

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Є. Ю. Бадіян
А. Г. Тонкопряд
Р. В. Шурінов

СТАРІННЯ СПЛАВІВ

Методичні рекомендації
до виконання лабораторної роботи з фізичного матеріалознавства

Харків – 2024

УДК 538.95; 620.18; 669.017.3; 620.193.

Б 15

Рецензенти:

Д. В. Рохмістров – заст. декана з навчальної роботи фізичного факультету, кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри фізики твердого тіла Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна;

В. В. Богданов – кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри фізики кристалів Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна.

*Затверджено до друку рішенням Науково-методичної ради
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна
(протокол № 10 від 28 серпня 2024 року)*

Бадіян Є. Ю.

Б 15 Старіння сплавів : методичні рекомендації до виконання лабораторної роботи з фізичного матеріалознавства / Є. Ю. Бадіян, А. Г. Тонкопряд, Р. В. Шурінов. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2024. – 20 с.

Методичні рекомендації містять матеріал для теоретичної підготовки, необхідний для виконання лабораторної роботи, та методичні вказівки щодо виконання лабораторної роботи для студентів, які навчаються за першим (бакалаврським) рівнем вищої освіти за спеціальністю 104 – фізика та астрономія на фізичному факультеті Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна.

УДК 538.95; 620.18; 669.017.3; 620.193

© Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна, 2024

© Бадіян Є. Ю., Тонкопряд А. Г., Шурінов Р. В., 2024

© Дончик І. М., макет обкладинки, 2024

Навчальне видання

Бадіян Євген Юхимович
Тонкопряд Алла Григорівна
Шурінов Роман Володимирович

СТАРІННЯ СПЛАВІВ

Методичні рекомендації
до виконання лабораторної роботи з фізичного матеріалознавства

В авторській редакції
Комп'ютерне верстання *В. В. Савінкова*
Макет обкладинки *І. М. Дончик*

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 1,57. Наклад 50 пр. Зам. № 210/24.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
61022, Харків, майдан Свободи, 4.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.2009
Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна

ЗМІСТ

Вступ.....	4
1. Розпад пересичених твердих розчинів.....	5
1.1. Термодинаміка процесів виділення із твердого розчину.....	6
1.2. Спінодальний розпад.....	7
1.3. Розпад твердих розчинів за механізмом утворення та зростання зародків.....	9
1.4. Структурні зміни при старінні.....	9
2. Лабораторна робота №1: СТАРІННЯ СПЛАВІВ.....	15
2.1. Мета роботи.....	15
2.2. Додаткові теоретичні відомості щодо механізму розпаду пересичених твердих розчинів.....	16
2.3. Порядок виконання роботи	20
2.4. Підготовка зразків та метод вимірювання твердості	20
2.5. Режим термообробки зразків	21
Звіт.....	23
Література.....	24

ВСТУП

Фазовий склад, структурно-чутливі властивості та структурні характеристики кристалічних матеріалів дуже чутливі до дії різних зовнішніх факторів. На практиці найбільш поширеним способом управління властивостями металів і сплавів, в першу чергу механічними, є термічна обробка.

Одним із розповсюджених та важливих видів термообробки, де головним процесом є формування нерівноважної структури та фазового складу завдяки прискореному охолодженню, є *гартування*, яке характеризується температурою нагріву, часом витримки та великою швидкістю охолодження для утворення метастабільної структури та придушення дифузійних фазових перетворень. Існують три принципово різні види гартування: гартування без поліморфного перетворення, гартування з поліморфним перетворенням та гартування з плавленням поверхні.

У даній лабораторній роботі, присвяченій вивченню старіння сплавів, застосовується гартування без поліморфного перетворення – це термічна обробка, в результаті чого загартований сплав представляє собою пересичений твердий розчин і перебуває в метастабільному стані, що характеризується підвищеною енергією Гіббса.

З точки зору термодинаміки загартований сплав прагне знизити енергію Гіббса, в результаті чого твердий розчин розпадається. Для переходу загартованого сплаву з метастабільного фазового стану в рівноважний за кімнатної температури потрібен тривалий час (природне старіння), або підвищені температури до температур існування однорідного твердого розчину – піддають штучному старінню або відпуску. Одним із найбільш важливих механізмів розпаду термодинамічно нестійкого твердого розчину є спінодальний розпад.

Вивченню розпаду пересиченого твердого розчину, що утворюється внаслідок гартування без поліморфного перетворення, за спінодальним механізмом присвячена дана лабораторна робота.

РОЗДІЛ 1.

РОЗПАД ПЕРЕСИЧЕНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

Старіння – це термічна обробка, за якої у сплаві, підданому гартуванню без поліморфного перетворення, основним процесом переходу до рівноважного стану є розпад пересиченого твердого розчину. Низькотемпературне нагрівання загартованих пересичених твердих розчинів з метою зміни фазового стану, структури та властивостей у процесі наближення до рівноважного стану є одним з видів термічної обробки.

