

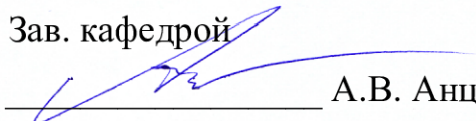
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тульский государственный университет»

Институт *политехнический*
Кафедра «*Машиностроение и материаловедение*»

Утверждено на заседании кафедры
«Машиностроение и материаловедение»
«30» января 2023 г., протокол № 6

Зав. кафедрой


_____ А.В. Анцев

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по выполнению лабораторных работ
по дисциплине (модулю)
«Современные и перспективные материалы»

основной профессиональной образовательной программы
высшего образования – программы магистратуры

по направлению подготовки
22.04.02 *Металлургия*

с направленностью (профилем)
Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов


Форма(ы) обучения: *очная*

Идентификационный номер образовательной программы: 220402-01-22

Тула 2023 год

Разработчик методических указаний**Разработчик:**

Новикова Елена Юрьевна, доцент, к.т.н.
(ФИО, должность, ученая степень, ученое звание)

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized letters, likely 'EN' followed by a flourish.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	СТР
Лабораторная работа № 1. Синтез кристаллов SbSi.....	4
Лабораторная работа № 2. Определение твердости высокопрочных материалов.....	133
Лабораторная работа № 3. Кристаллизация. Ее влияние на структуру и свойства.....	22
Лабораторная работа № 4. Термическая обработка алюминиевых сплавов.....	29

Лабораторная работа № 1

Синтез кристаллов SbSI

1. Цели и задачи работы

Метод газофазного химического транспорта используется для получения кристаллов нелетучих или труднолетучих веществ, а также очистки тугоплавких металлов. Использование химического транспорта позволяет существенно снизить температуру процесса кристаллизации или очистки неорганических веществ.

В качестве объекта химического транспорта в данной работе рассматривается сульфоиодид сурьмы, плавящийся при 400°C , и разлагающийся при нагревании на летучий иодид сурьмы и нелетучий сульфид сурьмы. Сульфоиодид сурьмы относится к классу веществ, сочетающих сегнетоэлектрические и полупроводниковые свойства и отличается от других сегнетоэлектриков самым большим значением объемного пьезомодуля.

Целью данной лабораторной работы является освоение теоретических и практических принципов получения из пара соединений, разлагающихся при испарении на примере сульфоиодида сурьмы. В работе предлагается синтезировать SbSI и получить монокристаллы этого соединения методом химического транспорта. Работа состоит из двух основных частей – теоретической и экспериментальной.

2. Постановка задачи

Студентам предлагается самостоятельно выбрать условия получения кристаллов SbSI из пара с использованием термодинамических и кинетических критериев. В качестве термодинамической основы выбора условий синтеза SbSI и роста кристаллов этого соединения рекомендуется использовать Р-Т-х фазовую диаграмму системы $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SbI}_3$. Для определения оптимальной добавки серы предлагается рассчитать зависимость скорости массопереноса от количества добавляемой серы с использованием программы “SbSI”.

В ходе выполнения задачи студенты должны освоить следующие теоретические разделы:

- Р-Т-х фазовые диаграмм как основа выбора термодинамических условий получения конденсированных фаз заданного состава.

- Химический транспорт через пар. Термодинамические принципы выбора транспортирующего агента.

- Массоперенос через газовую фазу. Типы массопереноса: диффузия (концентрационная и термодиффузия), гравитационно-конвективные потоки (термические и концентрационные), стефановский поток. Лимитирующие стадии массопереноса. Расчет скоростей массопереноса в зависимости от температур испарения, кристаллизации, также концентрации транспортирующего агента.

- Испарение и кристаллизация. Понятие о кристаллизации из пара и лимитирующих стадиях кристаллизации. Оптимизация условий кристаллизации из пара.

- Сегнетоэлектрические свойства SbSI. Взаимосвязь сегнетоэлектрических и механических свойств SbSI с его кристаллическим строением.

3. План-схема работы

- Знакомство с литературой. Теоретический выбор условий кристаллизации и расчет количества транспортирующего агента. Построение графиков зависимостей скорости массопереноса SbSI: а) от концентрации серы в газовой фазе; б) от температур испарения и кристаллизации.

- Синтез SbSI и рентгенофазовый анализ полученного соединения.

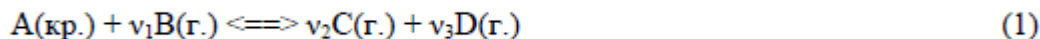
- Подготовка и загрузка ампулы для роста кристаллов.
- Проведение эксперимента по росту кристаллов SbSI из пара.
- Рентгенофазовый анализ полученных кристаллов.
- Обработка данных по скоростям массопереноса, сравнение с расчетом.
- Построение температурной зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов SbSI и определение температуры Кюри (T_c).
- Обсуждение результатов, оформление отчета и защита работы.

2. Теоретические сведения

2.1. Основы теории химического транспорта

Химическим транспортом называют явление массопереноса в градиенте температур под воздействием добавки небольшого количества летучего вещества, называемого транспортирующим агентом или транспортером. Транспортирующий агент не расходуется в процессе переноса транспортируемого вещества.

Химический транспорт в газовой среде осуществляется в результате обратимой химической реакции взаимодействия транспортирующего агента с транспортируемым веществом с образованием газообразных продуктов реакции. Такая реакция называется химической транспортной реакцией и в общем случае может быть записана в следующем виде:



где: $A(\text{кр.})$ - транспортируемое вещество; $B(\text{г.})$ - транспортирующий агент; $C(\text{г.})$, $D(\text{г.})$ - газообразные продукты реакции.

Принципиальная схема химического транспорта вещества $A(\text{тв.})$ через газовую фазу приведена на рис.1.

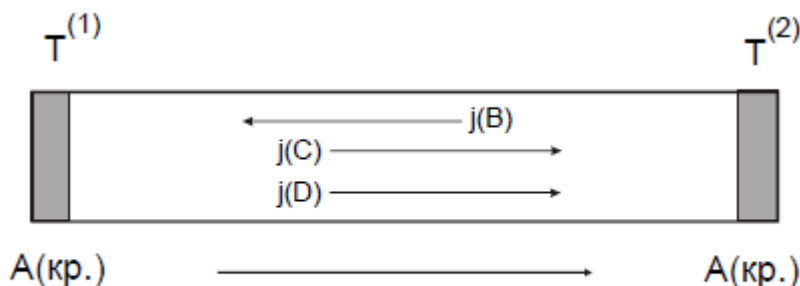


Рис.1. Схема химического транспорта.

При химическом транспорте (см. рис.1) в зоне с температурой $T^{(1)}$ происходит прямая реакция (1) взаимодействия транспортирующего агента $B(\text{г.})$ с исходным веществом $A(\text{кр.})$, сопровождающаяся выделением газообразных продуктов $C(\text{г.})$ и $D(\text{г.})$. Газообразные продукты реакции переносятся в противоположный конец ампулы с температурой $T^{(2)}$. При температуре $T^{(2)}$ протекает обратная реакция, сопровождающаяся кристаллизацией транспортируемого вещества $A(\text{кр.})$ и выделением транспортирующего агента $B(\text{г.})$. Транспортирующий агент возвращается обратно в зону ($T^{(1)}$), и цикл многократно повторяется до полного переноса транспортируемого вещества.

Перенос вещества при химическом транспорте может идти как от более высокой температуры к более низкой, так и наоборот [2]. Направление химического транспорта определяется знаком энтальпии реакции (1). Если реакция (1) идет с поглощением тепла ($\Delta_r H > 0$), то химический транспорт идет от более высокой температуры к более низкой. При выделении тепла реакции ($\Delta_r H < 0$) вещество переносится в обратном направлении.

Вполне естественно, что химический транспорт может происходить только при наличии в паре заметных количеств всех газообразных участников реакции (1). Это возможно в случае близости константы равновесия (K_p) химической транспортной

реакции к единице. В работе [2] на основании анализа многочисленных экспериментальных данных по химическому транспорту указывается, что химический транспорт может идти с заметной скоростью, если $0,01 < K_p < 100$.

Скорость массопереноса при химическом транспорте определяется как количество вещества, перенесенного за единицу времени. Величина скорости массопереноса V , **моль/сек** связана с потоками молекул $j(i)$, моль/с·см², (см. рис.1) условием стехиометрии потоков:

$$V = S \cdot j(A) = -S \cdot j(B)/v_1 = S \cdot j(C)/v_2 = S \cdot j(D)/v_3 = \dots \quad (2)$$

В этом уравнение S – площадь поперечного сечения ампулы. Если осуществляется диффузионный механизм массопереноса, то поток любой молекулярной формы $j(i)$ через пар можно описать уравнением [6]:

$$j(i) = - (D_i/RT)(\Delta p_i/L) + (v/RT) \cdot p_i \quad (3)$$

где: $j(i)$ - поток i -го компонента; D_i - коэффициент диффузии i -го компонента в газовой смеси; Δp_i - разность парциальных давлений i -го компонента; L - длина диффузионного пути; v - скорость перемещения всей массы газа в целом (Стефановский поток)

Скорость химического транспорта лимитируется, как правило, скоростью диффузии через пар компонента с минимальным парциальным давлением (p_{\min}). Для такого потока вкладом стефановского потока можно пренебречь, что позволяет существенно упростить уравнение (3):

$$j(\lim) = - (D/RT)(\Delta p_{\lim}/L)$$

и использовать для расчета скорости массопереноса следующее уравнение:

$$V = -S(D/RT)(\Delta p_{\lim}/L) \quad (4)$$

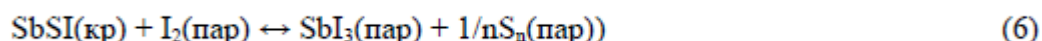
2.2. Выбор условий кристаллизации SbSI

2.2.1. Исходные условия

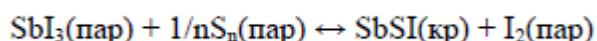
а) Пар над SbSI состоит в основном из молекул SbI₃. Это соединение при нагревании разлагается на нелетучий Sb₂S₃(кр.) и газообразный SbI₃(г.).



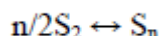
б) Рост кристаллов SbSI осуществляется в двухтемпературной ($T^{(1)} > T^{(2)}$) градиентной печи в запаянной стеклянной ампуле (рис.1). В качестве добавок для осуществления химического транспорта используют иод или серу. При добавлении иода происходит его взаимодействие с сульфоиодидом сурьмы с образованием летучих компонентов - серы и иодида сурьмы.



Так как вследствие термической диссоциации сульфоиодида сурьмы в паре присутствует иодид сурьмы, то явление массопереноса наблюдается и при добавлении серы. В этом случае добавка серы реагирует по обратной реакции с иодидом сурьмы с выделением иода и кристаллического сульфоиодида сурьмы.



