б- лабораторная (планетарная).

- водопотребность — характеризуется нормальной густотой теста вяжущего. Нормальная густота выражается процентным содержанием воды от массы вяжущего, при котором тесто обладает определенной пластичностью.

- сроки схватывания — характеризуются началом и концом схватывания. Начало схватывания — промежуток времени от момента затворения до момента, когда пластичное тесто вяжущего начинает терять пластичность. Далее тесто вяжущего постепенно уплотняется, загустевает и полностью теряет пластичность. Конец схватывания — промежуток времени от момента затворения до момента полной потери тестом вяжущего пластичности, после чего начинается непосредственно твердение и набор прочности.



а)



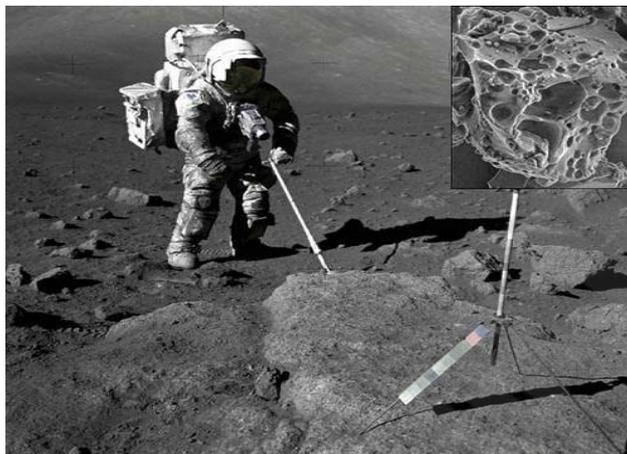
б)

Рис. 8.2.2. Лабораторное оборудование для отсева:  
а- классификатор; б – сита



### **Тема 8.3. Технологии получения, особенности свойств, применение.**

Исходными материалами для производства неорганических вяжущих веществ являются различные горные породы, а также некоторые массовые побочные продукты металлургической, энергетической, химической и других отраслей промышленности (шлаки, золы и т.д.).



*Рис. 8.3.1.* Лунная пыль и частица лунной пыли под микроскопом для получения «лунного бетона»

Для изготовления гипсовых вяжущих веществ применяют горные породы, состоящие из двухводного гипса и ангидрита.

Производство магнезиальных вяжущих базируется на природном магнезите и доломите.

Карбонатные горные породы в виде известняка, мела, доломитов, мергелей являются основой для получения воздушной и гидравлической извести, романцемента, портландцемента. В производстве портландцемента и его разновидностей чаще используют искусственные смеси известняков или мела и глинистых пород. Для этой же цели, а также для получения смешанных клинкерных и бесклинкерных цементов применяют кремнеземистые горные породы (диатомит, трепел, опоку, вулканические трассы и туф).

Высокоглиноземистые породы (бокситы), состоящие в основном из гидроксидов алюминия, применяют в смеси с другими материалами (например, с чистыми известняками) для производства глиноземистого цемента.

Для изготовления различных вяжущих веществ широко используют массовые отходы промышленности (доменные и другие метал-

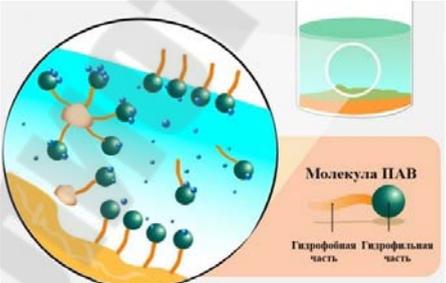
лургические шлаки, шлаки и золы от пылевидного сжигания различных видов твердого топлива, нефелиновый шлам и т.п.). При этом отпадает необходимость организации карьеров, они не требуют топлива на обжиг, многие из этих материалов к тому же находятся в рыхлом или порошкообразном состоянии, что уменьшает расходы энергии на размол. Все это предопределяет высокую технико-экономическую эффективность использования таких полупродуктов в промышленности вяжущих веществ и способствует охране окружающей среды.

Для регулирования схватывания и твердения вяжущих в них вводят добавки, ускоряющие или замедляющие эти процессы (рис. 8.3.2).

Добавки регулирующие сроки схватывания вяжущих веществ	Добавки регулирующие сроки схватывания вяжущих веществ
<p>□ <b>1 класс</b> – добавки, изменяющие растворимость вяжущих и не вступающие с ними в химические реакции.</p> <p>Ускоряется если эти добавки (<b>NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>) усиливают растворимость полугидрата в воде, наоборот, замедляется если добавки (<b>аммиак, этиловый спирт</b> и др) снижают его растворимость .</p> <p>Некоторые добавки (<b>NaCl</b>) при разных концентрациях оказывают различное действие.</p>	<p>□ <b>3 класс</b> – вещества, являющиеся готовыми центрами кристаллизации.</p> <p>Для гипса – <b>CaSO<sub>4</sub>*2 H<sub>2</sub>O,</b> <b>CaHPO<sub>4</sub>*2 H<sub>2</sub>O</b> и др , они ускорители.</p>

Рис. 8.3.2. Добавки, регулирующие схватывание

Для улучшения свойств вяжущего и предохранения цементов от быстрой потери активности при дальних перевозках и длительном хранении используют *поверхностно-активные вещества (ПАВ)*, вводимые в вяжущее в количестве 0,1...0,3 % от массы вяжущего (рис. 8.3.3).



**Добавки регулирующие сроки схватывания вяжущих веществ**

□ **4 класс** – поверхностно-активные вещества (ПАВ). Они адсорбируются частичками полуводного и двухводного гипса и уменьшают скорость образования зародышей кристаллов.

Эти добавки (ЛСТМ, известково-клеевой и кератиновый замедлители и др.) известны как пластификаторы и замедлители схватывания гипса. Адсорбируясь частичками полугидрата, они придают тесту повышенную подвижность и снижают количество воды затворения, необходимой для получения смеси требуемой подвижности.

Рис. 8.3.3. Добавки – ПАВ

Придание вяжущим специальных свойств достигается введением в них полимерных органических веществ и других добавок.

Органические вяжущие вещества представляют собой природные или искусственные твердые, вязкопластичные или жидкие материалы, состоящие, как правило, из высокомолекулярных химических соединений, в состав которых входит углерод. Характерными признаками практически всех органических вяжущих является их способность гореть и растворяться в органических растворителях за некоторым исключением, когда они только набухают. Органические вяжущие обладают также достаточной адгезией к минеральным зернистым материалам, соединяя их в микро- и макродисперсные конгломераты. Практически все они в большей или меньшей степени являются гидрофобными веществами.

В номенклатуру органических вяжущих веществ входят битумы, дегти, пеки, смолы, олигомеры, полимеры, сополимеры и производные от битумов, дегтей и полимеров (эмульсии, пасты, мастики, клеи) и другие вещества.

3D-печать, способная создавать объекты различного размера и формы, весьма активно используется в строительной индустрии. В качестве материалов применяются органические, неорганические и композиционные вяжущие.

#### *Вопросы для самоконтроля*

1. Что означает термин «искусственный камень»?
2. Какие вяжущие вещества относятся к органическим?
3. Как получают неорганические вяжущие вещества?
4. По какому критерию происходит деление неорганических вяжущих на группы?
5. Какие из материалов относятся к воздушным вяжущим?
6. Какие из материалов относятся к гидравлическим вяжущим?
7. На какие периоды условно принято делить процесс твердения неорганических вяжущих?
8. Что такое полимербетоны?
9. Основными показателями качества вяжущих материалов являются
10. Какое оборудование применяется для размолва порошков вяжущих веществ?
11. Какое оборудование применяется для получения нужной фракции помола порошков вяжущих веществ

12. Что такое ПАВ? Приведите примеры их использования в вяжущих материалах.

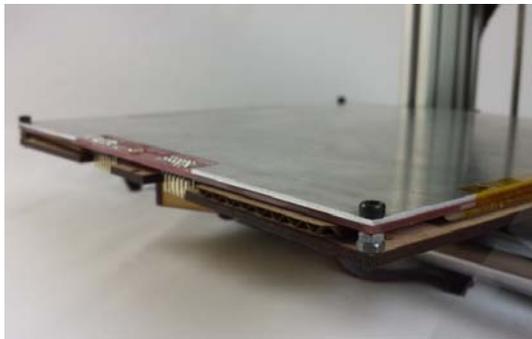
13. Что такое адгезия? Приведите примеры адгезии в композиционных материалах.

14. Напишите формулы наиболее распространенных неорганических вяжущих веществ?