Стан пересиченого твердого розчину найчастіше утворюється шляхом швидкого охолодження (гартуванням) від температур, за яких термодинамічно стійким є однофазний стан. Так, сплав концентрації c при температурі T_1 (рисунок 1) – це однорідний α -твердий розчин. У результаті різкого охолодження до температури T_2 він зберігає той же фазовий стан, але стає пересиченим – здійснюється так зване гартування без поліморфного перетворення.

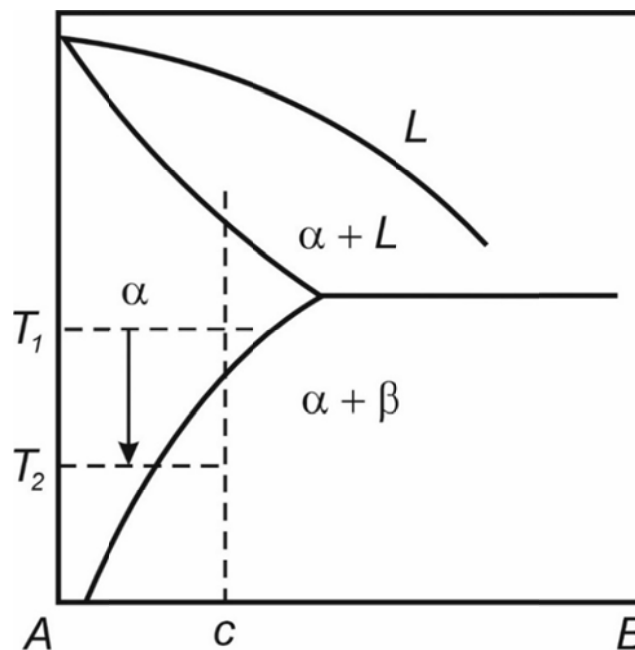


Рис. 1. Схема, що пояснює гартування без поліморфного перетворення

Після гартування твердий розчин має підвищену вільну енергію Гіббса і повинен розпадатися на суміш рівноважних фаз. Однак при низьких температурах такий метастабільний стан може зберігатися дуже довго, що, зокрема, має велике практичне значення у зв'язку з тим, що в основі багатьох методів термообробки сплавів лежить утворення метастабільних фаз.

1.1. Термодинаміка процесів виділення із твердого розчину

Розпад пересичених твердих розчинів з термодинамічної точки зору є фазовим переходом першого роду. Загалом, при цьому з пересиченого твердого розчину виділяється фаза, яка від матриці відрізняється як за структурою, так і за хімічним складом.

Розглянемо спочатку найбільш простий випадок, коли фаза, що виділяється, відрізняється від матриці тільки складом. На рисунку 2. показана діаграма стану для бінарної системи з безперервною низкою твердих розчинів (а) та концентраційна залежність вільної енергії $G(c)$ сплавів такої системи при трьох температурах (б).