в) Принимаются во внимание все значимые молекулярные формы серы в газовой фазе от S₂ до S₈,



связанные между собой константами равновесия K_n :

$$p(\text{S}_n) = K_n \cdot p(\text{S}_2)^{n/2}$$

в) Исходный SbSI помещается в один конец ампулы с более высокой температурой $T^{(1)}$.

г) Кристаллизация SbSI происходит в другом конце ампулы при более низкой температуре $T^{(2)}$.

д) Давление пара иодида сурьмы в ампуле определяется трехфазным равновесием S(SbSI)-S(Sb₂S₃)-V при температуре $T^{(1)}$ и описывается уравнением:

$$\lg P(\text{SbI}_3) = -6600/T^{(1)} + 13,1 \quad (7)$$

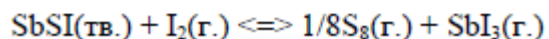
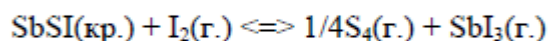
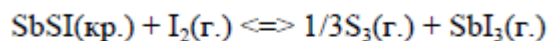
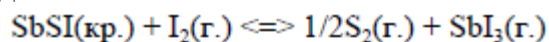
При расчете парциального давления пара иодида сурьмы необходимо принять во внимание следующие приближения и ограничения:

- Это уравнение справедливо для трехфазного равновесия S(SbSI)-S(Sb₂S₃)-V в двухкомпонентной системе Sb₂S₃-SbI₃. При наличии в ампуле паров серы и иода парциальное давление пара SbI₃ может несколько отличаться от рассчитанного из-за небольшого изменения состава кристаллического SbSI в пределах области гомогенности..

- Условие (д) выполняется только при условии, что в зоне кристаллизации осуществляется двухфазное равновесие S(SbSI)-V. Если это условие не выполняется (конденсируется жидкость), то давление пара в ампуле может определяться температурой холодной части ампулы.

е) В зоне кристаллизации при температуре $T^{(2)}$ наблюдается только двухфазное равновесие S(SbSI)-V.

ж) Уравнения химических транспортных реакций с учетом всех молекулярных форм серы имеют следующий вид:



Всего семь реакций, каждая из которых характеризуется своей константой равновесия.

2.2.2. Основные принципы выбора условий получения кристаллического SbSI

а) Определение температурного интервала существования SbSI при заданном парциальном давлении $P(\text{SbI}_3)$.

Согласно фазовой диаграмме кристаллы сульфоиодида сурьмы могут быть получены только в определенном интервале температуры. Рассмотрим случай, когда в зоне испарения при температуре $T^{(1)}$ осуществляется трехфазное равновесие S(SbSI)-S(Sb₂S₃)-V. Тогда давление иодида сурьмы в ампуле задается трехфазным равновесием S(SbSI)-S(Sb₂S₃)-V при температуре $T^{(1)}$ и может быть легко определено из P-T проекции фазовой диаграммы системы Sb₂S₃-SbI₃ (рис.2). При снижении температуры кристаллизации при неизменной температуре испарения парциальное давление иодида сурьмы в ампуле остается неизменным. Согласно P-T проекции диаграммы при снижении температуры кристаллизации ниже температуры испарения при $P(\text{SbI}_3) = \text{const}$ вначале осуществляется двухфазное равновесие S(SbSI)-V, которое при дальнейшем понижении температуры переходит в трехфазное S(SbSI)-L-V с появлением жидкости. Естественно, что рост кристаллов SbSI в условиях конденсации расплава, обогащенного иодидом сурьмы, невозможен. Для облегчения анализа P-T-х фазовой диаграммы рекомендуется построить диаграмму области конденсации SbSI в координатах $T(\text{исп.}) - T(\text{конд.})$. Схема такой диаграммы приведена на рис.3.

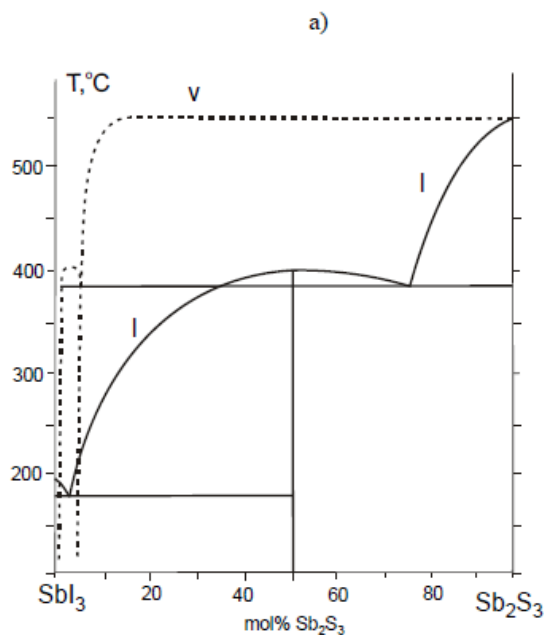


Рис. 2-а. Т-х проекция фазовой диаграмма системы нодид сурьмы-сульфид сурьмы

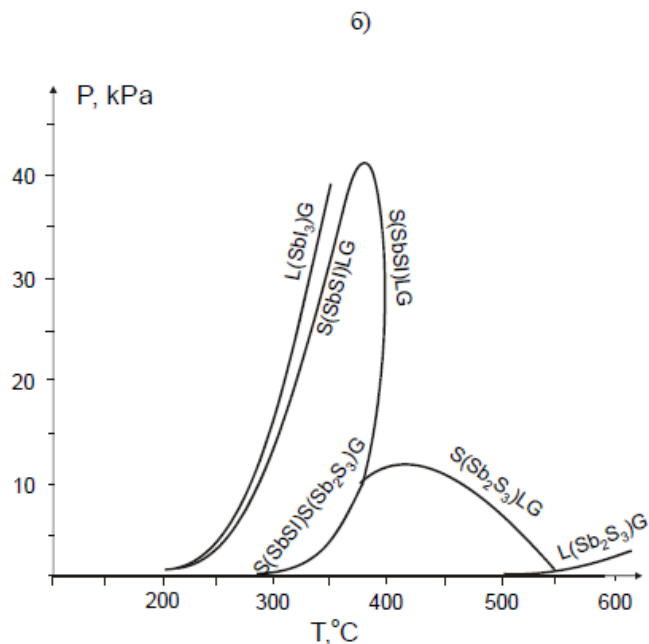


Рис. 2-б. Р-Т проекция фазовой диаграмма системы нодид сурьмы-сульфид сурьмы

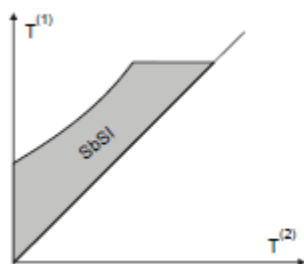


Рис.3. Схема построения графика области конденсации SbSI в зависимость от температур испарения $T^{(1)}$ и кристаллизации $T^{(2)}$.

Из Р-Т-х фазовой диаграммы можно определить только область термодинамической устойчивости SbSI, однако этих данных недостаточно для определения условий роста кристаллов. При выборе условий роста необходимо принимать во внимание температуру кристаллизации и скорость массопереноса.

б) Выбор температуры роста кристаллов с учетом кинетических критериев

Как известно, предельная скорость роста кристаллов и их совершенство зависят от температуры кристаллизации. При низкой температуре кристаллы растут медленно, а при высокой – быстро. Однако, повышение температуры способствует получению более дефектных кристаллов. Эти проблемы обсуждаются в работах [5, 6]. Предлагается выбрать наиболее подходящее значение температуры кристаллизации и обосновать свой выбор на основе известных моделей роста кристаллов.

2.2.2. Управление скоростью массопереноса

Скорость роста кристаллов определяется разностью температур испарения и кристаллизации, а также количеством транспортирующего агента. Условия роста ($T^{(1)}$, $T^{(2)}$, количество транспортирующей добавки) подбираются таким образом, чтобы обеспечить рост кристаллов SbSI с заметной скоростью (1-2 г за 10 суток) с учетом всех изложенных выше ограничений..

Для выбранных температур испарения и кристаллизации по программе “SbSI” рассчитывают оптимальную добавку транспортирующего агента. В качестве добавки для осуществления химического транспорта SbSI рекомендуется использовать серу. Для выбора условий роста кристаллов с заданной скоростью и обоснования сделанного выбора рекомендуется построить графические зависимости скорости массопереноса от:

- а) концентрации серы CS в газовой фазе при $T^{(1)}$ и $T^{(2)} = const$
- б) температуры испарения $T^{(1)}$ при $T^{(2)}$ и $CS = const$
- в) температуры кристаллизации $T^{(2)}$ при $T^{(1)}$ и $CS = const$

2.3. Описание программы «SbSI»

Программа «SbSI» позволяет рассчитывать скорость массопереноса в зависимости от $T^{(1)}$, $T^{(2)}$, количества транспортирующей добавки и геометрических размеров ампулы. Дополнительная программа «SbSI-2» позволяет построить график зависимости скорости массопереноса от концентрации серы в паре. Для расчета скоростей массопереноса решается следующая система уравнений:

$$1. p^{(1)}I_2 + p^{(1)}SbI_3 + p^{(1)}S_2 + p^{(1)}S_3 + \dots + p^{(1)}S_8 = p^{(2)}I_2 + p^{(2)}SbI_3 + p^{(2)}S_2 + p^{(2)}S_3 + \dots + p^{(2)}S_8 \quad (8)$$

$$2. V_{mass}(SbSI) = S \cdot j_{mass}(SbSI) = -M(I_2) \cdot j_{mol}(I_2) \quad (9)$$

$$3. j_{mol}(I_2) = -j_{mol}(SbI_3) = -\sum j_{mol}(S_n) \cdot n \quad (10)$$

$$4. j_{mol}(I_2) = -(D(I_2)/RT_{cp}) \cdot (p^{(1)}I_2 - p^{(2)}I_2)/L \quad (11)$$

$$5. p^{(1)}I_2 = p^{(1)}SbI_3 \cdot (p^{(1)}S_2)^{1/2}/K_p^{(1)}$$

$$\ln K_p^{(1)} = -\Delta_r H^\circ_{T(1)}/RT + \Delta_r S^\circ_{T(1)}/R \quad (12)$$

$$6. p^{(1)}S_n = K^{(1)}p(S_n) \cdot (p^{(1)}S_2)^{n/2} \quad (13)$$

$$7. \ln K_p^{(1)} = -\Delta_r H^\circ_{T(1)}/RT + \Delta_r S^\circ_{T(1)}/R \quad (14)$$

$$8. p^{(2)}I_2 = p^{(2)}SbI_3 \cdot (p^{(2)}S_2)^{1/2}/K_p^{(2)} \quad (15)$$

$$\ln K_p^{(2)} = -\Delta_r H^\circ_{T(2)}/RT + \Delta_r S^\circ_{T(2)}/R$$

$$9. p^{(2)}S_n = K^{(2)}p(S_n) \cdot (p^{(2)}S_2)^{n/2} \quad (16)$$

$$10. \ln K_p^{(2)} = -\Delta_r H^\circ_{T(2)}/RT + \Delta_r S^\circ_{T(2)}/R \quad (17)$$

$$11. m_{(s)}/V \cdot M_{(s)} = (1/RT_{cp}) \cdot [\sum (v_i/v_i)/T^{(1)} + \sum (v_i/v_i)/T^{(2)}] \quad (18)$$

где: $p^{(1)}_i$ и $p^{(2)}_i$ - парциальные давления молекул при $T^{(1)}$ и $T^{(2)}$;

$V_{mass}(SbSI)$ - массовая скорость переноса SbSI;

$j_{mass}(SbSI)$ - поток массы SbSI; $j_{mol}(i)$ - молярный поток i-х молекул;

S, L, V - сечение, длина и объем ростовой ампулы;

$\Delta_r H^\circ_T$ и $\Delta_r S^\circ_T$ - стандартные энтальпия и энтропия реакции (7) при $n=2$;

$K_p(1)$ и $K_p(2)$ - константы равновесия реакции (7);

$K^{(1)}p(S_n)$ и $K^{(2)}p(S_n)$ - константы равновесия молекулярных форм серы;

$m_{(s)}$ и $M_{(s)}$ - навеска и молекулярный вес серы.