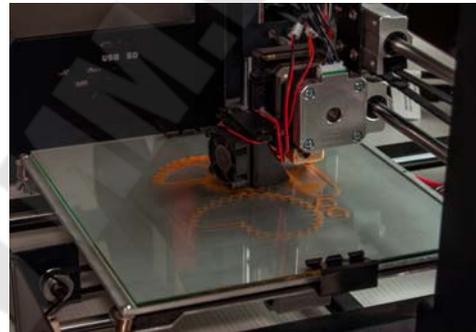
## Раздел 9. Вспомогательные материалы

### Тема 9.1. Устройство и назначение платформы

Важная деталь принтера — рабочий стол или платформа, на поверхности которой и формируется создаваемая модель (рис. 9.1.1. а, б).



а)



б)

Рис. 9.1.1. Платформа (а) и работающий принтер (б)

Для рабочего стола нужно обеспечить возможность достаточно точной юстировки, чтобы расстояние между его верхней плоскостью и выходным отверстием сопла по всей рабочей площади было одинаковым. С другой стороны, стол должен двигаться, поэтому к нему нужно жестко крепить конструктивные элементы, обеспечивающие перемещение. Поэтому часто платформа представляет собой двухслойный «бутерброд», к нижней части которого не предъявляется особых требований – она лишь служит для крепления таких элементов и является основой, на которой располагается юстируемая рабочая поверхность, на которой как раз и будет создаваться 3D-модель. Нижняя часть рабочего стола может изготавливаться из самых доступных материалов – МДФ или фанеры.

Очень желательно, чтобы крепление верхней части стола было не жестким, а подпружиненным.

Поверхность печати – это рабочая поверхность, на которой и готовятся 3D-детали. Размер рабочей поверхности варьируется в зависимости от модели принтера, и обычно находится в диапазоне от 100 до 200 квадратных миллиметров. Большинство, если не все, производители 3D-принтеров предлагают подогреваемую платформу – уже в комплекте, либо как дополнительную опцию из подручного материала. Задача платформы – не допустить разрывов или трещин модели, а также обеспечить надежное сцепление между первыми слоями.

### ***Тема 9.2. Материалы платформы***

Поверхность платформы обычно производится из стекла или алюминия для лучшего распределения тепла по рабочей платформе для обеспечения гладкой и ровной поверхности. Стекло дает более ровную поверхность, в то время как алюминий лучше распределяет тепло в случае подогреваемой платформы. Алюминий — самый распространенный материал для производства платформ 3d принтеров. Прочный, легкий, недорогой, не деформируется при нагревании, но обладает большим коэффициентом теплового расширения. Для таких платформ необходимо покрытие ниже описанными адгезивами, в противном случае пластик не приклеится к поверхности. Боросиликатное стекло — применяется для изготовления лабораторной посуды (пробирки, мензурки и т.д.). Очень удобный в использовании. Выдерживает большие температуры, не деформируясь, обладает очень малым коэффициентом теплового расширения. Требуется покрытие адгезивами, для лучшего сцепления, но при сильном нагреве (более 100 град.) можно обойтись и без них. Перед использованием рекомендуется протереть спиртом, для удаления жирных пятен и пыли. Зеркало - имеет те же свойства что и боросиликатное стекла, но есть плюсы, а именно очень быстро и равномерно нагревается и визуально можно оценить загрязненность поверхности. Боится высокой температуры, может треснуть. Ситалловое стекло (ситалл) - стеклокристаллический материал, полученные объемной кристаллизацией стекол, применяется в основном в аэрокосмической промышленности, в быту практически не используется из-за этого труднодоступен. Разработан в СССР. По внешнему виду ситалл аналогичен боросиликатному стеклу, но имеет специфические свойства. Коэффициент теплового расширения еще ниже, прочность и адгезия выше. Может работать без на-

грева и нанесения адгезивов, но для лучшего сцепления рекомендуется пользоваться этими методами (лак, клей, пиво) и поддерживать температуру не менее 50 град во время печати. После остывания и сужения пластика деталь отклеивается сама по себе.

Чтобы предотвратить от того случая, когда печатаемая модель слетает во время процесса создания, поверхность часто покрывается какой-либо клейкой поверхностью или пленкой (рис.9.1.2., а, б), создается поверхность, которую будет недорого менять в случае необходимости. Такие материалы часто состоят из каптона или полиимидной ленты, ПЭТА или полиэстерной кремниевой ленты, все зависит от типа пластика.

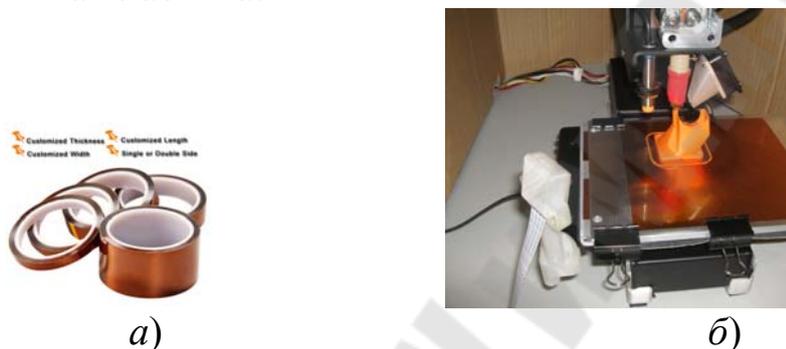


Рис. 9.2.1. Каптон (а), платформа, покрытая каптоном (б)

И почти всегда приходится решать одну из самых частых проблем FDM-печати — надежную фиксацию первого слоя модели на платформе, поскольку используемые для печати пластики плохо прилипают к алюминию или стеклу. Это решается разными способами: перфорацией платформы, нанесением покрытия, подогревом стола, а также комбинацией этих методов.

Для покрытия нужны материалы, не только обеспечивающие хорошую адгезию, но и выдерживающие температуру расплавленной нити при нанесении первых слоев. Используют каптон (Kapton) — тонкую пленку желтого цвета из полиимида, выдерживающую температуру до 400 °С (рис.9.1.2., а). Для принтеров используется каптон в виде самоклеящейся ленты шириной от 5 до 200 мм, отрезками которой, наклеенными встык, покрывается рабочая поверхность платформы. Конечно, использовать для этого 5-миллиметровую ленту затруднительно — слишком много отрезков придется наклеивать, а 200-миллиметровую сложнее наклеить ровно, поэтому чаще используют промежуточные значения.

Малярный скотч является самым основным и наиболее широко используемым покрытием для стола 3D-принтера.

Преимущества при использовании малярного скотча:

- детали лучше приклеиваются к столу;
- упрощен съем готовых деталей;
- защита стола принтера от царапин.

Ширина ленты должна быть не менее 50мм. В таком случае будет меньше швов и можно быстро обновить покрытие стола. Еще мы клеиваем им наши фирменные коробки при отправке.

### ***Тема 9.3. Поддерживающие материалы, назначение, основные требования, использование, свойства***

При размещении 3D-модели в рабочей камере принтера вокруг нее создаются несколько служебных элементов: кайма (может быть заменена на юбку, подложку или вовсе отключена), поддержки, кожух. На рис.9.3.1. изображена модель в процессе печати со служебными элементами и готовое изделие, очищенное от служебных элементов.



*Рис. 9.3.1. Модель и готовое изделие*

Кайма — это тонкий слой пластика, который создается вокруг изделия на нагревательном столике. Кайма увеличивает площадь крепления модели к столу и не дает ей оторваться под действием сил усадки материала и движений печатающей головки (экструдера). С каймой печатаются 90% изделий. Она может не использоваться на изделиях небольшой высоты с простой геометрией, которые гарантированно прочно держатся на нагревательном столе. В остальных случаях без каймы никак.

Поддержки — это каркасные элементы, которые строятся под нависающими частями изделия и служат для их поддержания. Поддержки могут быть выполнены из того же пластика, что и основное изделие или из другого материала, например, растворимого HIPS или PVA. Чаще поддержки строятся из материала изделия, так как это ускоряет и удешевляет процесс печати. Поддержки из HIPS или PVA, как правило, стоят дороже самого изделия, для которого они предназначены. Печать изделия, которое должно быть с поддержками, без поддержек приведет плохому качеству поверхности или вообще к срыву изделия с рабочего стола. Ведь принтеры с технологией печати FDM не могут печатать на воздухе, пластик попросту стекает из сопла экструдера вниз и размазывается по изделию. Исключением из правил может быть печать так называемых «мостов», которые строятся на воздухе, но это специфические элементы, печать которых требует точной настройки оборудования и применяется не во всех моделях.

Кожух — это защитный барьер из пластика, который строится вокруг изделия на нагревательной платформе 3D-принтера. Кожух служит защитой изделия от соприкосновения с холодным воздухом (менее +80 С°) чтобы избежать резкого остывания модели и её коробления из-за резкой усадки материала. Применяется кожух на высоких моделях для улучшения качества поверхности изделия, уменьшения вероятности срыва модели со стола и сохранения геометрических размеров деталей подверженных сильной усадке.

После окончания процесса печати все служебные элементы удаляются с изделия.