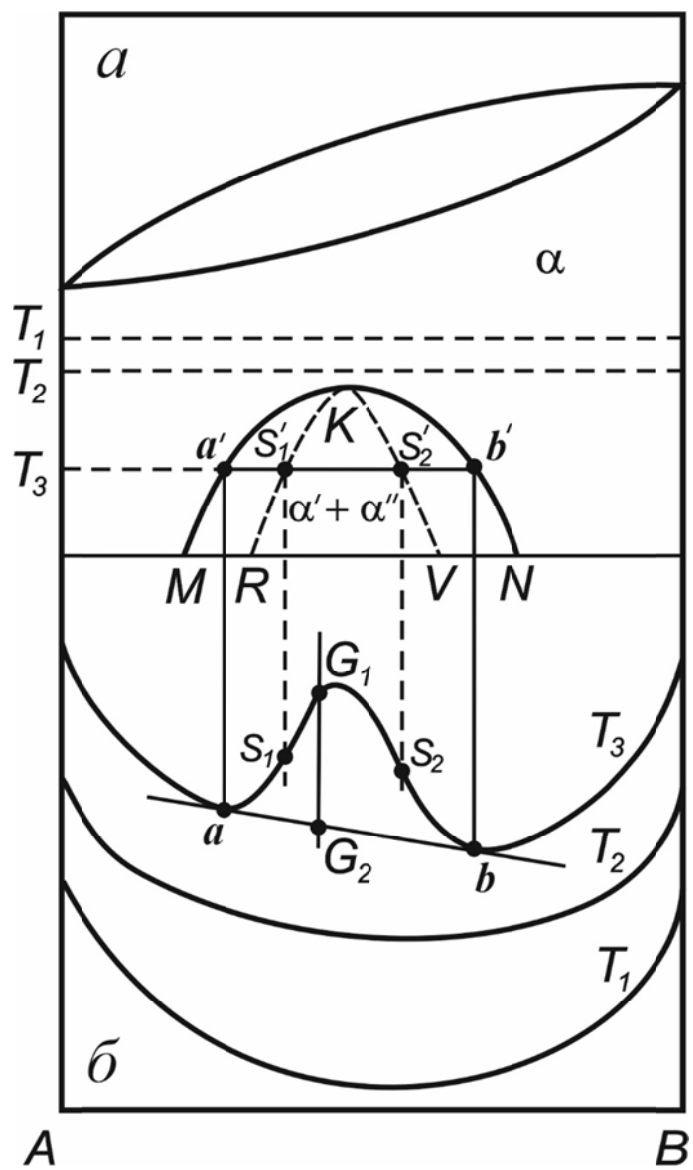


Рис. 2. Діаграма стану з кривою розширення MKN та спинодаллю RKV (а) та криві залежності енергії Гіббса від складу при трьох температурах (б)

При високих температурах, вище критичної точки (K) $\partial^2 G / \partial c^2 \geq 0$ в усьому інтервалі концентрацій, існує безперервна низка твердих розчинів - α -фаза. При зниженні температури залежність $G(c)$ трансформується у W -подібну криву, та стає енергетично вигідним розпад твердого розчину на суміш фаз α' та α'' , які відрізняються від α - фази за складом, але зберігають її ґратку (ізоморфний або ізоструктурний розпад). Температурно-концентраційний інтервал, де відбувається таке розшарування твердого розчину, визначається на діаграмі стану куполом розпаду (лінія MKN , рис. 2 а). Лінія MKN , часто звана кривою розшарування (за аналогією з відповідною кривою для рідких розчинів), є межею розчинності у твердому стані.

Якщо будь-яким шляхом при температурі T_3 отримано нестійкий твердий розчин, він повинен розпадатися на суміш двох твердих розчинів, що мають меншу енергію Гіббса. Цей розпад може йти двома принципово різними шляхами.

1.2. Спінодальний розпад

Одним з найважливіших видів розпаду термодинамічно нестійкого твердого розчину як з точки зору теоретичного вивчення, так і для практичного використання є **спінодальний розпад**. З розвитком сучасних методів отримання нанокристалічних матеріалів спінодальний розпад набуває особливої значущості. Наприклад, об'ємні наноструктуровані матеріали, одержувані методом плавлення, є пересиченими твердими розчинами, які при термічних впливах також розпадаються по спінодальному механізму.

Розглянемо ізотермічний розпад термодинамічно нестійкого твердого розчину з енергією Гіббса G_1 у сплаві складу C_0 (рис. 3). Кінцевий рівноважний стан з енергією Гіббса $G_2 < G_1$ не може відразу виникнути, оскільки малоймовірно, щоб в результаті флуктуації в твердому розчині складу C_0 було багато областей рівноважних складів C_a і C_b , далеких від C_0 . Більш ймовірно, що спочатку в результаті флуктуації виникнуть області зі складами, наприклад, C_p і C_q , близькими до вихідного складу C_0 . При цьому енергія Гіббса зменшиться до величини $G_3 < G_1$. У сплаві будь-яке скільки завгодно мале розшарування за складом нестійкого твердого розчину буде призводити до зменшення енергії Гіббса і, отже, **для початку розпаду не потрібно утворення критичних зародків**. Тому такий **розпад, що називається спінодальним, відразу охоплює весь об'єм вихідної фази**. Збільшення концентраційного розшарування має призводити до безперервного зниження енергії Гіббса (див. серію прямих на рис. 3) до тих пір, поки не встановиться рівноважна різниця концентрацій $C_a - C_b$. Спінодальний розпад при даній температурі може йти у всіх сплавах, склад яких знаходиться в ділянці кривої енергії Гіббса, зверненого

увігнутістю вниз, тобто там, де $(\partial^2 G / \partial C^2) < 0$. Ця ділянка обмежена точками перегину S_1 і S_2 , в яких $(\partial^2 G / \partial C^2) = 0$ (див. рис. 2 б). Такі **точки називають спінодальними**.