В качестве дополнительной информации выводятся значения парциальных давлений газообразных компонентов при температурах $T^{(1)}$ и $T^{(2)}$. На основании этих данных предлагается определить, поток каких молекул лимитирует скорость массопереноса.

3. Экспериментальная часть

3.1. Синтез SbSI

Синтез SbSI проводят в кварцевой вакуумированной ампуле (рис.4.) из стехиометрических количеств сурьмы, серы иода. Вначале во взвешенную кварцевую ампулу помещают навеску серы и переплавляют в вакууме с целью обезвоживания. Затем

ампулу взвешивают повторно и определяют количество серы. По величине навески серы рассчитывают количества сурьмы и иода. Навески измельченных сурьмы и иода вносят в ампулу. Ампулу откачивают фарвакуумным насосом до остаточного давления 10^{-2} мм рт.ст. и запаивают. Синтез проводят при температуре 500°C в течение 2-х суток. Нагрев до температуры синтеза ведут по линейному режиму в течение 2-х суток. Полученное вещество затем отжигают не вынимая из печи при 360°C в течение 2-х суток. Охлаждение производится в выключенной печи. Всего синтезируют 2 г вещества.

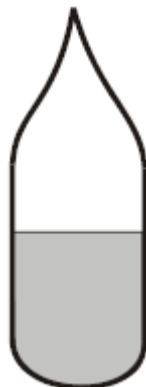


Рис. 4. Ампула для синтеза SbSi

3.2. Рост кристаллов

Кристаллы SbSi выращивают в стеклянных (из "молибденового" или "пирексового" стекла) ампулах, помещенных в двухзонную градиентную печь (рис.5).

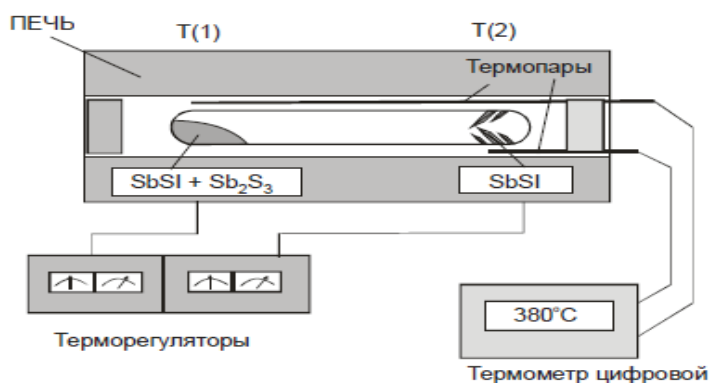


Рис. 5. Схема установки для роста кристаллов SbSi.

Ампулы промывают концентрированной азотной кислотой и споласкивают дистиллированной водой. Навеску SbSi 2 г. и рассчитанное количество серы загружают в сухую ампулу. Ампулу откачивают до остаточного давления 10^{-2} мм рт.ст. и запаивают.

Ампулу с веществом помещают в печь и выдерживают вначале в обратном градиенте температуры в течении 1 суток с целью очистки зоны кристаллизации от остатков вещества. Температура зоны испарения при этом поддерживается близкой к рабочей, а температура зоны кристаллизации устанавливается на $40 - 60^{\circ}\text{C}$ выше температуры зоны испарения. Затем температуры выравнивают и начинают ступенчато (по $3-4^{\circ}\text{C}$) снижать температуру кристаллизации с выдержкой на каждой ступени не менее 4-5 часов до появления первых зародышей кристаллов. Если скорость роста кристаллов при этом недостаточна, то увеличивают разность температур испарения и кристаллизации. Рост кристаллов ведут в течение 10 суток, после чего печь с ампулой выключают. Ампулу извлекают из печи и вскрывают, выросшие кристаллы взвешивают.

Все изменения режимов и наблюдаемые явления записывают в рабочий журнал и прилагают к отчету. Особое внимание уделяют окраске паров, наличию или отсутствию жидкости, количеству зародышей кристаллов, количеству и форме полученных кристаллов.

3.3. Сравнение рассчитанных и экспериментальных скоростей массопереноса

Скорость массопереноса определяют по массе кристаллов, выросших за время проведения эксперимента. Теоретическую скорость массопереноса рассчитывают по программе 'SbSI' для реальных температур испарения и кристаллизации, количества добавляемой серы и геометрических размеров ампулы. Полученные значения экспериментальной и теоретической скоростей сравнивают между собой и делают вывод о механизме массопереноса.

3.4. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ синтезированного SbSI и полученных кристаллов проводится методом порошка на дифрактометре или с использованием камеры-монокроматора Гинье. В последнем случае рентгенограммы промеряются с помощью компаратора ИЗА-2. Фазовый анализ проводят путем сравнения полученной рентгенограммы с имеющимися в базе данных. Параметры решетки рассчитывают по программе 'POWDER', сравнивают с литературными данными и делают вывод о типе кристаллической модификации SbSI.

3.5. Определение температуры Кюри

Для определения температуры перехода сегнетофазы в парафазу (температуры Кюри) измеряют температурную зависимость диэлектрической проницаемости (ϵ) SbSI в интервале температур 0 - 30°C. Измерения проводят в терморегулируемой ячейке с использованием измерителя емкости и индуктивности Е7-12. Температуру Кюри определяют по максимуму на графике зависимости диэлектрической проницаемости от температуры.

4. Оформление отчета

В отчете должны быть отражены следующие основные этапы работы:

1. Определение области конденсации SbSI.
2. График зависимости скорости массопереноса SbSI от количества добавляемой серы. Расчет оптимальной добавки серы.
3. Графики зависимости скорости массопереноса SbSI от температуры испарения $T^{(1)}$ при $T^{(2)}$ и $CS = const$ и температуры кристаллизации $T^{(2)}$ при $T^{(1)}$ и $CS = const$
4. Обоснование выбора температур испарения и кристаллизации с учетом термодинамических и кинетических критериев.
5. Значения парциальных давлений газообразных компонентов при температурах $T^{(1)}$ и $T^{(2)}$, выявление лимитирующего потока.
6. Схема установки для роста кристаллов SbSI.
7. Наблюдения зарождения и роста кристаллов SbSI. Описание формы кристаллов.
8. Рентгенофазовый анализ. Расчет параметров решетки. Вывод о типе кристаллической модификации.
9. Расчет скорости массопереноса. Сравнение с экспериментом. Вывод о механизме массопереноса.
10. График зависимости диэлектрической проницаемости от температуры.
11. Определение T_c .

5. Контрольные вопросы

1. Почему синтез исходного вещества и рост кристаллов ведут в запаянных ампулах?
2. С какой целью при синтезе SbSI из простых веществ ампулу с веществами вначале медленно нагревают, а затем медленно охлаждают с выдержкой ниже температуры кристаллизации вещества?
3. Как зависят давления паров иода, серы и иодида сурьмы от температуры? Каких значений они могли бы достичь при температуре синтеза?
4. Что такое химический транспорт вещества через пар?

5. Какими критериями следует руководствоваться при выборе транспортирующего агента?
6. Какую информацию можно извлечь из Р-Т-х фазовых диаграмм при выборе условий получения конденсированных фаз заданного состава?
7. Какие химические процессы происходят при испарении и кристаллизации транспортируемого вещества?
8. От каких факторов зависит скорость массопереноса при химическом транспорте?
9. Какие механизмы массопереноса могут осуществляться при химическом транспорте?
10. Что такое лимитирующая стадия химического транспорта?
11. Как зависят скорости массопереноса от температур испарения, кристаллизации и количества транспортирующего агента?
12. С какой целью ростовую ампулу с веществом перед началом эксперимента по росту кристаллов выдерживают в обратном градиенте температуры?
13. С какой целью производят медленное охлаждение зоны кристаллизации ниже температуру зоны испарения?
14. От каких факторов зависит скорость роста кристаллов?
15. От каких факторов зависит форма растущих кристаллов? Понятие о кристаллизации из пара и лимитирующих стадиях кристаллизации. Оптимизация условий кристаллизации из пара.
16. Какое строение имеет кристаллический SbSI?
17. Как связаны электрофизические и механические свойства SbSI с его кристаллическим строением?

Библиографический список

Основная литература:

1. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики типа AVBVICVII. М.: Наука, 1982.
2. Шефер Г. Химические транспортные реакции. М.: Мир, 1964
3. Новоселова А.В. Фазовые диаграммы, их построение и методы исследования. М.: МГУ, 1987, с.128-147.
4. Зломанов В.П. Р-Т-х диаграммы двухкомпонентных систем. М.: МГУ, 1980.
5. Калдис Э. Принципы выращивания монокристаллов из паровой фазы.- В кн.: Рост кристаллов. М.: Мир, 1977, т.1, с.75-243.
6. Козлова О.Г. Рост и морфология кристаллов. М.: Изд. МГУ, 1980.

Дополнительная литература:

1. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974.
2. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
3. Термодинамика и материаловедение полупроводников. / Под ред. В.М. Глазова. М.: Металлургия, 1992. с.322-334.
4. Поповкин Б.А. Физико-химические основы управляемого синтеза сульфидов сурьмы и других халькогено(оксо)галогенидов сурьмы и висмута. Автореферат и диссертация докт.хим.наук. М., 1983.
5. Поповкин Б.А., Долгих В.А., Трифонов В.А., Белоусов В.И., Новоселова А.В. Изучение давления и состава пара над некоторыми полупроводниковыми соединениями типа AVBVICVII. - В сб. Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования. Минск, 1973, с.153-155.

Лабораторная работа № 2

Определение твердости высокопрочных материалов

1. Цели и задачи работы

1. Научиться измерять твердость металлических образцов различными методами.
2. Ознакомиться с условиями применения того или иного метода определения твердости; подготовкой образцов для измерения твердости; устройством приборов для измерения твердости.
3. Проследить зависимость твердости металлов от состава сплава.