Материалы поддержки являются вторым по важности расходным компонентом для 3D-принтеров после сырья для печати. Они служат своеобразным остовом, опорными конструкциями для трехмерных объектов со сложной детализацией, полостями, нависающими элементами и т.д. Особенно важны вспомогательные материалы при послойном создании изделий, когда в том или ином месте предусмотрен промежуток между слоями (рис.9.3.2.).

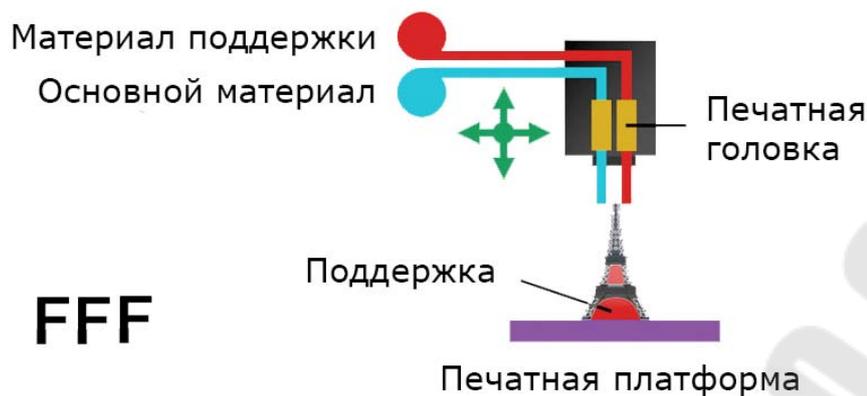


Рис.

### 9.3.2. Обеспечение объекта поддержкой

Количество и расположение поддержек автоматически рассчитывает программное обеспечение 3D-принтера, а вот тип материала во многом зависит от технологии печати. Без использования поддержки невозможна трехмерная печать моделей с полостями, нависающими конструкциями, сложной детализацией, тонкими стенками или перекрытиями и другими сложными элементами, поддержка служит своеобразным временным фундаментом для печатаемого изделия. Послойное построение предполагает, что каждый следующий слой изделия опирается на предыдущий. В случае, когда под первым слоем в том или ином месте конструкцией изделия опора не предусмотрена, в дело вступает поддержка.

Преимущества использования материала поддержки:

- возможность печати более сложных объектов (чем без поддержки);
- высокая точность и стабильность построения сложных и мелких элементов (не позволяет им «разъезжаться», деформироваться под весом следующих слоев);
- значительное сокращение ограничений для CAD-файла (наклоны, толщины стенок, углы, полости и т.д.).

Материал поддержки в различных технологиях удаляется по-разному: механически, растворением, выплавлением, вымыванием. Зачем нужен: для качественной печати детализированных изделий, построения нависающих конструкций, полостей, арок, тонких стенок.

Как определить нужна ли поддержка? Это автоматически делает программное обеспечение, поставляемое со всеми профессиональными 3D-принтерами (рис.9.3.3.).

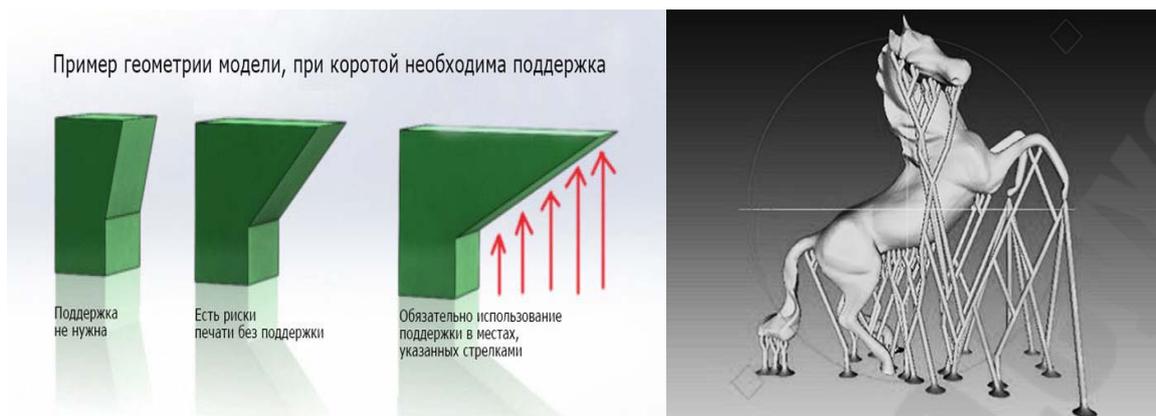


Рис. 9.3.3. Пример необходимости поддержки

Нужно просто загрузить файл в формате STL, а программа самостоятельно рассчитает, где для качественного построения необходимо использование вспомогательного материала. Стоит отметить, что большинство софта также позволяет пользователю редактировать количество и расположение вспомогательных конструкций. Многие из 3D-принтеров используют «поддержки» или «опоры» во время печати (рис.5.3.4.). Опоры необходимы для построения фрагментов модели, не соприкасающихся с нижележащими слоями или рабочей платформой. Сами опоры не являются частью заданной модели, и по завершении печати либо отламываются (в случае использования того же материала, что и для печати самой модели), либо растворяются (как правило, в воде или ацетоне – в зависимости от материала, используемого для создания опор).

Виды поддержки.

#### 1. Легкоплавкая

В эту категорию входят материалы с невысокой температурой плавления (от 60 до 100°C), которые вытекают из изделия при нагревании феном или в специальной печи. Обычно это гелеобразные или восковые вещества. Важно следить, чтобы в процессе разогрева материала поддержки не началась деформация самой модели.

Плюсы:

- полное удаление из объекта;
- возможность повторного использования материала;
- точность нанесения;
- позволяет создавать многокомпонентные модели, в том числе с шарнирными соединениями.

Минус:

- невозможность использования при печати изделия материалов с низкой температурой плавления. Применяется в 3D-принтерах, работающих по технологии FDM, SLA, PolyJet.

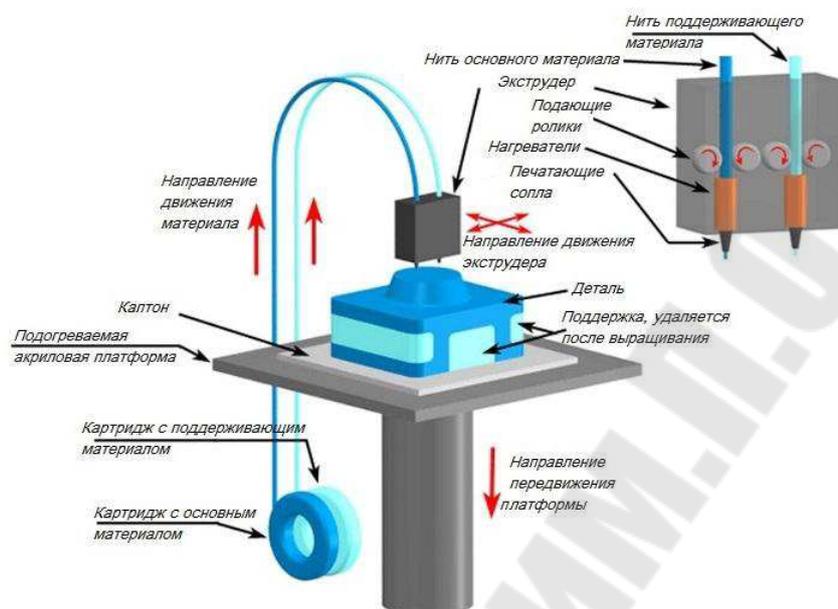


Рис. 9.3.4. 3D-принтеры, использующие «поддержки» или «опоры» во время печати

## 2. Порошкообразная

Используется при создании трехмерных объектов методом порошковой печати (DMLS, SLS). В этой ситуации порошок служит одновременно формирующим и поддерживающим материалом. Суть метода в том, что в общей порошковой массе по заданному чертежу создаются контуры модели, а оставшиеся частицы материала служат каркасом. По окончании процесса изделие вынимается из порошка, остатки которого могут быть использованы для печати следующих моделей. Порошкообразный тип поддержки помогает печатать изделия любой степени сложности и полостности. По окончании процесса печати, излишки порошка просто вычищаются кистью или выдуваются.

## 3. Вымываемая или растворимая

Пластиковый или гелеобразный материал, который растворяется в химическом растворе или обычной воде. В эту категорию входят:

PVA , HydroFill, HIPS.

Очень удобный тип поддержки для 3D-печати сложных изделий с большим количеством внутренних пустот. Время удаления составляет от 30 минут до 2 часов под потоком теплой воды или в емкости с химраствором. При этом толщина слоя вымываемого материала не имеет значения – он растворяется полностью из всех щелей и пор, не требуя после себя постобработки. Вспомогательный материал растворяется в специальной жидкости. Такой способ удаления поддержки, например, используется в профессиональных пластиковых 3D-принтерах. Преимущества: выдерживает значительные нагрузки и температуру, растворяется без ущерба основному материалу.