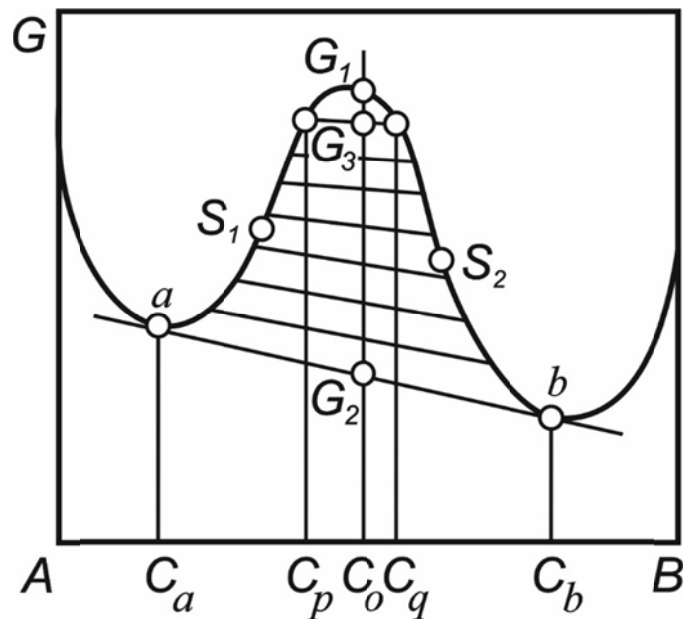


Рис. 3. Схема до пояснення спінодального розпаду в сплаві C_0 в системі з безперервним рядом твердих розчинів

При підвищенні температури спінодальні точки S_1 та S_2 на ізотермічних кривих енергії Гіббса поступово зближуються і, коли температура досягає критичної (K на рис. 2 а), перегини зникають – крива енергії Гіббса у всіх ділянках звернена опуклістю донизу. Якщо на діаграмі стану за різних температур відзначити склади, що відповідають спінодальним точкам (наприклад, S_1 та S_2 на рис. 2 а), то отримаємо криву RKV , яка називається **спінодаллю**. Твердий розчин, переохолоджений до температури нижче спінодалі, може зазнавати спінодального розпаду.

У розглянутій схемі **на будь-яких стадіях спінодального розпаду енергетичний бар'єр відсутній, тобто нема необхідності в енергії активації, інкубаційний період відсутній**.

1.3. Розпад твердих розчинів за механізмом утворення та зростання зародків

Для старіючих сплавів існує ще один механізм розпада твердого розчину в метастабільному стані, який принципово відрізняється від спінодального розпаду, а саме: **через утворення зародків нової фази та їх подальший ріст. Важливо, що для початку процесу зародкоутворення, необхідно подолати енергетичний бар'єр**.

У системах з розшаруванням у твердому стані він протікає в ділянці між кривою розшарування *MKN* та спінодаллю *RKV* (рис. 2). Термодинамічний аналіз ізотермічного розпаду твердого розчину, склад якого не лежить у спінодальній області, що протікає за механізмом утворення та зростання зародків, докладно розглядається в [1].

Звичайний розпад відбувається в будь-яких системах зі змінною розчинністю компонентів у твердому стані, у той час як спінодальний розпад більш ймовірно зустріти в системах з розшаруванням, де ґратка нової фази така сама, як і у вихідної фази.

1.4. Структурні зміни при старінні

Під час старіння сплавів відбувається розпад пересиченого твердого розчину, який утворюється в результаті загартування сплаву. Цей процес протікає поетапно, в результаті чого відбуваються основні структурні зміни в зразках. Оскільки розпад пересиченого твердого розчину є дифузійним процесом, то ступінь розпаду та структурні характеристики на різних етапах старіння (форма та тип виділень, їх дисперсність, тощо) залежать від температури, складу сплаву та тривалості старіння. Крім того, на структуру зістареного сплаву впливають домішки, температура нагріву та швидкість охолодження при загартуванні, пластична деформація після загартування (перед старінням), тривалість вилежування загартованого сплаву при кімнатній температурі перед штучним старінням та інші фактори.

Залежність структури зістареного сплаву від великої кількості факторів і багатостадійність процесу розпаду пересиченого твердого розчину в поєднанні з високою дисперсністю виділень, особливо на початкових етапах розпаду, дуже ускладнюють вивчення структурних змін при старінні. Структурні перетворення, що відбуваються при старінні, не можна спостерігати в оптичному мікроскопі (через малу роздільну здатність приладу); їх визначають методами електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу. Крім того, корисні дані отримують, вивчаючи зміну різних фізичних властивостей при старінні. Отримані дані дозволяють робити припущення, а в окремих випадках і висновки, щодо характеру та послідовності структурних змін, перш за все на ранніх стадіях розпаду, коли можливості прямих структурних методів обмежені.

Структурні зміни та зміни фазового складу при спінодальному перетворенні відбуваються так. На початковій стадії виникають мікроскопічні ділянки - кластери, які збагачені атомами одного з компонентів сплаву й оточені зонами збідненого складу. Виникає дрібнодисперсна суміш

фаз, ґратки яких когерентно переходять одна в одну, і міжфазні межі не мають чітких обрисів. Процес утворення кластерів швидко розповсюджується у вигляді концентраційної хвилі по всьому об'єму твердого розчину. На однаковій, у середньому, відстані одна від одної послідовно виникають усе нові та нові збіднені та збагачені складів, тобто формується періодична структура з періодом, що дорівнює довжині концентраційної хвилі X і зазвичай становить декілька десятків нанометрів. Таку структуру називають модульованою, вона спостерігається електронікроскопічними або рентгеноґрафічними методами.