2. Оборудование и материалы для выполнения работы

Приборы Бринелля, Роквелла, Виккерса, микротвердомер. Образцы различных железоуглеродистых сплавов (сталей и чугунов); образцы из меди, алюминия, титана и сплавов на их основе; образцы из закаленной и отпущенной стали. Наждачные круги и абразивная бумага.

3. Порядок выполнения работы

1. Изучить теоретический материал по теме занятия.
2. Ознакомиться с приборами и методами определения твердости по Бринеллю, по Роквеллу, по Виккерсу и микротвердости.
3. Измерить твердость предложенных образцов металлов и сплавов на приборах Бринелля и Роквелла. Данные внести в табл. 1 и 2 соответственно.
4. Определить приблизительное значение предела прочности по данным измерения твердости по Бринеллю.
5. Проанализировать результаты измерений и написать отчет.

4. Теоретические сведения

При проектировании и производстве машин, механизмов, инструментов те или иные детали должны обладать определенными механическими свойствами. Механические свойства металлов характеризуют сопротивление материала деформации и разрушению под действием внешних нагрузок. Практически все методы определения механических свойств являются разрушающими. Для проведения испытаний необходимы специальные машины, процессы испытания довольно длительны, особенно если учесть весьма продолжительный процесс изготовления специальных образцов.

Механические свойства и физические свойства зависят от многих факторов: от состава материала, вида обработки (пластической деформации, термической обработки). Поэтому в процессе изготовления тех или иных деталей необходимо контролировать свойства, особенно механические. Как отмечено ранее, обычные методы испытания механических свойств не могут быть использованы на промежуточных стадиях изготовления деталей вследствие длительности и дороговизны изготовления образцов, длительности самого процесса испытания. В этом случае пользуются методами определения твердости.

Твердость имеет большое практическое значение, так как она отражает многие рабочие свойства материала, например, сопротивляемость истиранию, режущие свойства, способность обрабатываться шлифованием или резанием, выдерживать местные давления и т.д. Кроме того, по твердости можно судить и о других механических свойствах (например, о прочности на разрыв). Следовательно, между твердостью и другими свойствами материалов существует определенная связь, подтверждаемая практикой.

Широкое распространение испытаний материалов на твердость объясняется тем, что при этом не требуется изготовления специальных образцов; методика испытаний весьма проста и может осуществляться непосредственно на готовой детали без разрушения.

Большинство методов определения твердости основано на принципе вдавливания в испытуемый материал твердых тел (закаленного шарика, алмазного конуса или алмазной пирамиды) и последующего измерения размеров отпечатков. Поэтому часто твердость определяют, как способность материала сопротивляться внедрению в него другого тела. Однако такое определение не является общим, так как существуют и другие методы определения твердости, основанные не на вдавливании, а на царапании, качении маятника, динамическом методе и других принципах.

Наиболее широко практикуются испытания твердости по Бринеллю, по Роквеллу, по Виккерсу и метод определения микротвердости. Во всех перечисленных методах при вдавливании индентора происходит пластическая деформация испытуемого материала под индентором. Чем больше сопротивление материала пластической деформации, тем на меньшую глубину проникает индентор и тем выше твердость.

По Бринеллю определяют твердость относительно мягких материалов: цветных металлов и их сплавов, отожженной стали, чугунов (кроме белого).

По Роквеллу чаще всего определяют твердость очень твердых материалов: закаленных сталей, твердых сплавов, керамики, твердых покрытий, в том числе наплавленных слоев достаточной глубины на сталях и чугунах. Но на приборе Роквелла можно определять твердость и сравнительно мягких материалов.

Метод Виккерса используется для испытания твердости деталей малой толщины или тонких поверхностных слоев, имеющих высокую твердость. Реже этот метод применяется для измерения твердости твердых и мягких материалов.

Методом микротвердости обычно измеряется твердость в пределах отдельных зерен или очень тонких слоев. Два последних метода чаще всего используются в исследовательских работах.

Твердость по методу Бринелля. Определение твердости по Бринеллю основано на вдавливании в испытуемый материал стального шарика и последующего измерения диаметра отпечатка (рис. 1).

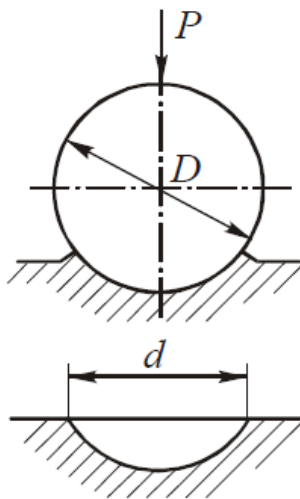


Рис. 1

Твердость по Бринеллю (HB) выражается отношением взятой нагрузки P к площади поверхности отпечатка F :

$$HB = \frac{P}{F} \quad (1)$$

Если вычислить поверхность отпечатка, имеющего форму шарового сегмента, то HB определится формулой:

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

где P – приложенная нагрузка, кгс; D – диаметр шарика, мм; d – диаметр отпечатка, мм. Размер шарика выбирается в зависимости от толщины испытуемого образца: обычно пользуются шариками стандартных размеров диаметрами в 10 мм, 5 мм или 2,5 мм.

Нагрузка на шарик выбирается в зависимости от рода материала и должна быть пропорциональна квадрату диаметра шарика. Условные стандартные нормы, принятые для различных материалов, следующие:

для стали и чугуна	$P = 30D^2$,
для меди и медных сплавов	$P = 10D^2$,
для баббитов и свинцовистых бронз	$P = 2,5D^2$.

Более подробные сведения по выбору нагрузки, времени приложения нагрузки для различных материалов приводятся в соответствующей таблице в лаборатории испытания твердости.

Кроме того, нагрузка считается выбранной правильно, если выдерживается соотношение:

$$0,2D < d < 0,6D. \quad (3)$$

Диаметр отпечатка измеряют с помощью лупы Бринелля или микроскопа в двух взаимно перпендикулярных направлениях и определяют как среднее арифметическое из двух измерений. Лупа имеет шкалу, малое деление которой (или цена деления) равно 0,05 мм. На рис. 2 показано измерение диаметра отпечатка с помощью лупы.

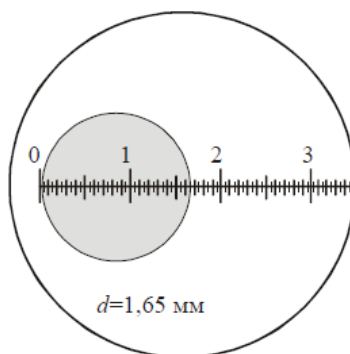


Рис. 2

По результатам измерения диаметра отпечатка на данном материале твердость по Бринеллю определяется с помощью формулы (2) или по таблице определения чисел твердости по Бринеллю (таблица приводится в Приложении 1).

Как отмечалось ранее, между механическими свойствами (в частности, пределом прочности $\sigma_{\text{в}}$ и твердостью по Бринеллю) существует определенная зависимость, которая может быть представлена эмпирической формулой:

$$\sigma_{\text{в}} = C \cdot HB \cdot 10 \text{ [МПа]},$$

где C – коэффициент пропорциональности.

Для сталей	$C = 0,33 \dots 0,36$
Для алюминия	$C = 0,4$
Для меди	$C = 0,48$
Для дуралюмина	$C = 0,37$
Для латуни, бронзы	$C = 0,53$

Следует отметить, что для хрупких материалов (чугун, силумин) надежной корреляции между твердостью и пределом прочности получить не удастся. В частности,

для определения предела прочности серого чугуна пользуются следующей эмпирической формулой:

$$\sigma_{\text{в}} = \frac{10 \cdot (HB - 40)}{6} \text{ [МПа]}.$$

Твердость по методу Роквелла. Определение твердости по Роквеллу основано на вдавливании в исследуемый материал алмазного конуса с углом в вершине 120° (шкалы *A* и *C*) и последующим измерением глубины вдавливания h (рис. 3) или стального шарика диаметром 1,5875 мм (шкала *B*).

Твердость по Роквеллу выражается отвлеченной величиной, зависящей от глубины вдавливания h , и может быть определена по формуле, но в этом нет необходимости, так как твердость определяется по показаниям прибора.

Метод Роквелла позволяет проводить испытания деталей после поверхностного упрочнения и объемной закалки. Определение твердости по этому методу практически не связано с порчей поверхности изделия.

Шкала *C* служит для испытания твердых материалов, имеющих твердость по Бринеллю от 230 до 700 кгс/мм². Алмазный конус вдавливается под нагрузкой 150 кгс. Интервал измерения твердости по шкале *C* – от 22 до 68 единиц, твердость обозначается *HRC*.

Шкала *A* используется при испытании очень твердых материалов или тонких поверхностных слоев (0,5...1,0 мм). Применяют тот же алмазный конус, но вдавливают под нагрузкой в 60 кгс. Значение твердости определяют по шкале *C*, но обозначают *HRA*. Интервал измерения твердости по этой шкале от 70 до 85 единиц.

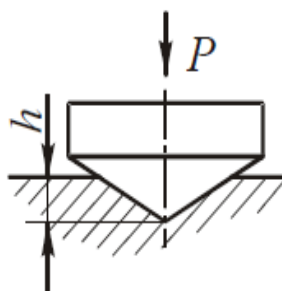


Рис. 3

Шкала *B* предназначена для испытания мягких материалов, имеющих твердость по Бринеллю от 60 до 230 кгс/мм². Стальной шарик диаметром 1,5875 мм вдавливается под нагрузкой в 100 кгс. Твердость измеряется в пределах от 25 до 100 единиц шкалы *B* и обозначается *HRB*.

Твердость по Виккерсу. Метод заключается во вдавливании алмазного наконечника, имеющего форму правильной четырехгранной пирамиды, в образец (изделие) под действием нагрузки P и измерении диагонали отпечатка d , оставшегося после снятия нагрузки (рис. 4).

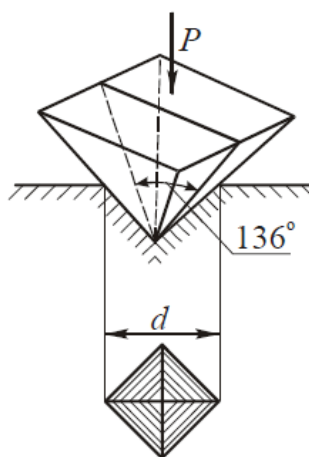


Рис. 4

Нагрузка P может меняться от 9,8 (1 кгс) до 980 Н (100 кгс). Твердость по Виккерсу:

$$HV = 0,189 \frac{P}{d^2} \text{ [МПа]},$$

если P выражена в Н, и

$$HV = 1,854 \frac{P}{d^2} \text{ [кгс/мм}^2\text{]},$$

если P выражена в кгс.

Микротвердость. Определение микротвердости (твердости в микроскопически малых объемах) необходимо для тонких покрытий, отдельных структурных составляющих сплавов (рис. 5). Прибор для определения микротвердости состоит из механизма для вдавливания алмазной пирамиды с небольшой нагрузкой и металлографического микроскопа. В испытываемую поверхность вдавливают алмазную пирамиду под нагрузкой 0,05...5,00 Н. Твердость H определяют по той же формуле, что и твердость по Виккерсу:

$$H = 0,189 \frac{P}{d^2},$$

если P выражена в Н.