#### 4. Удаляемая механическим путем поддержка.

Самый бюджетный и наименее удобный вариант создания поддержки при печати трехмерных объектов. Используется обычно в 3D-принтерах домашнего типа или в дешевых настольных моделях, работающих по принципу послойного моделирования изделий пластиком (чаще всего это ABS и PLA-нити). В качестве материала поддержки обычно используется тот же, из которого создается модель, только более разбавленный, чтобы снизить расход сырья. Она имеет гораздо меньшую плотность и прочность, достаточную лишь для того, чтобы временно выдерживать вес выращиваемого предмета. По окончании работы поддерживающий каркас удаляется вручную, а места слома зачищаются и шлифуются. Лишний материал отламывается, отпиливается, счищается.

Дополнительные манипуляции по устранению поддержек увеличивают общее время на производство объекта и повышают вероятность повреждения изделия. В особо сложных моделях, с большим количеством пустот, каркас вообще невозможно удалить, и он так и остается внутри изделия, снижая качество работы и увеличивая количество расходных материалов.

#### *Вопросы для самопроверки*

1. Какие материалы называются вспомогательными в аддитивных технологиях?
2. Как обеспечивается адгезия детали к платформе?
3. Что такое каптон в аддитивных технологиях?
4. Что представляют собой служебные элементы 3D-модели?
5. Что такое поддержка в аддитивных технологиях?
6. Когда нужна поддержка в аддитивных технологиях?
7. Перечислите преимущества использования поддержки.

8. Как определить, нужна ли поддержка?
9. Как определяется количество и расположение поддержек?
10. Какие виды поддержек существуют?
11. Достоинства и недостатки легкоплавкой поддержки.
12. Какие материалы используются для вымываемой поддержки?
13. Какие материалы применяются для водорастворимой поддержки?
14. Достоинства и недостатки поддержки, удаляемой механическим путем.
15. Какие операции предполагает постобработка механически удаляемой поддержки?
16. Какие из аддитивных технологий наиболее популярны в домашних условиях?
17. В каких случаях аддитивные технологии наиболее эффективны?

## **Раздел 10. Методы доработки материалов и изделий**

### ***Тема 10.1. Механическая и химическая доработка изделий полученных по аддитивным технологиям***

По статистике, постобработка занимает от 30 до 70 % времени, потраченного на весь процесс аддитивного производства. Одной из основных причин такого распределения времени является то, что постобработка практически всегда выполняется вручную. Это позволяет сделать вывод, что узкое место аддитивного производства заключается в постобработке изделия, а не в его печати.

На текущий момент все технологии постобработки сосредоточены над решением двух основных задач: улучшения качества поверхности и удаления поддержек.

Постобработка деталей, полученных методом аддитивного производства (более известным как 3D-печать), требует комплексного подхода к технологической цепочке, чтобы достичь желаемого качества поверхности. Независимо от того, идет ли речь об удалении заусенцев, скруглении кромок, зеркальной полировке, выравнивании поверхностей или подготовке к нанесению заключительного покрытия.

3D-печать зачастую представляется как некая волшебная технология, способная выдавать готовые изделия. На самом же деле, практически все методы аддитивного производства требуют постобработки печатаемых деталей. В частности, в полимерной печати нередко приходится удалять опорные структуры и сглаживать слоистые поверхности моделей.

Применение аддитивных технологий не только существенно уменьшает объемы последующей обработки, но также и повышает качество за счет получения заготовок по конфигурации, наиболее близкой к конфигурации конечного изделия.

Любой цикл аддитивного производства включает контроль качества и свойств. В процессе аддитивного производства построение ведется с постоянным контролем основных параметров процесса: мониторинг избыточного уровня кислорода в камере, поддержание нужной мощности лазера, контроль температуры в зоне построения и т.д. После построения формируется отчет, составленный программой на основе показаний датчиков и модулей контроля качества установки.

Деталям, изготовленным методами аддитивного производства, требуется с учетом назначения следующая за изготовлением постобработка. К основным процессам постобработки, используемым для повышения качества и преодоления ограничений аддитивного производства, относят:

- удаление поддерживающего материала;
- улучшение текстуры материала;
- повышение точности;
- улучшение эстетического восприятия;
- подготовка к использованию в качестве модели;
- улучшение свойств с помощью нетепловых методов;
- улучшение свойств с помощью тепловых методов.

Материал поддержки – вспомогательный материал используется в аддитивном производстве для построения сложных объектов и увеличения качества и стабильности построения. Без использования поддержки невозможна трехмерная печать моделей с полостями, нависающими конструкциями, сложной детализацией, тонкими стенками или перекрытиями и другими сложными элементами. Естественный поддерживающий материал окружает деталь в процессе изготовления (естественная поддержка), искусственный материал применяется в тех процессах, которые не обеспечивают естественной поддержки нависающих элементов деталей (искусственная поддержка).

Удаление поддерживающего материала (естественного и искусственного) является наиболее распространенным типом постобработки (рис.10.1.1).



Рис. 10.1.1. Постобработка сложных объектов

Нежелательными особенностями текстуры поверхности деталей, полученных в процессе аддитивного производства, являются ступенчатость, адгезия порошка, узоры, отпечатки после удаления поддерживающего материала и др. Тип постобработки, используемой для улучшения текстуры поверхности, зависит от требуемой степени шероховатости поверхности. Если требуется матовая поверхность, используют простую дробеструйную обработку, позволяющую выровнять текстуру поверхности и удалить острые углы ступенчатости. Если требуется гладкая или отполированная поверхность, используется обработка песком (влажным или сухими) и ручная полировка. Наиболее часто используемыми автоматическими методами улучшения текстуры поверхности является галтовка внешних элементов и механическая обработка струей абразивного материала, в основном для внутренних элементов.

Дробеструйная обработка – процесс обработки поверхности потоком пластиковой (или металлической) дроби под воздействием сжатого воздуха. Обработка дробью подходит для большинства FDM-материалов. Обычно на обработку одной детали уходит не более 5-10 минут. К недостаткам этого способа постобработки относится ограничение по размеру изделия. Поскольку процесс происходит в закрытой камере, максимальный размер изделия обычно не должен превышать 30-40 см.

Пескоструйная обработка отличается от дробеструйной обработки используемым для воздействия на объект материалом. Песчинки песка позволяют произвести обработку быстрее, но особенности

геометрии частиц не гарантируют такого качества поверхность, как в случае с пластиковой дробью (рис.10.1.2.)



Рис. 10.1.2. Детали до и после пескоструйной обработки

Для доводки большинства деталей, полученных в процессе аддитивного производства, используют растровое фрезерование поверхности со сверлением отверстий и механической обработкой острых краев.

Для деталей, предназначенных для эстетических или художественных целей и полученных в процессе аддитивного производства, эстетика детали имеет большое значение. Часто необходимое улучшение эстетического восприятия целиком связано с качеством обработки поверхности, в этом случае применяют процессы шлифования, полирования, дробеструйную обработку и т.п. В некоторых случаях требуются разные текстуры поверхности в разных частях детали (это часто случается в ювелирных изделиях), в этом случае применяют окончательную обработку только выбранных поверхностей. В качестве методов для улучшения эстетического восприятия детали используют простое погружение детали в краситель соответствующего цвета, хромирование, никелирование, меднение и др.

При производстве потребительских товаров, медицинских инструментов, различных прототипов широко применяют обработку парами ацетона. В процессе обработки парами ацетона изделие опускается в закрытый резервуар, на дне которого находится небольшое количество жидкого ацетона. При нагреве резервуара, пары жидкого ацетона взаимодействуют с поверхностью объекта, растворяя около 2 мкм. Это позволяет сделать поверхность пластиковой детали гладкой и блестящей всего за несколько секунд. Этот способ постобработки обеспечивает быстрое и равномерное сглаживание поверхности, не нарушая геометрии изделия, недостаток данного способа – ограничение по размеру изделия (рис. 10.1.3).

Процесс шлифования поверхности – один из самых доступных и распространенных вариантов постобработки.