Схему еволюції розподілу концентрації в процесі спінодального розпаду та утворення модульованої структури показано на рис. 4. Стрілками означені напрями дифузійних потоків.

Залежно від структури межі розділу між виділенням і матрицею розрізняють три типи виділень: **повністю когерентні, частково когерентні та некогерентні**. У повністю когерентного виділення вся поверхня розділу з матрицею когерентна і ґратка матриці навколо виділення пружно спотворена (рис. 5 а). У частково когерентного виділення хоча б одна з меж з матрицею когерентна, інші можуть бути напівкогерентними (рис. 5 б) або навіть некогерентними. Некогерентне виділення не має жодної когерентної межі з матрицею (рис. 5 в).

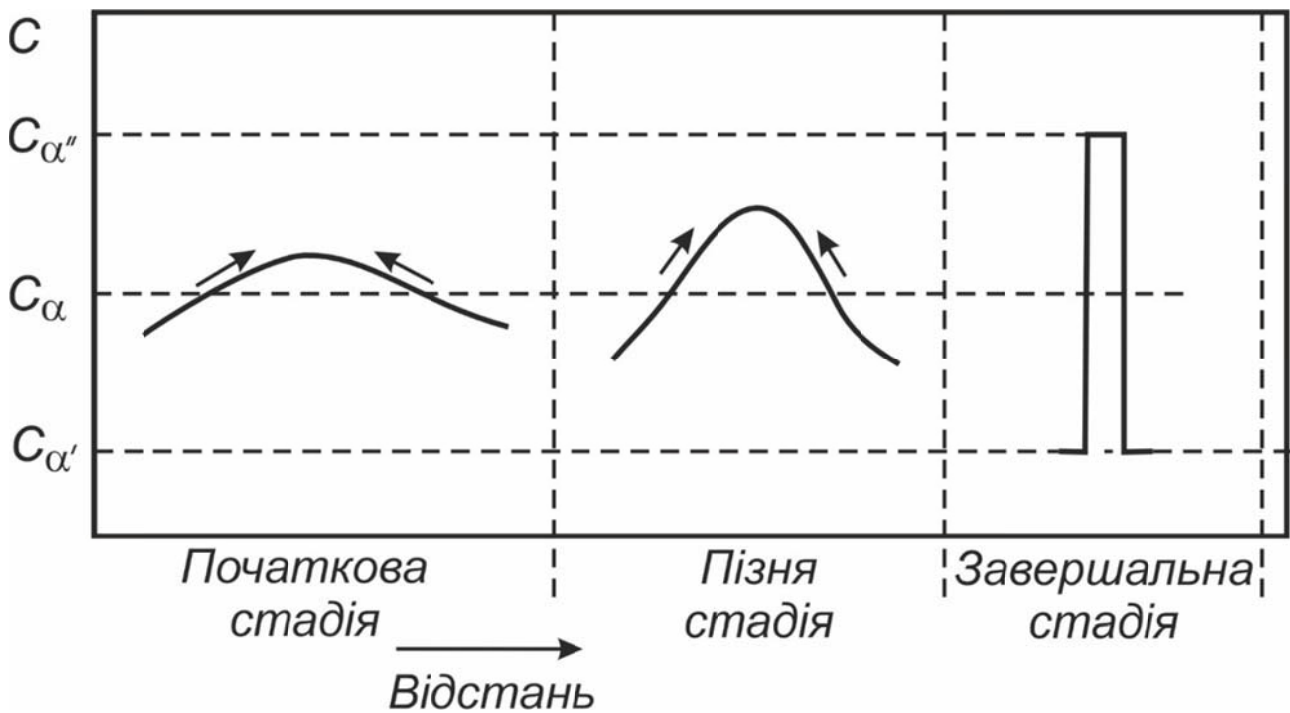


Рис. 4. Схema еволюції розподілу концентрації на різних стадіях спінодального розпаду пересиченого твердого розчину