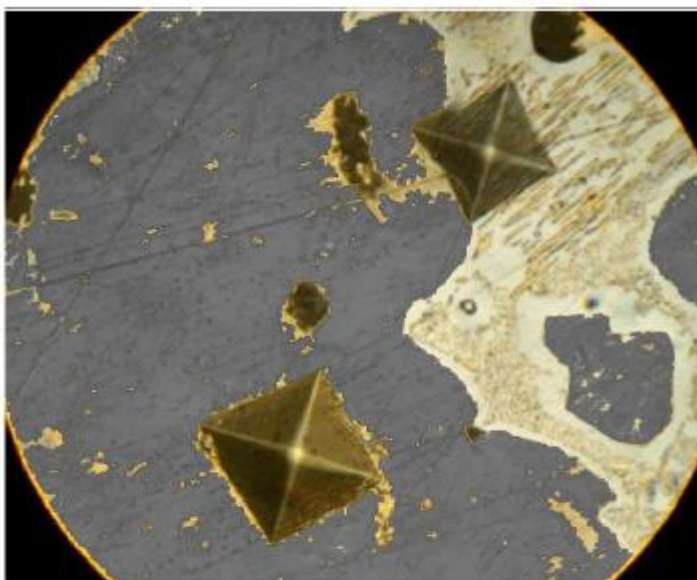


Рис. 5

3. Экспериментальная часть

Прежде чем приступить к измерению твердости образца, необходимо выбрать методику определения твердости (Бринелль, Роквелл). Для этого необходимо знать, в каком состоянии находится данный образец или деталь (в отожженном или закаленном). Если нет данных, то для ориентировки можно попробовать определить твердость обыкновенным напильником. Если напильник скользит по поверхности или лишь незначительно царапает металлическую поверхность, то образец имеет высокую твердость, и тогда следует применять метод определения твердости по Роквеллу. Если же образец хорошо режется напильником (легко снимается часть металла), то он имеет сравнительно низкую твердость, и тогда следует применять метод определения твердости по Бринеллю.

После выбора метода испытания необходимо подготовить образец для испытания. При использовании метода Бринелля образец подготавливают так, чтобы его поверхности (испытуемая и опорная) были параллельны и не имели окалины, ржавчины и других неровностей, влияющих на результат испытания. Это достигается (при необходимости) обработкой резанием, зачисткой или обработкой указанных поверхностей наждачной бумагой, наждачным кругом или напильником без разогрева. Минимальная толщина образца должна быть не менее 10-ти кратной глубины отпечатка.

При определении твердости по Роквеллу поверхности образцов (испытуемая и опорная) зачищаются на мелкой наждачной шкурке или на мелкозернистом шлифовальном круге. Зачистка не должна сопровождаться нагревом образца выше 150 °С. Опорная поверхность образца должна обеспечивать плотное и устойчивое прилегание его к опорному столику.

При определении твердости по методу Виккерса и микротвердости испытуемая поверхность образцов обязательно шлифуется и полируется (иногда для определения микротвердости отдельных зерен шлиф подвергается травлению). Опорную поверхность достаточно зачистить на наждачной бумаге. При любом методе испытания образец не должен сдвигаться, качаться или деформироваться, на нем не должно быть грубых царапин, забоин, следов предыдущих испытаний.

Все результаты испытания твердости по Бринеллю вносятся в общую таблицу 1.

Таблица 1

Материал	Нагрузка, кгс	Диаметр шарика D , мм	Диаметр отпечатка d , мм	Твердость, $HВ$	Предел прочности σ_B , МПа
1	2	3	4	5	6

Студенты должны проанализировать данные, приведенные в таблице 1. При этом обратить внимание на то, как отличается твердость черных металлов и сплавов (сталь и чугун) от цветных (медь, латунь, бронза, дуралюмин и т.д.). Кроме того, необходимо обратить внимание на отличие в твердости чистых металлов и их сплавов. Анализ результатов испытания должен приводиться в выводах по данной работе.

Все студенты должны познакомиться с методом определения твердости по Роквеллу и провести испытания твердости данных образцов. Пользуясь переводной таблицей (Приложение 2), сопоставить значение твердости по Бринеллю закаленных образцов и образцов, не подвергнутых закалке. Данные внести в таблицу 2.

Таблица 2

Материал	Нагрузка, кгс	Твердость, <i>HRC</i>	Значение твердости <i>HB</i> по переводной таблице
1	2	3	4

4. Оформление отчета

В отчете по данной лабораторной работе должны быть приведены:

1. Наименование работы и ее цель.
2. Оборудование и материалы, используемые при выполнении работы.
3. Краткое описание методов определения твердости и область их применения.
4. Значение данного метода испытания для определения свойств заданных металлов и сплавов.
5. Таблицы экспериментальных данных и выводы по этим данным.

5. Контрольные вопросы

1. Что понимается под твердостью материалов? Какими методами может быть измерена твердость?
2. Опишите сущность измерения твердости по методу Бринелля.
3. Опишите сущность измерения твердости по методу Роквелла.
4. Опишите сущность измерения твердости по методу Виккерса.
5. Опишите сущность измерения микротвердости.
6. Какова последовательность действий, когда необходимо измерить твердость материала, состав которого не известен?

Библиографический список

1. **Материаловедение:** Учебник для высших технических учебных заведений / Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов и др.; Под общ. ред. Б. Н. Арзамасова.—5-е изд., испр. и доп.— М.: Машиностроение, 2006.—384 с, ил.
2. **Новые материалы** / В.Н. Анциферов, Ф.Ф. Бездудный, Л.Н. Белянчиков и др.; Под научной. ред. Ю.С. Карабасова. – М.: МИСИС, 2008. – 736 с.
3. **Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И.** Материаловедение: Учебник для вузов. / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин– СПб.: ХИМИЗДАТ, 2007. – 784 с.
4. **Пейсхаков А.М., Кучер А.М.** Материаловедение технология конструкционных материалов. Учебник. / А.М. Пейсхаков, А.М. Кучер – СПб.: Изд-во Михайлова В.А., 2005. – 416 с.
5. **Батаев А.А., Батаев В.А.** Композиционные материалы: строение, получение, применение: учебник. / А.А. Батаев, В.А. Батаев – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.

Таблица определения твердости по Бринеллю

Приложение 1

Диаметр отпечатка d_{10} или $2d_5$, или $4d_{2,5}$	Число твердости по Бринеллю при нагрузке P (кгс), равной			Диаметр отпечатка d_{10} или $2d_5$, или $4d_{2,5}$	Число твердости по Бринеллю при нагрузке P (кгс), равной		
	$30 D^2$	$10 D^2$	$2,5 D^2$		$30 D^2$	$10 D^2$	$2,5 D^2$
2,00	955			4,00	229	76,3	19,1
2,05	910			4,05	223	74,3	18,6
2,10	868			4,10	217	72,4	18,1
2,15				4,20	207	68,8	17,2
2,20	764			4,25	201	67,1	16,8
2,25	735			4,30	197	65,5	16,4
2,30	707			4,35	192	63,8	16,0
2,35	682			4,40	187	62,4	15,6
2,40	659			4,45	183	60,9	15,2
2,45	616			4,50	179	59,5	14,9
2,50	597			4,55	174	58,1	14,5
2,55	579			4,60	170	56,8	14,2
2,60	562			4,65	167	55,5	13,9
2,65	531			4,70	163	54,3	13,6
2,70	516			4,75	159	53,0	13,3
2,75	489			4,80	156	51,9	13,0
2,80	477			4,85	152	50,7	12,7
2,85	455			4,90	149	49,6	12,4
2,90	444			4,95	146	48,6	12,2
2,95	429			5,00	143	47,5	11,9
3,00	415		34,6	5,05	140	46,5	11,6
3,05	401		33,4	5,10	137	45,5	11,4
3,10	388	129	32,3	5,15	134	44,6	11,2
3,15	375	125	31,3	5,20	131	43,7	10,9
3,20	363	121	30,3	5,25	128	42,8	10,7
3,25	352	117	29,3	5,30	126	41,9	10,5
3,30	341	114	28,4	5,35	123	41,0	10,3
3,35	331	110	27,6	5,40	121	40,2	10,1
3,40	321	107	26,7	5,45	118	39,4	9,86
3,45	311	104	25,9	5,50	116	38,6	9,66
3,50	302	101	25,2	5,55	114	37,9	9,46
3,55	293	97,7	24,5	5,60	111	37,1	9,27
3,60	285	95,0	23,7	5,65	109	36,4	9,10
3,65	277	92,3	23,1	5,70	107	35,7	8,93
3,70	269	89,7	22,4	5,75	105	35,0	8,76
3,75	262	87,2	21,8	5,80	103	34,3	8,59
3,80	255	84,9	21,2	5,85	101	33,7	8,43
3,85	248	82,6	20,7	5,90	99,2	33,1	8,26
3,90	241	80,4	20,1	5,95	97,3	32,4	8,11
3,95	235	78,3	19,6	6,00	95,5	31,8	7,96

Таблица сопоставления значений твердости

Приложение 2

<i>HV</i>	<i>HB</i>	<i>HRC</i>	<i>HRA</i>	<i>HV</i>	<i>HB</i>	<i>HRC</i>	<i>HRA</i>
240	228	20,3	60,7	510	475	49,8	75,7
245	233	21,3	61,2	520	483	50,5	76,1
250	237	22,2	61,6	530	492	51,1	76,4
255	242	23,1	62,0	540	500	51,7	76,7
260	247	24,0	62,4	550	509	52,3	77,0
265	252	24,8	62,7	560	517	53,0	77,4
270	256	25,6	63,1	570	526	53,6	77,8
275	261	26,4	63,5	580	535	54,1	78,0
280	266	27,1	63,8	590	543	54,7	78,4
285	271	27,8	64,2	600	552	55,2	78,6
290	275	28,5	64,5	610	560	55,7	78,9
295	280	29,2	64,8	620	569	56,3	79,2
300	285	29,8	65,2	630	577	56,8	79,5
310	294	31,0	65,8	640	586	57,3	79,8
320	304	32,2	66,4	650		57,8	80,0
330	313	33,3	67,0	660		58,3	80,3
340	323	34,4	67,6	670		58,8	80,6
350	332	35,5	68,1	680		59,2	80,8
360	342	36,6	68,7	690		59,7	81,1
370	351	37,7	69,2	700		60,1	81,3
380	361	38,8	69,8	720		61,0	81,8
390	370	39,8	70,3	740		61,8	82,2
400	380	40,8	70,8	760		62,5	82,6
410	390	41,8	71,4	780		63,3	83,0
420	399	42,7	71,8	800		64,0	83,4
430	408	43,6	72,3	820		64,7	83,8
440	418	44,5	72,8	840		65,3	84,1
450	423	45,3	73,3	860		65,9	84,4
460	432	46,1	73,6	880		66,4	84,7
470	442	46,9	74,1	900		67,0	85,0
480	450	47,7	74,5	920		67,5	85,3
490	456	48,4	74,9	940		68,0	85,6

Лабораторная работа № 3

Кристаллизация. Ее влияние на структуру и свойства

1. Цели и задачи работы

1. Изучить механизм и кинетику процесса кристаллизации.
2. Изучить макроструктуру металлических слитков.
3. Изучить влияние условий кристаллизации на структуру и механические свойства металла.