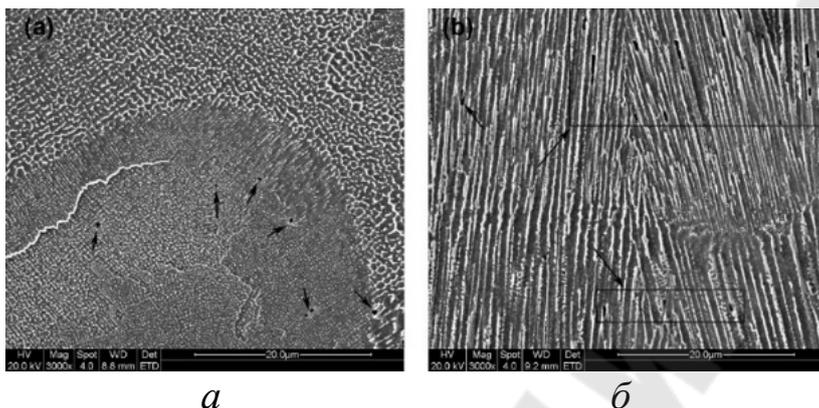


*Рис. 10.1.3.* Детали до и после обработки в парах ацетона

Различные методы шлифования используются для подготовки прототипов к презентации, проверки собираемости конструкций, обработки готовых изделий. Шлифование может производиться как вручную, так и с применением ленточных шлифовальных машин (аналогично, например, деревянным деталям). Это простой, дешевый и эффективный способ придать моделям и пластиковым деталям нужные свойства по качеству поверхностей.

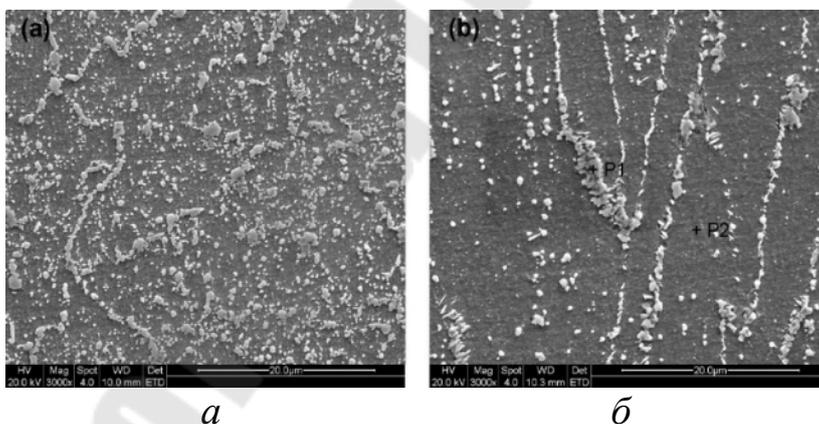
Для фотополимерных материалов обычной операцией постобработки является отверждение, поскольку в процессе производства многие полимеры не достигают полной полимеризации. Для полного отверждения поверхности и подповерхностной части детали помещают в аппарат дополнительного отверждения, в котором деталь подвергают воздействию УФ-видимого излучения. Деталь может пройти тепловое отверждение и в низкотемпературной печи, что в некоторых случаях значительно повышает механические свойства. В технологии селективного лазерного плавления порошки, полностью расплавляясь, впоследствии претерпевают быстрое затвердевание, ведущее к усадке и образованию внутренних напряжений, уменьшающих максимальную нагрузку, которую может выдержать деталь. Проводимые исследования показывают, что внутренние напряжения в образце из стали, полученном методом селективного лазерного плавления, могут быть уменьшены на 70% путем термической обработки.

Термическая обработка используется для изменения структурно-фазового состояния материала с целью увеличения пластичности и прочности. Высокая скорость сканирования в селективном лазерном плавлении способствует высокой скорости охлаждения материала и образованию нетрадиционной микроструктуры. В некоторых случаях такая микроструктура оказывается неприемлемой, поэтому требуется проведение термообработки для изменения структурно-фазового состояния материала.



*Рис 10.1.4.* Фотографии микроструктуры образца из сплава Inconel 718, полученного методом селективного лазерного плавления:

*а) горизонтальное сечение, б) вертикальное сечение*



*Рис 10.1.5.* Фотографии микроструктуры образца из сплава Inconel 718, полученного методом селективного лазерного плавления, после термической обработки:

*а) горизонтальное сечение, б) вертикальное сечение*

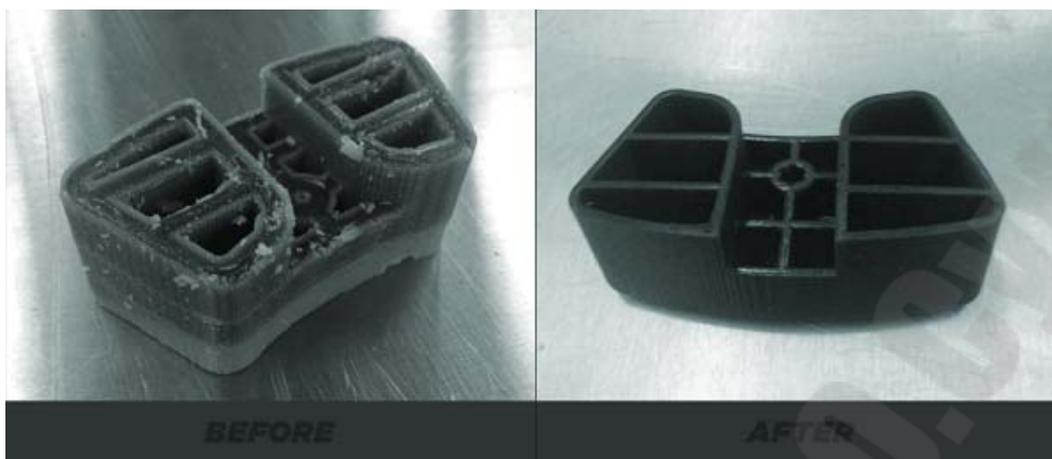
Практически все процессы аддитивного производства требуют последующей механической обработки в местах сочленений, поса-

дочных мест валов и т.д. Поэтому наиболее перспективным направлением аддитивных технологий является производство функциональных изделий из металла с незначительной последующей обработкой или без нее, которые работают как детали машин.

Существуют системы для постобработки полимерных изделий, которые представляют собой вариант ультразвуковых ванн. Движение растворов в емкостях управляется специальными алгоритмами, учитывающими состояние изделия и подстраивающими потоки соответствующим образом в режиме реального времени. Интенсивность обработки строго регулируется с тем, чтобы не повредить delicate модели. После удаления опор начинается этап полировки за счет более плавной и медленной циркуляции раствора. Кроме того, обработка поверхностей возможна и механическим путем с помощью специальных барабанов, наполненных абразивными гранулами. Что интересно, технология подходит для обработки как полимерных, так и металлических изделий. Отделение поддержек, шлифовка и обработка парами растворителей обычное дело, требующее немалой ручной работы. Для обработки больших объемов напечатанных моделей необходима автоматизация. На рис.10.1.6. и 10.1.7 представлены полимерные детали до и после постобработки. В настоящее время предлагается целый модельный ряд обрабатывающих систем размером от тостера до шифоньера. Самые большие версии способны обрабатывать модели размером до трех метров.



Рис. 10.1.6. Полимерная деталь до (а) и после (б) постобработки



*a*

*б*

Рис. 10.1.7. Полимерная деталь до (а) и после (б) постобработки

### **Тема 10.2.Соединение деталей.**

При соединении деталей появляется возможность создавать объекты, которые по размерам больше, чем рабочая область принтера. Также можно получать в итоге предметы разных цветов и из разных материалов. Эпоксидная смола и разного рода клеи в некоторых случаях работают вполне хорошо, но они совместимы не со всеми материалами. Кроме того, эти вещества скрепляют намертво, так что позже ничего уже не изменить. Если же соединять детали с помощью винтов, то крепление иногда получается более прочным, чем клеем или эпоксидкой, а конструкцию потом можно разобрать и подогнать.

При создании сложных или крупных моделей их детали часто приходится печатать по отдельности, а потом соединять. В таком случае необходимо разбить модель на части, которые можно будет впоследствии соединить. Спроектировать модель так, чтобы все части можно было легко соединять вместе, сделать их съёмными или создать подвижное блокирующее соединение (рис 10.2.1.).



Рис. 10.2.1. Контейнеры с откручивающейся крышкой

Применяются следующие способы соединения деталей (рис.10.2.2):

Постоянное соединение.

- защелкивающееся позволяет соединять элементы, если для дополнительных недостаточно места. Он хорошо работает для закрытых корпусов, поскольку нет выступающих частей, но существует небольшой риск случайного отсоединения деталей.

- втулка + канал + крюк. Это идеальное решение для использования в элементах с одинаковым профилем. Само соединение остается закрытым, и если зазоры спроектированы правильно, оно очень прочное и стабильное.

- сужающийся рукав. Штифт состоит из нескольких сегментов, составляющих полый элемент, подпружиненных за счет общего основания и зазоров между ними и имеющих наружные утолщения на конце, которыми он и фиксируется в расширяющемся у дна ответном углублении. - дополнительный штифт. Преимущество этого соединения заключается в возможности удалить дополнительный штифт после соединения элементов и разъединить детали.

Разъемное соединение

- защелкивающееся разъемное. Этот способ соединения деталей похож на одно из неразъемных соединений, но дает доступ к крепежным элементам, что позволяет легко его отсоединять.

- винт с резьбой. Нет необходимости искать отдельные винты, можно сразу напечатать детали и крепежные элементы идеально подходящие друг к другу.