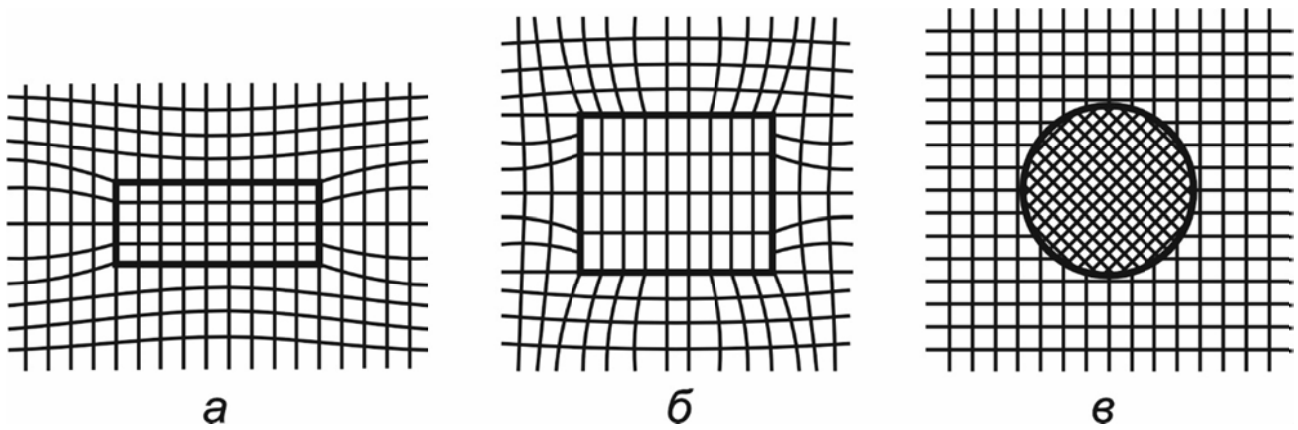


Рис. 5. Схема будови матриці з повністю когерентними (а), частково когерентними (б) та некогерентними (в) виділеннями

У сплавах, що старіють, виділення з твердого розчину зустрічаються в наступних основних формах: тонкопластинчатої (зазвичай дископодібної), рівноважної (зазвичай сферичної або кубічної) і голчастої. Форма виділень визначається двома конкуруючими факторами: поверхневою (міжфазною) енергією та енергією пружної деформації, що прагнуть до мінімуму.

Розглянемо зонну стадію розпаду твердого розчину на прикладі дисперсійно твердіючих алюмінієвих сплавів.

У багатьох випадках процесу виділення метастабільних та стабільних фаз передують зонна стадія перетворення. У пересиченому твердому розчині утворюються скупчення атомів легуючих елементів, відомі як кластери, які можна виявити за допомогою структурних методів. Ці скупчення називають ***зонами Гінґе-Престона (ГП)***. Вони не є новою фазою, а являють собою області вихідного твердого розчину, які збагачені розчиненим елементом, при цьому вони зберігають ту ж кристалічну ґратку, що й матричний розчин, але через відмінність в атомних діаметрах металу-основи і легуючого елемента скупчення легуючого елемента викликає місцеву зміну міжплощинних відстаней.

Як приклад, на рис. 6 зображено модель будови зони ГП в алюмінієво-мідному сплаві (Cu-Al). Атоми міді займають одну з площин $\{100\}$, а з обох боків від неї паралельні площини складаються лише з атомів алюмінію. Оскільки атомний діаметр у міді менший, ніж у алюмінію, то площини, заповнені атомами алюмінію, зміщені у бік площини, що складається з атомів міді. Зміщення атомних шарів із нормальних положень при віддаленні від центру зони ЗП зменшується. Зони ГП є найменш стійкими із метастабільних фаз.

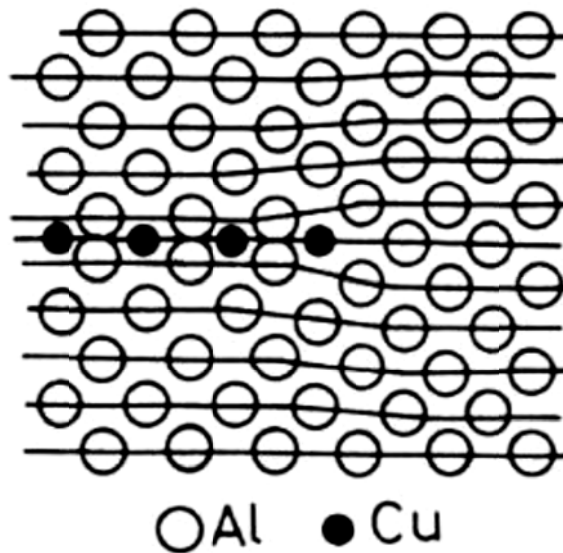


Рис. 6. Схема зони Гін'є-Престона (за Герольдом): білі кружки – атоми алюмінію; чорні – атоми міді

При підвищенні температури (або збільшення тривалості витримки при даній температурі) на базі зон ГП (або самостійно після розчинення зон) утворюються зародки θ -фази (CuAl_2) і відбувається їхнє зростання.