2. Оборудование и материалы для выполнения работы

Водные растворы солей (хромпика $K_2Cr_2O_7$, марганцовокислого калия $KMnO_4$, поваренной соли $NaCl$), биологические микроскопы, металлические слитки, сплав алюминия с кремнием (силумин), муфельная электропечь с термопарой и автоматическим потенциометром, металлическая форма (кокиль), керамическая форма, маятниковый копер МК-30.

3. Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с основными сведениями по теме работы.
2. С помощью биологического микроскопа проследить ход кристаллизации различных солей из пересыщенных водных растворов. Зарисовать начальную, промежуточную и конечную стадии кристаллизации, изобразить характерную форму кристаллов каждой соли. При этом обратить внимание, в каких местах капли раствора процесс кристаллизации начинается раньше и протекает интенсивнее. Описать и объяснить результаты наблюдений.
3. Изучить и зарисовать макроструктуру слитка металла. Указать на рисунке зоны кристаллизации, объяснить их образование.
4. Расплавить алюминиевый сплав (силумин) и залить в металлическую и керамическую формы. После затвердевания и охлаждения слитков провести испытания на ударную вязкость на маятниковом копре, зарисовать макроструктуру изломов. Объяснить различие в строении и свойствах (ударной вязкости) слитков, полученных в металлической и керамической формах.

4. Теоретические сведения

Кристаллизация – это процесс перехода вещества из жидкого состояния в твердое, кристаллическое. В расплавленном металле нет дальнего порядка: расстояния между атомами не являются постоянными, объемы с упорядоченным расположением атомов то возникают, то снова исчезают (рис. 1, а). В процессе кристаллизации устанавливается *дальний порядок*: атомы располагаются на определенных расстояниях по каждому пространственному направлению, образуя *кристаллическую решетку* (рис. 1, б). Такое упорядоченное расположение возникает за счет равновесия сил притяжения и отталкивания между атомами и соответствует минимуму энергии взаимодействия атомов в металле.

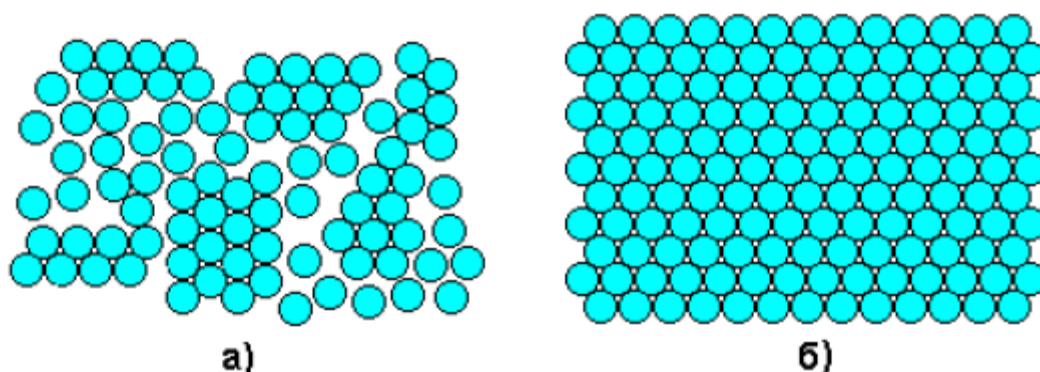


Рис. 1. Расположение атомов в жидком (а) и твердом (б) металле

Процесс кристаллизации может идти самопроизвольно, а может вызываться какими-то искусственными причинами.

Самопроизвольно идут только те термодинамические процессы, которые приводят к уменьшению свободной энергии системы. (*Свободная энергия F* – это изменяемая часть полной энергии системы.) С повышением температуры металла его свободная энергия как в жидком, так и в твердом состоянии снижается, но с разной скоростью: свободная энергия жидкого металла снижается быстрее (рис. 2). Поэтому кривые зависимости свободной энергии от температуры пересекаются при какой-то температуре TS . При любой температуре ниже TS меньшим уровнем свободной энергии обладает твердый металл, поэтому, если охладить расплав до температуры $T1 < TS$, начнется кристаллизация. И наоборот, при температурах выше TS устойчиво жидкое состояние, поскольку жидкий металл имеет меньший уровень свободной энергии. Значит, нагрев до $T2 > TS$ приведет к плавлению.

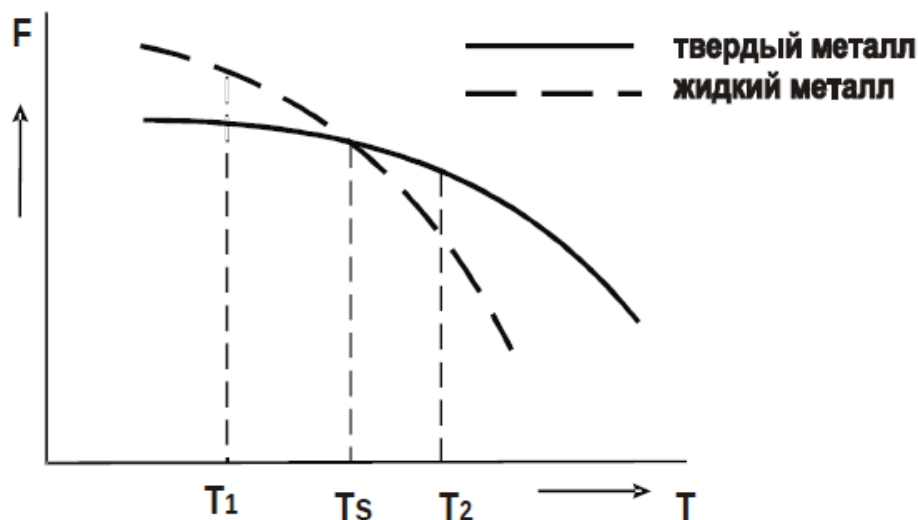


Рис. 2. Зависимости свободной энергии металла от температуры

Температура TS , при которой свободная энергия металла в твердом и жидком состоянии одинакова, называется **теоретической температурой кристаллизации**. При этой температуре жидкость и кристаллы находятся в равновесии, поэтому металл одновременно находится и в жидком и в твердом агрегатном состоянии.

Чтобы кристаллизация осуществилась, необходимо некоторое переохлаждение относительно теоретической температурой кристаллизации. В таком случае образование кристаллов дает выигрыш в свободной энергии, что и является стимулом процесса. Поэтому на самом деле кристаллизация всегда происходит при температуре ниже TS . *Реальная температура кристаллизации TP* всегда меньше теоретической. Разность между

теоретической и реальной температурой кристаллизации называется **степенью переохлаждения ΔT** :

$$\Delta T = T_s - T_p.$$

Измеряя температуру металла в процессе кристаллизации, можно получить *кривую охлаждения* (рис. 3). Это график в координатах «температура – время». На этой кривой имеется горизонтальный участок, соответствующий переходу металла из жидкого состояния в твердое. Постоянная температура на этом участке поддерживается за счет выделения *скрытой теплоты кристаллизации*.

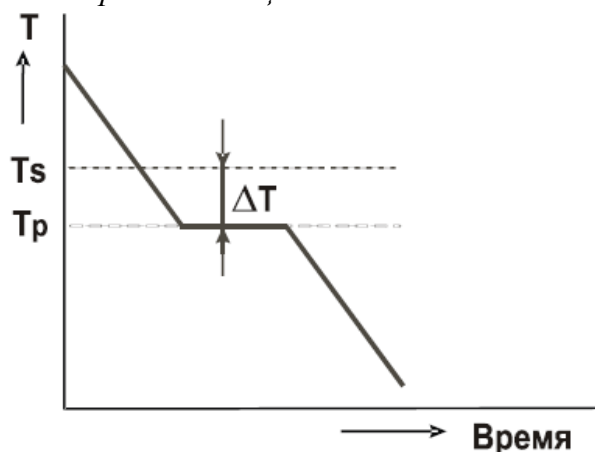


Рис. 3. Кривая охлаждения расплавленного металла

Степень переохлаждения при кристаллизации не является постоянной величиной. Она увеличивается с увеличением скорости охлаждения металла. В реальных заводских условиях изготовления отливок степень переохлаждения обычно не превышает 20–30°, но для очень чистых металлов может достигать нескольких сотен градусов.

Механизм процесса кристаллизации можно представить в виде двух элементарных процессов:

- 1) Образование в жидкости центров кристаллизации (зародышей, мельчайших твердых частиц).
- 2) Рост кристаллов из образовавшихся зародышей.

Скорости этих элементарных процессов зависят от степени переохлаждения ΔT или скорости охлаждения металла V . Эта зависимость показана на рис. 4.

Как уже говорилось, в большинстве случаев процессы кристаллизации металла на металлургических заводах, в литейных цехах происходят при сравнительно небольших степенях переохлаждения (левая часть графика на рис. 4).



Рис. 4. Зависимость скорости процесса кристаллизации от степени переохлаждения

Из приведенной на рис. 4 зависимости видно, что при малых скоростях охлаждения и малых степенях переохлаждения (например, ΔT_1 и V_1) получается небольшая скорость образования зародышей (с.з.1). Следовательно, в кристаллизующейся жидкости образуется небольшое число центров кристаллизации и из них вырастает небольшое число кристаллов, что приводит к появлению крупнозернистой структуры после затвердевания металла. Схематически это показано на рис. 5.

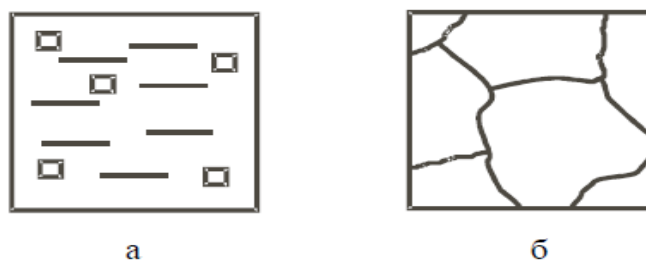


Рис. 5. Кристаллизация при медленном охлаждении:
а — начало процесса; б — окончание процесса

Если же кристаллизация происходит при больших скоростях охлаждения и больших степенях переохлаждения (ΔT_2 , V_2), то в жидкости образуется большое количество центров кристаллизации (с.з.2) и из них, соответственно, вырастает большое число кристаллов. Металл при этом получается мелкозернистый (рис. 6).