- штанга с рейками Штанга, с расчетным зазором около 0,05 — 0,1 мм с каждой стороны, позволяет элементам соединяться с помощью силы трения между ними. Чтобы немного его уменьшить, вы можете уменьшить площадь контакта, добавив несколько реек.

- рукав с пазом. Можно использовать штифт с выступами как своего рода ключ. Правильно спроектированные внутренние каналы позволяют его повернуть и вытащить.

- перегородка. Если выдерживается правильная толщина стенки и зазоры между элементами, их можно просто соединять, как пазл.

### Подвижные соединения

Можно сразу же напечатать их в 3D, благо — никакие перемычки и поддерживающие структуры при печати не нужны.

- шарнир

- дополнительный шарик Такое крепление дает элементам большую свободу и идеально подходит для любых соединений, которые требуют подвижности и вращения.

- подвижный шарнир.



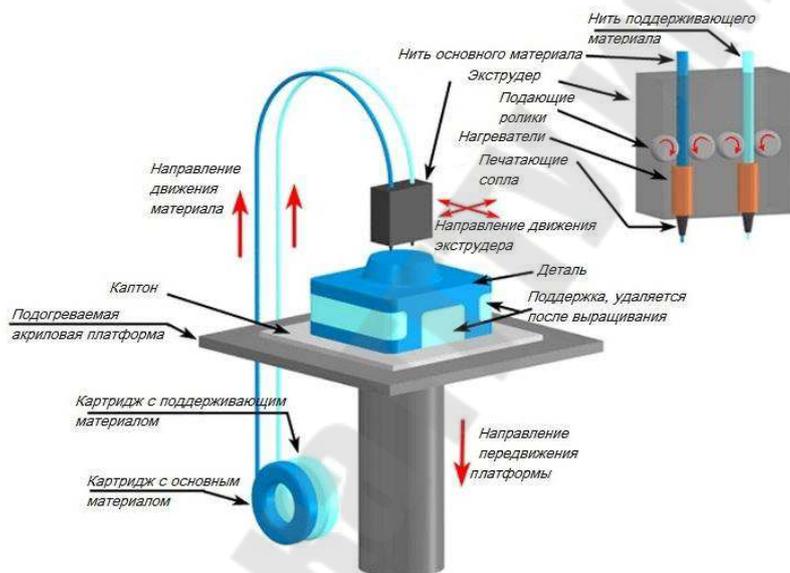
*Рис. 10.2.2. Различные виды соединения деталей, изготовленных SLS 3D печатью*

Технология печати 3D идеально подходит везде, где требуется высокая точность и идеальная подгонка, а толщина элементов и стенок составляет несколько миллиметров. Тем более, если модель со-

стоит из замкнутых элементов с малыми зазорами, порядка десятых долей миллиметра.

### **Тема 10.3. Печать изделий из нескольких материалов**

Некоторые методы аддитивного производства предусматривают возможность использования нескольких материалов, а также разных цветов в течение одного производственного цикла. Многие из 3D-принтеров используют «поддержки» или «опоры» во время печати (рис.10.3.1.). Опоры необходимы для построения фрагментов модели, не соприкасающихся с нижележащими слоями или рабочей платформой. Сами опоры не являются частью заданной модели, и по завершении печати либо отламываются (в случае использования того же материала, что и для печати самой модели), либо растворяются (как правило, в воде или ацетоне – в зависимости от материала, используемого для создания опор).



**Рис. 10.3.1.** 3D-принтеры, использующие материал «поддержки» и основной материал детали во время печати.

Об использовании нескольких материалов можно говорить и в случае, когда речь идет о послойном нанесении на порошок клеящего вещества при использовании СJP-технологии. Основной материал используется в гранулах (в виде порошка). Для его склейки применяется специальное вещество, связывающее гранулы. На готовый слой снова раскладывается порошок, и так повторяется до того времени, пока не будет достигнут необходимый результат.

Плюсы СJP-технологии:

- возможность создавать цветные модели;
- относительная дешевизна технологии;
- большой выбор материалов для изготовления объектов. Это может быть как стекло, так и бронза и многое другое. По схожей технологии делают и съедобные изделия.

Отрицательные стороны СJP-технологии:

- не очень качественная поверхность с разрешением около ста микрон;
- необходимость дополнительной обработки (спекания) для придания изделию определенных свойств;
- невозможность создать объект яркого, насыщенного цвета.

Технология MJM хороша тем, что позволяет печатать одновременно несколькими видами материалов. Она представляет собой метод многоструйного моделирования. Технология имеет несколько названий, и разные компании могут использовать разные: ProJet, PolyJet, DODJet. Данный вариант очень схож со струйной печатью. Количество сопел, в которые подается термопластик, воск или жидкий фотополимер, может насчитывать несколько сотен.

Плюсы MJM-технологии:

- отменная точность и очень маленькая высота слоя — всего на 6 микрон превышающая размеры клетки крови;
- максимально высокая детализация, даже если речь идет об очень маленьких деталях (до десятой миллиметра);
- более высокая скорость работы, поскольку жидкий материал наносится быстрее;
- хорошее качество поверхности готового изделия.

Отрицательные стороны MJM-технологии:

- необходимость создания поддержек для изделий с выступающими или нависающими частями;
- небольшой выбор расходников для принтера;
- небольшой срок службы изделий: они могут быстро менять форму и становиться непригодными.

В России разработана уникальная технология CFC - коэкструзия композитного волокна. Главный этап в создании композита — это соединение армирующего наполнителя и связующего. В случае с волокнистыми наполнителями этот процесс называется пропиткой. Пропитка должна быть качественной, она должна обеспечивать низкую пористость и хорошее прилипание компонентов друг к другу.

Пропитку можно осуществлять как непосредственно в процессе печати, так и предварительно. В первом случае процесс печати более гибкий — можно менять материалы связующего, объемную долю волокна, более гибко управлять процессом. Во втором — пропитка получается более качественной, характеристики материала выше, но той гибкости уже нет.

Технология коэкструзии композитного волокна объединяет преимущества обоих подходов. Предварительно пропитывается армирующая нить специальным полимером, что обеспечивает низкую пористость и хорошую адгезию между волокном и связующим. Затем уже пропитанное волокно используется в процессе печати вместе с пластиком.

В результате получается так называемый двухматричный композит, в котором один полимер связывает тончайшие нити внутри волокна между собой, тем самым обеспечивая качественную пропитку. Второй материал — пластик — соединяет такие композитные волокна между собой непосредственно в процессе печати, что позволяет выбирать разные типы пластиков и оперативно варьировать объемную долю волокна.

#### ***Тема 10.4. Разработка сборной конструкции на стадии проектирования.***

Первым и до сих пор самым распространенным применением АТ является прототипирование, то есть изготовление макета изделия на стадии его конструирования. Это дает возможность очень быстро получить габаритный прототип любой детали или целой конструкции, опробовать эргономические решения. И тем самым серьезно сократить время на поиск того или иного технического решения.

Второе по распространенности — применение АТ для получения моделей для литья по выплавляемым моделям и литья в формы. Это применение сыграло революционную роль в этих технологиях, в которых изготовление моделей традиционно было самым сложным и трудоемким процессом, требовавшим использования высококвалифицированного труда. В зависимости от размеров и сложности модели сроки ее изготовления могли составлять недели или даже месяцы. Причем аддитивная технология обеспечивает очень хорошую повторяемость модели по геометрии и лучшее качество ее поверхности.

Например, для изготовления первого опытного образца блока цилиндров традиционными методами требуется не менее шести меся-

цев, при этом основные временные затраты приходится на создание модельной оснастки для литья. Использование для этой цели АТ — выращивание литейной модели из фотополимера — сократило срок получения первой отливки до двух недель.

Третье применение аддитивных технологий, где получены серьезные достижения, — производство кастомизированной продукции, то есть возможность создания изделий по индивидуальным заказам, например для изготовления самых разных протезов: зубных, суставов, костей, черепных имплантатов. С помощью 3D-снимка органа пациента, нуждающегося в протезировании, получают цифровую 3D-модель протеза и затем на установке 3D-печати изготавливают его.

Таким же образом можно изготавливать подогнанные под конкретного человека кресла, что особенно важно в космонавтике и авиации, но возможно и в автомобиле, ручки управления, рукоятки спортивного оружия и т. д.

Аддитивные технологии используются для разработки и изготовления продуктов со сложной геометрией. Именно поэтому они все более востребованы в авиастроении, где критически важно снижение массы деталей. Заменяя цельнометаллические элементы летательных аппаратов на детали сложной формы с внутренними полостями, можно существенно уменьшить их массу, сохранив прочность и другие функциональные характеристики. Boeing печатает уже более 22 тыс. деталей 300 наименований для 10 типов военных и гражданских летательных аппаратов, включая Dreamliner.