Нерідко при розпаді твердого розчину замість стабільної θ -фази утворюються метастабільні θ'' -фаза, а потім θ' -фаза, які за структурою або за складом є проміжними між α - і θ -фазами. Далі метастабільна θ' -фаза перетворюється на стабільну θ -фазу.

Гратка стабільної θ -фази (CuAl_2) тетрагональна ($a = 0.607$ нм, $c = 0.487$ нм), виділення θ -фази повністю некогерентні; гратка проміжної θ'' -фази тетрагональна (CuAl_2), у її структурі частина площин зайнята лише атомами Al, а частина – тільки атомами Cu, виділення θ'' -фази повністю когерентні; гратка проміжної θ' -фази тетрагональна ($a = 0.404$ нм, $c = 0.580$ нм), склад відповідає сполуці CuAl_2 , виділення θ' -фази частково когерентні.

Отже, розпад пересиченого α -твердого розчину відбувається поступово через метастабільні фази при малих структурних (концентраційних) відмінностях між окремими стадіями перетворення.

Зони Гін'є-Престона є найменш стабільними серед усіх метастабільних фаз. Процес розпаду пересиченого твердого розчину в сплаві Al-Cu можна записати наступним чином:

α -твердий розчин \rightarrow зони ГП \rightarrow θ'' -фаза \rightarrow θ' -фаза \rightarrow θ -фаза (CuAl_2).

Цей запис відображає лише температурну (за постійної витримки) або тимчасову (за постійної температури) послідовність появи виділень різного типу.

На рис. 7 показані лінії сольвусу (криві, які показують зміну розчинності компонента B (Cu) в компоненті A (Al) при зниженні температури) зон ГП та проміжних фаз у системі Al - Cu.

Існує загальне правило: що менше ступінь пересиченості твердого розчину по відношенню до стабільної фази, то менша кількість проміжних перетворень.

Зони ГП або дисперсні частинки надлишкових фаз підвищують міцність та твердість сплаву. Зміцнення при старінні пояснюється гальмуванням дислокацій зонами ГП або частинками виділень, які утворилися при розпаді пересиченого твердого розчину. Розпад пересиченого твердого розчину, отриманого шляхом загартування, пов'язаний зі зміцненням сплаву, називають *дисперсійним твердінням* або *дисперсійним старінням*. У загальному випадку слід вказати три головні причини зміцнення:

- гальмування дислокацій полем пружних напружень у матриці навколо виділень;

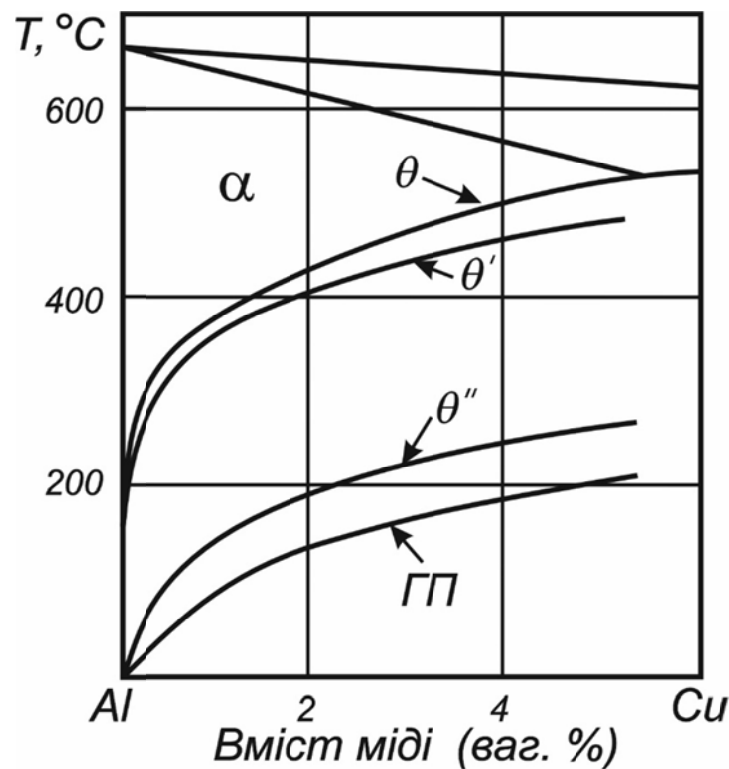


Рис. 7. Лінії сольвусу зон ГП, θ'' -, θ' - та θ -фаз у сплавах системи Al - Cu

- зміцнення при перерізанні виділень дислокаціями;
- зміцнення при обгинанні частинок дислокаціями.