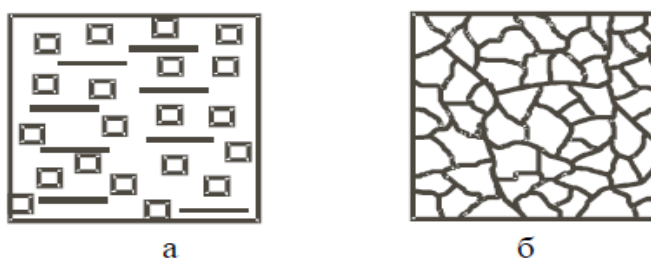


Рис. 6. Кристаллизация при быстром охлаждении:
а — начало процесса; б — окончание процесса

Столкновение растущих кристаллов приводит к потере ими правильной огранки. Такие потерявшие правильную форму кристаллы называются *зернами*.

При очень маленькой скорости охлаждения (крайняя левая точка на рис. 4) может возникнуть один-единственный центр кристаллизации, из которого вырастет один кристалл (*монокристалл*). Необходимые в электронике монокристаллы полупроводников выращивают путем очень медленного вытягивания затравки из расплава.

При огромных скоростях охлаждения (крайняя правая точка на рис. 4) достигаются такие большие степени переохлаждения, что тепловое движение атомов в металле замедляется, атомы не успевают образовать дальний порядок, выстроиться в кристаллическую решетку. Жидкое, неупорядоченное состояние металла оказывается как бы «замороженным». Металл становится твердым, но не имеет кристаллического строения. Это *аморфный металл* или *металлическое стекло*. Аморфные металлы широко применяются в современной аудиотехнике благодаря уникальным магнитным свойствам.

Поскольку структура металла определяет его свойства, рассмотренные закономерности кристаллизации могут быть использованы для формирования необходимых свойств металла при отливке деталей.

Мелкозернистый металл обладает более высоким сопротивлением деформации и большей вязкостью. Дело в том, что границы зерен являются барьером для развития деформации и для роста трещины. В мелкозернистом металле суммарная поверхность зерен в единице объема больше, чем в крупнозернистом. Поэтому и сопротивление мелкозернистого металла деформированию и разрушению больше. Чтобы разрушить металл с мелким зерном требуется затратить больше энергии.

Поэтому при отливке деталей, испытывающих значительные нагрузки при эксплуатации, целесообразно проводить процесс кристаллизации при высокой скорости охлаждения, чтобы получить мелкозернистую структуру. Если необходимую скорость кристаллизации обеспечить не удастся (в отливках большой массы), то для измельчения зерна в жидкий металл вводят небольшие добавки примесей в виде мелких нерастворимых в расплаве частиц, увеличивая тем самым число центров кристаллизации. Такой процесс называется *модифицированием*, а вводимые добавки – *модификаторами*.

В качестве модификаторов обычно применяются мелкие частицы карбидов, оксидов (Cr_7C_3 , VC, TiC, Al_2O_3 и др.) и некоторые вещества, облегчающие образование зародышей в жидкости (B, Mg и др.). Измельчению зерна способствует также вибрация кристаллизующегося металла.

Следует иметь в виду, что при получении отливок затвердевание металла в форме происходит с разными скоростями охлаждения в различных ее частях. Скорость охлаждения уменьшается от стенки формы к центральной ее части, при этом меняется и направление теплоотвода в местах роста кристаллов. В результате полученный слиток имеет неодинаковое строение по сечению, а значит, и разные свойства (рис. 7). Поверхностный слой будет мелкозернистый (т.е., с высокими механическими свойствами), центральная часть слитка - крупнозернистая.

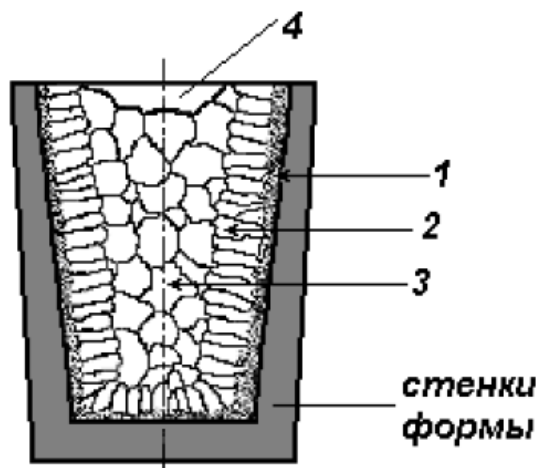


Рис. 7. Характерные зоны слитка:

- 1 – корка (зона мелких по-разному ориентированных кристаллов);
- 2 – зона столбчатых кристаллов, растущих в направлении, обратном направлению теплоотвода;
- 3 – зона крупных, произвольно ориентированных кристаллов;
- 4 – усадочная раковина в верхней части слитка.

Размер этих зон существенно меняется в зависимости от состава металла и условий кристаллизации.

5. Оформление отчета

В отчете по данной лабораторной работе должны быть приведены:

1. Цель работы.
2. Основные положения по теме работы (кратко).
3. Описание отдельных стадий выполнения работы с указанием используемого оборудования с необходимыми пояснениями, цифровыми данными, зарисовками.
4. Анализ полученных результатов, выводы.

5. Контрольные вопросы

1. Что является движущей силой процесса кристаллизации?
2. Каков механизм кристаллизации металла?
3. Что такое степень переохлаждения?
4. Почему структура слитка неодинакова по сечению?
5. Как влияет скорость охлаждения при кристаллизации на структуру металла?
6. Как можно получить мелкозернистый металл?
7. Как влияет структура металла на механические свойства?
8. Почему свойства крупнозернистого и мелкозернистого металла различны?

Библиографический список

1. **Материаловедение:** Учебник для высших технических учебных заведений / Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов и др.; Под общ. ред. Б. Н. Арзамасова.—5-е изд., испр. и доп.— М.: Машиностроение, 2006.—384 с, ил.
2. **Новые материалы** / В.Н. Анциферов, Ф.Ф. Бездудный, Л.Н. Белянчиков и др.; Под научной. ред. Ю.С. Карабасова. – М.: МИСИС, 2008. – 736 с.
3. **Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И.** Материаловедение: Учебник для вузов. / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин– СПб.: ХИМИЗДАТ, 2007. – 784 с.
4. **Пейсхаков А.М., Кучер А.М.** Материаловедение технология конструкционных материалов. Учебник. / А.М. Пейсхаков, А.М. Кучер – СПб.: Изд-во Михайлова В.А., 2005. – 416 с.

5. **Батаев А.А., Батаев В.А.** Композиционные материалы: строение, получение, применение: учебник. / А.А. Батаев, В.А. Батаев – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.

Лабораторная работа № 4

Термическая обработка алюминиевых сплавов

1. Цели и задачи работы

1. Изучить возможности упрочнения алюминиевых сплавов термической обработкой.
2. Изучить закономерности изменения структуры и механических свойств дуралюмина при термической обработке.
3. Ознакомиться с технологией термической обработки алюминиевых сплавов.

2. Оборудование и материалы для выполнения работы

1. Образцы из дуралюмина марки Д16.
2. Прибор измерения твердости по методу Бринелля ТШ-2.
3. Нагревательные печи.
4. Бачок с водой.

3. Порядок выполнения работы

1. Изучить необходимый теоретический материал по теме занятия. Ознакомиться с механизмом упрочнения алюминиевых сплавов термической обработкой, с изменениями их структуры при закалке и старении.
2. Измерить твердость дуралюмина по Бринеллю в исходном (отожженном) состоянии.
3. Провести закалку образцов сплава и измерить твердость после нее.
4. Провести искусственное старение закаленного сплава при температурах 100, 200 и 300 °С с выдержкой при этих температурах в течение 20 минут, кроме этого провести старение сплавов при температуре 200°С с выдержками 5 и 10 минут.
5. Измерить твердость образцов после старения.
6. По результатам измерений построить графические зависимости твердости от температуры и продолжительности старения.
7. Проанализировать и объяснить полученные результаты.

4. Теоретические сведения

Термическая обработка алюминиевых сплавов в зависимости от производственной ситуации и эксплуатационных условий работы детали может преследовать различные цели:

- 1) Повышение пластичности и снижение твердости с целью улучшения обрабатываемости резанием и давлением. (Это реализуется при проведении смягчающей термической обработки – *отжига*.)
- 2) Повышение сопротивления деформации с целью повышения твердости и прочности. (Такая задача решается проведением упрочняющей термической обработки – *закалкой* и *старением*.)

Поскольку указанные изменения свойств алюминиевых сплавов связаны с изменением их структуры, рассмотрим особенности ее формирования при различных видах термической обработки. С этой целью необходимо использовать диаграмму состояния, соответствующую данным сплавам.

Дуралюмин представляет собой сплав алюминия с медью и магнием (а также с небольшим количеством марганца и кремния), поэтому рассмотрим диаграмму состояния сплавов системы алюминий-медь (рис. 1). Это диаграмма с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.

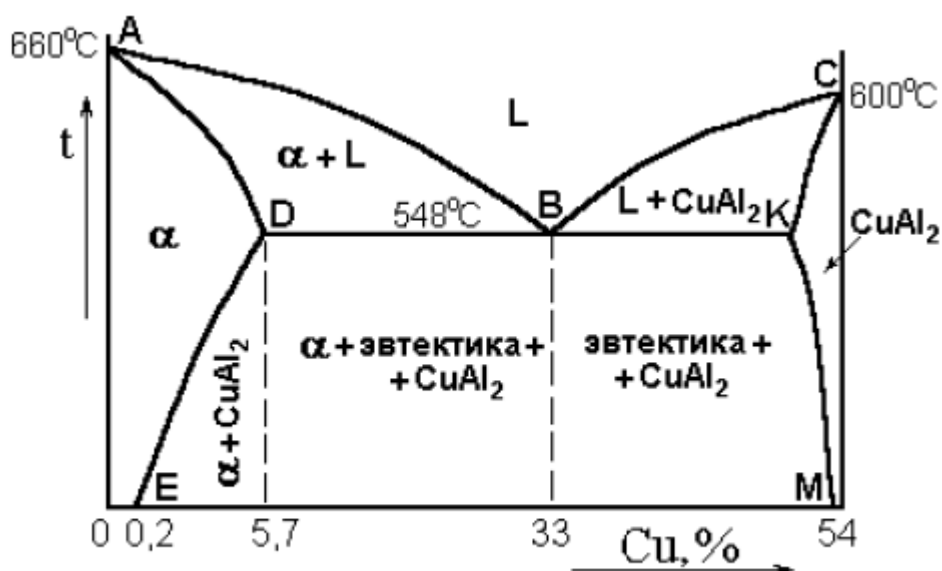


Рис. 1

В соответствии с приведенной диаграммой, при температурах выше линии *ABC*, называемой линией *ликвидус*, сплавы находятся в жидком состоянии; ниже этой линии протекают процессы кристаллизации.

Растворимость меди в алюминии достигает 5,7 % при 548 °С.