Для машиностроения также исключительно важна разработка новых изделий и оборудования сложных форм и конструкций. 3D-технологии всецело отвечают этим потребностям. Совершенствуясь, они обеспечивают все большую эффективность, позволяя предприятиям сократить и упростить этап проектирования, оптимизировать конструкцию уже на этом этапе.

Преимуществами 3D-технологий является:

- снижение рисков и ошибок проектирования, в том числе за счет возможности изменения конструкции на поздних этапах проектирования;
- создание сложных конструкций, в том числе цельных, которые ранее собирались из многих элементов.

Одно из ключевых преимуществ — это снижение числа комплектующих частей создаваемых деталей. Например, изготовление обычным методом топливной форсунки для реактивного двигателя

требует около 20 разных запчастей, которых нужно соединить с помощью сварки. Применение же 3D-печати позволяет создавать форсунку намного быстрее из специального материала.

На рисунке 10.4.1. показан смеситель жидкости с газом. На стадии проектирования центром прототипирования была выполнена работа по усовершенствованию устройства. Изначально устройство собиралось из 12 частей, включая 3 крупных элемента – первое и второе фланцевые корпусные соединения и вставка смесителя. Селективное лазерное плавление дало возможность создать единый корпус, сократив количество деталей с 12 до одной. Отпадает необходимость использовать несколько металлов и фланцевых соединений: внутри цельнометаллического корпуса просто нарезается резьба, благодаря чему вес смесителя уменьшился с 1,3 кг до 50 г. В два раза сократилось время производства. И наконец, финансовые затраты на производство уменьшились на 73%.



*Рис. 10.4.1.* Схема цельнометаллического смесителя, созданного по SLM-технологии. Справа внизу: изначальная модель, состоящая из 12 элементов, по центру – та же модель из одного элемента

Необходимо отметить, что создание прототипа на 3D-принтере занимает не месяцы, как на традиционном производстве, а всего несколько часов. Значительно экономятся временные затраты на доработку конструкции и запуск продукта в серийное производство, и, соответственно, снижается стоимость всего проекта.

3-Д технология дает возможность подачи нескольких видов металлических порошков в зону выращивания. Таким образом можно создавать изделия с градиентными свойствами, например, одна

часть детали может быть коррозионностойкой, а другая – жаростойкой.

Существуют различные проекты и попытки корпораций изготавливать, например, части авиационных двигателей, уменьшая общее число деталей. Например, если на данный момент какой-то элемент состоит из 500 деталей, то предпринимаются попытки уменьшить число этих деталей до 50-ти. Во многом это связано с возможностью совместного выращивания нескольких деталей сразу как единую деталь. Кроме этого, провода и вспомогательные шланги, которые используются в авиационных двигателях, можно вмонтировать в деталь и печатать вместе с внутренними каналами. Кроме этого, аддитивные технологии позволяют делать внутренние каналы для улучшения системы охлаждения. Ярким примером является попытка напечатать реактивный двигатель. Предпринимаются попытки изготовить данное сложное изделие по частям, и рано или поздно получится изготовить и полный двигатель. Следует отметить, что уже сейчас существует возможность чередования металлических сплавов при печати. Например, какая-то часть печатается одним металлом, начиная с какого-то слоя используется другой металл. Помимо прочего, используя технологию прямой подачи металла, можно строить изделия, в которых металл будет чередоваться не вдоль оси построения, а даже внутри самого изделия. Так внешнюю стенку можно изготавливать одним материалом, после чего в блок подачи материала добавить другой металлический порошок, и осуществить построение внутренних поверхностей уже другим материалом. Ещё один пример, речь идет о возможности объединения различных деталей в одну, штучном производстве, а также об изготовлении деталей сложной геометрической формы. Внедрение аддитивных технологий требует расширения ассортимента используемых материалов. В области материаловедения возникло новое направление так называемая 4D-печать, позволяющая создавать трехмерную геометрию деталей из «умных» материалов, способных реагировать на изменения параметров окружающей среды. Это позволяет производить изделия с программируемой чувствительностью к температуре.

*Вопросы для самопроверки*

1. Для чего проводится постобработка изделий?
2. Какова степень автоматизации операции постобработки?
3. Назначение операции постобработки?
4. Для каких объектов печать невозможна без поддержки?

5. Какие бывают дефекты поверхности деталей, полученных в процессе аддитивного производства.
6. Какую постобработку применяют для получения матовой поверхности детали?
7. Какую операцию в постобработке применяют для улучшения текстуры материала?
8. Отличие пескоструйная постобработка от дробеструйной?
9. Какую постобработку наиболее широко применяют при изготовлении медицинских инструментов?
10. Что собой представляет постобработка фотополимерных материалов?
11. Для чего используется термическая постобработка в аддитивных технологиях селективного лазерного плавления?
12. В каких случаях в аддитивных технологиях применяется детализация объекта?
13. Что такое технология SFC?
14. Что такое кастомизация?

#### Заключение

«Аддитивные технологии, в частности технологии 3D-печати, возможно, станут началом новой индустриальной революции», — объявил профессор Чэа Кай Чуа (Chua Chee Kai), директор Центра 3D-печати Наньянского технологического университета (Сингапур), выступая недавно на одной из конференций, посвященных этим технологиям. Профессор — один из самых цитируемых ученых в мире в этой области.

Аддитивные производства в настоящее время получают все большее развитие, они активно проникают во все сферы жизнедеятельности человека как в традиционно технологически продвинутые отрасли — автомобильную, авиационную и аэрокосмическую промышленность, так и в отдельные сферы нашей повседневной жизни — здравоохранение, образование, культуру, сферу услуг. Возможности 3D-печати настолько разнообразны, что способны решать множество прикладных задач — от создания прототипов различных товаров и оборудования, до печати живых органов и двигателей космических кораблей. Многие специалисты полагают, что аддитивные технологии в самое ближайшее время приобретут статус стратегически важных, приоритетных технологий машиностроения.

Для каждого направления происходит обоснованный выбор используемых материалов, оптимальной технологии и оборудования. Для высокотехнологичных отраслей – металлические материалы и сплавы, для сферы услуг в большей степени подходят доступные по цене полимерные материалы. Наибольшего эффекта специалисты ждут от применения аддитивных технологий в машиностроении для изготовления деталей из различных материалов (новых сплавов, металлических порошков, композиционных полимерных материалов и др.). На рисунке представлена динамика использования различных материалов в аддитивных технологиях.

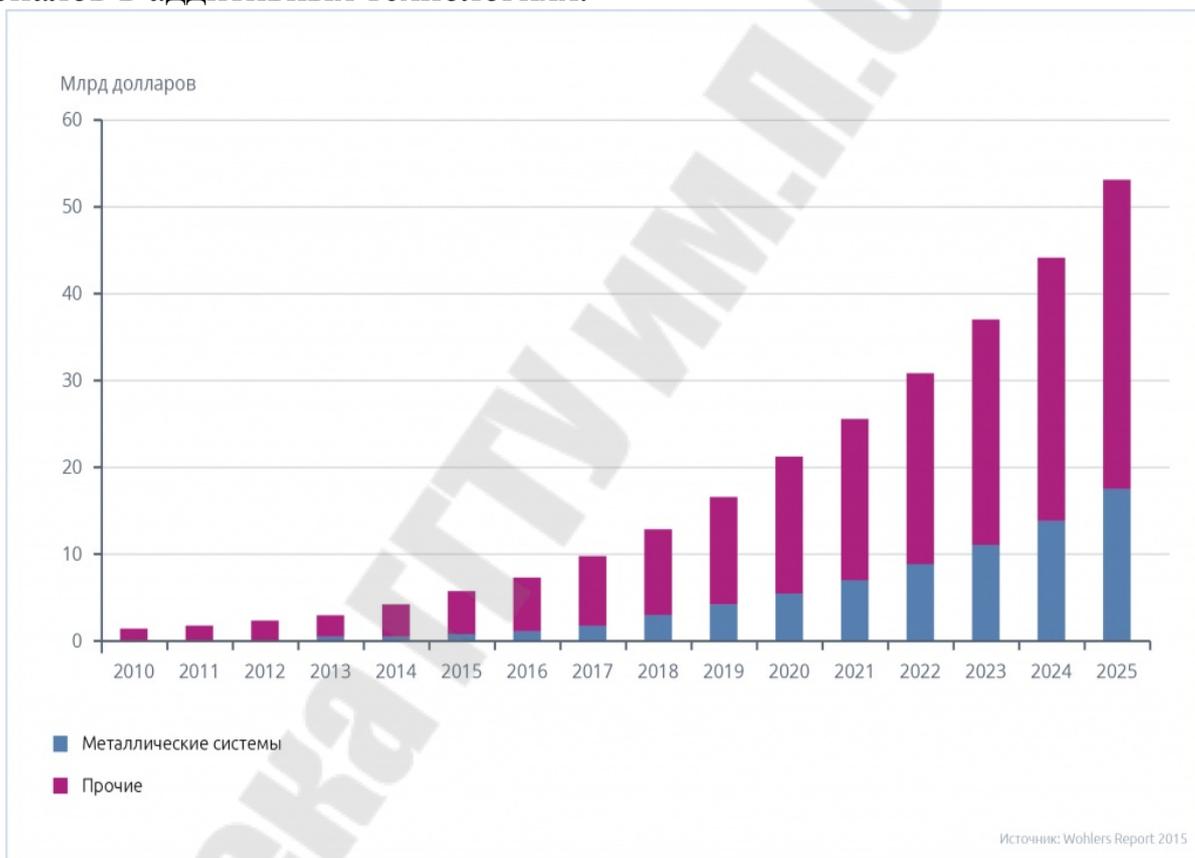


Рисунок. Рынок аддитивных технологий и прогноз его роста.

Однако существуют и серьезные проблемы.

При наличии идеальной модели при изготовлении ее на принтере результат оказывается не похож на модель. Потому что в зависимости от того, какой материал используется, как он нагревается под воздействием лазерного излучения, как он остывает, какова скорость движения лазерного излучения по спекаемому слою, очень сложно предсказать, что из этой идеальной модели получится. Из-за неравномерности температурного воздействия деталь, попросту говоря, может оплывать. Это значит, что нужно предусматривать специальные

конструктивные элементы поддержки для компенсации температурных воздействий, которые потом механически нужно будет удалять.

Необходимость в дополнительной механической обработке возникает также из-за послойной структуры изготавливаемого изделия, на поверхности которого может возникать характерная шероховатость, по размерам соответствующая толщине слоя или размерам используемого порошка. Также изготовление сложных и больших по размерам деталей может оказаться очень длительным по времени, которое определяется размерами гранул используемых фракций порошка, толщиной слоя и скоростью движения луча лазера по спекаемой поверхности.

Да и экономия материала при использовании самой распространенной FDM технологии на самом деле оказывается значительно меньше, чем обещают разработчики аддитивных технологий. Значительная часть порошка, засыпанного в бункер, даже если он не вошел в состав изготавливаемой детали, подвергается тепловому воздействию и не может быть использована в дальнейшем. Ее также приходится пускать на переработку, как и стружку при резании металла.

Существуют и проблемы качества при использовании металлических порошков в аддитивных технологиях, состоящие в появлении внутренних дефектов, неоднородности и анизотропии в материале получаемых деталей.

Таким образом, можно следующим образом определить основные проблемы, возникающие на пути распространения аддитивных технологий, особенно в машиностроении:

- свойства материала не гарантируют достаточной надежности изготавливаемых деталей и конструкций, что обусловлено его порошковым происхождением и послойной природой;
- точность изготовления и качество поверхности деталей требуют последующей механообработки в силу тех же причин;
- скорость изготовления недостаточна для применения в массовом производстве

Конечно, экономически целесообразный выбор всех компонентов аддитивных технологий, обеспечивающий качественный результат, возможен только в случае совместных усилий квалифицированных специалистов – материаловедов, технологов, специалистов IT – отрасли.

В Республике Беларусь сделаны первые шаги по освоению аддитивных технологий, выражающиеся в создании прототипов 3D

принтеров, в первую очередь, на базе термополимерных материалов, предложении самих расходных материалов, подготовке образовательных курсов и создании соответствующих кафедр в университетах. В стране функционирует более 30 профессиональных устройств стоимостью от 10 до 500 тысяч долларов. С 3d-печатью активно работают предприятия: «Пеленг», «Атлант», МТЗ. Закупили установки: Минский городской технопарк, «Белтекс оптик», «Аэромаш», ВЗЭП, «Промбурвод», «Каскад», учебные учреждения: Витебский и Гомельский технические университеты, БНТУ и БГУ, БГТУ, "Научно-технологический парк Витебского государственного технологического университета". Заказчиками на 3d печати являются: МНИ-ПИ (минский научно-исследовательский приборостроительный институт) - катушки трансформаторов; "Мотовело" (мастер-модели двигателя для литья, масштабные модели мотоциклов); "Громин" (макеты своей продукции); "Белита-Витекс" и "Бульбаш" (макеты упаковки для своей продукции); "Онега" (разработка и печать литейных форм); "Амкодор-Юелвар"(тестовые корпуса).

Аддитивными технологиями активно занимается Институт порошковой металлургии НАН и другие научные организации, в том числе Институт химии новых материалов НАН, который реализует проекты по специальным технологиям производства сырья для 3D-печати. Однако более быстрое развитие и внедрение аддитивных технологий сдерживается традиционными для всего нового проблемами: кадры, оборудование, материалы.

## Литература

1. Аддитивные технологии: учебное пособие / [А.И.Рудской и др.]; М-во образования и науки Рос. Федерации, С.-Петербург. политехн. ун-т Петра Великого. - Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2017. - 251 с.
2. Аддитивные технологии №№; 1-4, Издатель ООО «ПРОМЕДИА», 2016 – 2020 гг. Москва.
3. Антонова, В. С. Аддитивные технологии: учеб. пособие/ В. С. Антонова, И. И. Осовская.– СПб., 2017.– 30 с.
4. Антонова В.С., Осовская И.И. Новейшие достижения аддитивных технологий: учеб. пособие/ В. С. Антонова, И. И. Осовская.– СПб., 2019.– 60 с.
5. Геллер, Ю. А. Материаловедение / Ю. А. Геллер, А. Г. Рахштадт. – Москва : Металлургия, 1989. – 456 с.
6. Геллер, Ю. А. Инструментальные стали / Ю. А. Геллер. – Москва: Металлургия, 1975. – 584 с.
7. Гибсон Я., Розен Д., Стакер Б. Технологии аддитивного производства. Перевод с англ. под ред. д.ф.-м.н., профессора И.В. Шишковского Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2016, - 656 с.
8. Гольдштейн, М. И. Специальные стали / М. И. Гольдштейн, С. В. Грачев, Ю. Г. Векслер. – Москва : Металлургия, 1985. – 408 с.
9. ГОСТ Р 57558-2017/ISO/ASTM 52900:2015 Аддитивные технологические процессы. Базовые принципы. Часть 1. Термины и определения.
10. Гуляев, А. П. Металловедение / А. П. Гуляев. – Москва : Металлургия, 1986. – 542с.
11. Журавлев, В. Н. Машиностроительные стали: справочник / В. Н. Журавлев, В. И. Николаева. – Москва : Машиностроение, 1992. – 480 с.
12. Зленко М.А. Аддитивные технологии в машиностроении / М.В. Нагайцев, В.М. Довбыш // пособие для инженеров. –М. ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ» 2015. 220 с.
13. Каменев, Е. И. Применение пластических масс : справочник / Е. И. Каменев, Г. Д. Мясников, М. Н. Платонов. – Ленинград : Химия, 1985. – 445 с.
14. Кенько, В. М. Неметаллические материалы и методы их обработки / В. М. Кенько. – Минск: Дизайн ПРО, 1998. – 240 с.

15. Колачев, Б. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б. А. Колачев, Б. А. Ливанов, В. И. Елагин. – Москва : Металлургия, 1981. – 416 с.

16. Лахтин, Ю. М. Материаловедение / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева. – Москва : Машиностроение, 1990. – 528 с.

17. Ляпков А.А. ПОЛИМЕРНЫЕ АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ: учеб. пособие / А. А. Ляпков. - Издательство Томского политехнического университета 2016, – 114 с.

18. Металловедение и технология металлов : учеб. для вузов / Ю. П. Солнцев [и др.]. – Москва: Металлургия, 1988. – 512 с.

19. Материаловедение / Б. Н. Арзамасов [и др.]. – 7 изд. – Москва : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2005. – 648 с.

20. Материаловедение: учебник / В. А. Струк [и др.]. – Минск : ИВЦ Минфина, 2008. – 519 с.

21. Материаловедение: учеб. для вузов / Б. Н. Арзамасов [и др.] ; под ред. Б. Н. Арзамасова. – 2-е изд. – Москва : Машиностроение, 1986. – 383 с.

22. Паневчик В.В. Использование 3-d технологий в учебном процессе. УО «Белорусский государственный экономический университет» Минск (Беларусь) <http://edoc.bseu.by>

23. Тарасова Т.В. Аддитивное производство: учебное пособие / Т.В.Тарасова. - ИНФРА-М, 2019. – 196с.

# **ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ**

**Пособие**

**для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство  
изделий на основе трехмерных технологий»  
дневной формы обучения**

**Составители: Бобрышева Светлана Николаевна  
Грудина Наталия Владимировна**

Подписано к размещению в электронную библиотеку  
ГГТУ им. П. О. Сухого в качестве электронного  
учебно-методического документа 31.03.21.

Рег. № 71Е.  
<http://www.gstu.by>