С понижением температуры растворимость меди быстро уменьшается до значений $\leq 0,2$ % при 20 °С. В области, ограниченной линиями *ADEOA*, существует *твёрдый раствор меди в алюминии* (условное обозначение – α). В области правее линий *CKM* существует *химическое соединение* CuAl_2 . В области, ограниченной линиями *ABDA*, формируются из жидкости кристаллы твёрдого раствора меди в алюминии α , а в области, ограниченной линиями *BCKB*, – кристаллы химического соединения CuAl_2 . Оставшаяся часть жидкости при понижении температуры до 548 °С изменяется по составу и при достижении эвтектического состава (33% меди) кристаллизуется в виде эвтектики. Эта *эвтектика* представляет собой механическую смесь кристаллов твёрдого раствора α и CuAl_2 . Соединение CuAl_2 также может изменяться по составу, о чем свидетельствует форма области в правой части диаграммы (ограниченная слева линиями *CKM*).

Линия *DE* на диаграмме показывает *предельную растворимость* меди в твёрдом растворе α в зависимости от температуры. С понижением температуры растворимость меди уменьшается с 5,7 % (точка *D* при 548 °С) до $\leq 0,2$ % (точка *E* при 20 °С). Поэтому при охлаждении доэвтектических сплавов ниже линий *ED* и *DB* из твёрдого раствора α выделяются избыточные атомы меди с образованием частиц CuAl_2 .

Широкое применение в технике получили деформируемые алюминиевые сплавы – *дуралюмины*. Это сплавы с содержанием 3-5 % меди в алюминии. В равновесном (отожженном) состоянии согласно диаграмме (рис. 1) структура дуралюмина состоит из зерен твёрдого раствора меди в алюминии α и частиц соединения CuAl_2 (рис. 2). При этом частицы CuAl_2 крупные. Такая структура обеспечивает сплаву хорошую пластичность ($\delta = 18-20$ %) при относительно невысоких значениях прочности ($\sigma_{\text{в}} = 200-220$ МПа) и твердости.

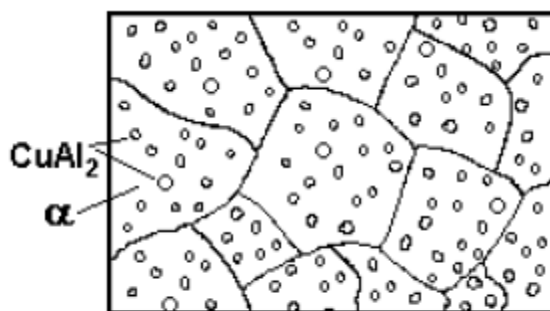


Рис. 2

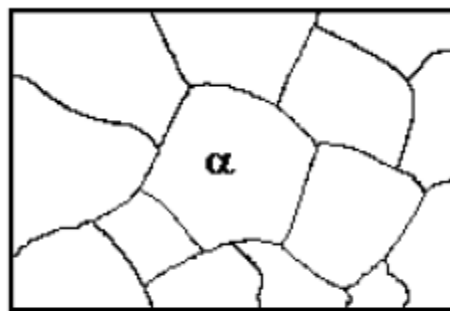


Рис. 3

Если сплав алюминия с 4 % меди со структурой, показанной на рис. 2, нагреть до температур выше линии DE , но ниже AD , то при этом частицы $CuAl_2$ диссоциируют и растворяются в твердом растворе α . Когда этот процесс завершится, структура станет однофазной (рис. 3), и вся медь (в данном случае 4 %) будет находиться в твердом растворе. Если затем сплав быстро охладить, то медь не успеет выделиться из твердого раствора и сохранится в нем после охлаждения. В результате такой обработки сформируется твердый раствор α' , сильно пересыщенный медью, так как согласно диаграмме состояния при комнатной температуре в этом растворе может содержаться не более 0,2 % меди. В данном случае после обработки в твердом растворе α' содержится 4 % меди.

Такой процесс получения пересыщенного твердого раствора α' путем нагрева сплава до температур выше линии DE на диаграмме (в однофазную область), выдержки и последующего быстрого охлаждения называется **закалкой**. В результате закалки формируется твердый раствор замещения, и упрочнение происходит, в основном, за счет искажений кристаллической решетки, обусловленных разными размерами атомов алюминия и меди. Торможение дислокаций за счет этих искажений невелико. Поэтому после закалки значительного упрочнения дуралюмина не происходит – его прочность составляет $\sigma_B = 250-270$ МПа, однако пластичность возрастает до $\delta = 20-24$ %, что позволяет пластически деформировать сплав в этом состоянии.

Для более эффективного упрочнения алюминиевых сплавов их необходимо после закалки подвергать **старению** – длительной выдержке (от 4 до 6 суток) при комнатной температуре или более короткой выдержке (несколько часов или несколько десятков минут в зависимости от марки сплава) при повышенной температуре (100-180 °C). В первом случае старение называют *естественным*, а во втором – *искусственным*.

В процессе старения происходят следующие изменения в структуре закаленного сплава. Поскольку пересыщенный твердый раствор α' в закаленном сплаве – структура неравновесная и неустойчивая, при последующей выдержке сплава в течение определенного времени (при комнатной или повышенной температурах) в этом твердом растворе происходит диффузионное перераспределение атомов меди. В результате в отдельных участках сплава образуются *обогащенные медью зоны*. Постепенно в этих зонах при возрастании концентрации меди формируются *дисперсные* (очень мелкие) *частицы химического соединения* с кристаллической решеткой, отличной от гранецентрированной решетки твердого раствора α . На последней стадии этого процесса в дуралюмине формируется соединение, имеющее формулу типа $CuAl_2$. Размер обогащенных медью зон на начальной стадии старения составляет: толщина 5-10 Å, диаметр 40-100 Å. Затем они растут до толщин 40 Å и диаметра ≥ 300 Å.

Формирование в структуре сплава зон с высокой концентрацией меди и дисперсных частиц химического соединения $CuAl_2$ является сильным препятствием для движения дислокаций при пластической деформации и приводит к значительному упрочнению материала ($\sigma_B = 400-650$ МПа), при незначительном снижении пластичности ($\delta = 10-18$ %).

При увеличении температуры и продолжительности искусственного старения дисперсные частицы начинают интенсивно коагулировать и укрупняться. При этом расстояние между ними увеличивается, что облегчает прохождение дислокаций между частицами и приводит к снижению прочности сплава. Поэтому для каждого сплава необходимо выбирать оптимальный режим старения, который должен обеспечивать сохранение в структуре дисперсной упрочняющей фазы CuAl_2 . Такой механизм упрочнения характерен для всех алюминиевых сплавов, а тип образующегося химического соединения зависит от состава конкретного сплава.

Состав и обозначение деформируемых алюминиевых сплавов, упрочняемых термической обработкой

Дуралюмины обозначаются буквой Д с цифрами, являющимися условными номерами сплавов, например, Д1, Д6, Д16, Д18 и. т. д. Структурное состояние сплава также может обозначаться в его марке. Если сплав находится в отожженном (мягком) состоянии, после цифр ставится буква М, а если сплав повышенного качества (содержит меньше примесей) – буква А. Для обозначения сплавов, подвергнутых закалке и старению, ставится буква Т («твердый») после естественного старения и Т1 после искусственного старения, например, Д16Т.

При добавлении в сплав цинка и магния (дополнительно к находящимся в нем меди, хрома, марганцу) создаются условия, позволяющие еще значительно повышать его прочностные свойства термической обработкой. Такие сплавы называют **высокопрочными** и обозначают буквой В с цифрами, соответствующими номеру сплава.

Некоторые марки и состав алюминиевых сплавов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Марка сплава	Химический состав, % (вес.)							
	Cu	Mn	Mg	Si	Fe	Zn	Cr	Zr
Д1	4,3	0,6	0,6	0,7	0,7	-	-	-
Д16	4,2	0,6	1,5	0,5	0,5	-	-	-
Д18	2,6	0,6	0,4	0,5	0,5	-	-	-
В95	1,7	0,4	2,3	0,5	0,5	6,0	0,2	-
В96	2,3	0,4	2,6	0,5	0,5	8,5	-	0,15

Режимы термической обработки алюминиевых сплавов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Марка сплава	Вид термической обработки	Температура нагрева, °С	Время выдержки	Охлаждающая среда
Д1, Д16, Д18	Закалка Старение	500 20-30	0,5-3,0 час. 4-6 суток	Вода Воздух
В95, В96	Закалка Старение	470 120-140	0,5-3,0 час. 16-24 час.	Горячая вода (80-90 °С) Воздух

Для алюминиевых сплавов данного типа проводят также смягчающий (разупрочняющий) **отжиг** при 350-430 °С с выдержкой при этих температурах в течение 1-2 часов и последующим медленным охлаждением. При этом в структуре сплава образуются зерна твердого раствора α с крупными частицами химического соединения CuAl_2 (в дуралюминах) или MgZn_2 , CuMgAl_2 (в высокопрочных сплавах).

Прессование вызывает структурное упрочнение, так называемый *пресс- эффект*. Деформируемые алюминиевые сплавы применяются для изготовления изделий пластической деформацией. Это могут быть листы, прутки, заклепки, изделия разных профилей. Из дуралюминов изготавливают обшивку, шпангоуты и лонжероны самолетов, кузова автомобилей, строительные конструкции и т. д.

5. Оформление отчета

В отчете по данной лабораторной работе должны быть приведены:

1. Цель работы.
2. Используемые материалы и оборудование.
3. Краткое изложение теоретического материала, видов и обозначения алюминиевых сплавов.
4. Построить графики изменения твердости и провести анализ полученных результатов.

5. Контрольные вопросы

1. В чем заключается суть упрочняющей термической обработки алюминиевых сплавов?
2. Какую структуру имеет дуралюмин в отожженном состоянии?
3. Какие изменения происходят в структуре алюминиевых сплавов при закалке?
4. Что такое старение, и какие его разновидности Вы знаете?
5. Как изменяется структура закаленного сплава при старении?
6. Каков механизм упрочнения алюминиевых сплавов при термической обработке.
7. Почему слабо упрочняется сплав при высокой температуре старения?
8. Что такое дуралюмин?
9. Почему необходимо быстро охлаждать сплав при закалке?
10. Как можно снизить твердость и повысить пластичность дуралюмина?

Библиографический список

1. **Материаловедение:** Учебник для высших технических учебных заведений / Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов и др.; Под общ. ред. Б. Н. Арзамасова.—5-е изд., испр. и доп.— М.: Машиностроение, 2006.—384 с, ил.
2. **Новые материалы** / В.Н. Анциферов, Ф.Ф. Бездудный, Л.Н. Белянчиков и др.; Под научной. ред. Ю.С. Карабасова. – М.: МИСИС, 2008. – 736 с.
3. **Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И.** Материаловедение: Учебник для вузов. / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин– СПб.: ХИМИЗДАТ, 2007. – 784 с.
4. **Пейсхаков А.М., Кучер А.М.** Материаловедение технология конструкционных материалов. Учебник. / А.М. Пейсхаков, А.М. Кучер – СПб.: Изд-во Михайлова В.А., 2005. – 416 с.
5. **Батаев А.А., Батаев В.А.** Композиционные материалы: строение, получение, применение: учебник. / А.А. Батаев, В.А. Батаев – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.