Виділення всередині зерен твердого розчину високодисперсних рівномірно розподілених частинок зміцнювальних фаз, наприклад, у процесі загартування та старіння, сильно підвищує границю міцності σ_v (*дисперсійне зміцнення*). При утворенні зон ГП дислокації проходять через них (перерізають), що потребує підвищеного напруження. Зони ГП мають модуль зсуву більший, ніж у вихідного твердого розчину. Чим міцніші зони ГП і більший їхній модуль пружності, тим важче вони перерізаються дислокаціями.

Навколо зон ГП створюється зона значних пружних напружень, яка також гальмує рух дислокацій, а отже, сприяє зміцненню при старінні.

Той чи інший механізм зміцнення діє залежно від типу виділень, їх будови, розміру, характеру розподілу об'ємом матеріалу, ступеня невідповідності ґраток матриці і виділень, температури тощо. Значне збільшення межі плинності досягається при спінодальному розпаді, на ранніх стадіях якого утворюється високодисперсна структура з малими відстанями між виділеннями.

2. Лабораторна робота №1

СТАРІННЯ СПЛАВІВ

Перед виконанням лабораторної роботи пропонується студентам ознайомитися з теоретичним матеріалом за тематикою роботи, який представлено в розділі 1.

2.1. Мета роботи:

- вивчити механізми старіння сплавів без поліморфних перетворень;
- вивчити вплив температури старіння (при постійній витримці) на зміну величини твердості сплавів;
- вивчити вплив тривалості штучного старіння на зміну величини твердості сплавів;
- встановити оптимальні умови (час і температуру відпустки), щоб одержати максимальних значень величин твердості для зразків досліджуваного сплаву та зробити висновки відносно завершення процесу старіння сплавів;
- вивчити структурні зміни при старінні.

Для досягнення мети, яка сформульована вище, необхідно виконати наступні завдання:

- 1) обрати зразки сплаву системи $Al - Cu$ з певною концентрацією компонентів для дослідження;
- 2) навчитися визначати твердість зразків за допомогою твердоміра Брінелля;
- 3) провести експеримент по вивченню розпаду пересичених твердих розчинів в обраних зразках за різних температурно-часових режимів:

- за умов природного старіння;
 - за різних умов штучного старіння:
- 4) ознайомитися з різними можливостями визначення структури зразків.

2.2. Додаткові теоретичні відомості щодо механізму розпаду пересичених твердих розчинів

У процесі гартування зразок швидко охолоджується з високої температури, де його рівноважним станом є твердий однофазний розчин, до низької температури, де цей твердий розчин є пересиченим та метастабільним. **Старіння** – це процес термічної обробки, при якому у загартованому сплаві без поліморфного перетворення відбувається розпад пересиченого твердого розчину.

Старіння поділяють **на природне**, що відбувається при кімнатній температурі, і **штучне**, що вимагає нагрівання до певної температури. Початковий стан матеріалу, в якому відбувається процес старіння, термодинамічно нерівноважний. Старіння пов'язане з поступовим переходом структури до рівноважного стану, що відбувається за умов достатньої дифузійної рухливості атомів, і супроводжується змінами різних властивостей матеріалу, а саме: фізичних, механічних, хімічних.

Механізм розпаду пересиченого твердого розчину полягає у наступному. На першій стадії всередині такого розчину відбувається спрямована дифузія атомів надлишкового компонента і скупчення їх у певних ділянках кристалічної решітки, що зумовлює виникнення у сплаві концентраційних неоднорідностей (зон ГП). На другій стадії в цих ділянках формуються дуже малі області проміжної фази з новою кристалічною ґраткою, сполученою (когерентною) з кристалічними ґратками основного металу та надлишкового компонента. На третій стадії відбуваються відокремлення однієї ґратки від іншої та утворення дисперсних частинок нової фази. На четвертій стадії відбуваються коагуляція дисперсних частинок та перехід метастабільної модифікації нової фази у стабільну модифікацію.

Старіння сплавів, яке обумовлене процесами розпаду пересиченого твердого розчину, має значний вплив на фізичні властивості матеріалу. Для досягнення важливих структурно-чутливих характеристик, таких як механічні, електричні, магнітні та інші, багато сплавів підлягають старінню як спеціальній термообробці. Старіння часто використовують для отримання високих міцнісних властивостей у сплавах на основі алюмінію, міді, нікелю тощо.

Вперше зміна механічних властивостей у результаті старіння сплаву $Al + 4\% \text{ мас. } Cu + 0.5\% \text{ Mg}$ спостерігав А. Вільм (1906 г.). Він виявив, що після витримки загартованого сплаву при кімнатній температурі приблизно протягом року його механічні характеристики, такі як твердість, міцність, границя плинності, суттєво збільшуються, а пластичність зменшується.

Відомо, що для проведення зміцнювальної термообробки (загартування та відпустки) необхідно, щоб зі зміною температури змінювалася розчинність хоча б якоїсь однієї складової сплаву в основному твердому розчині.

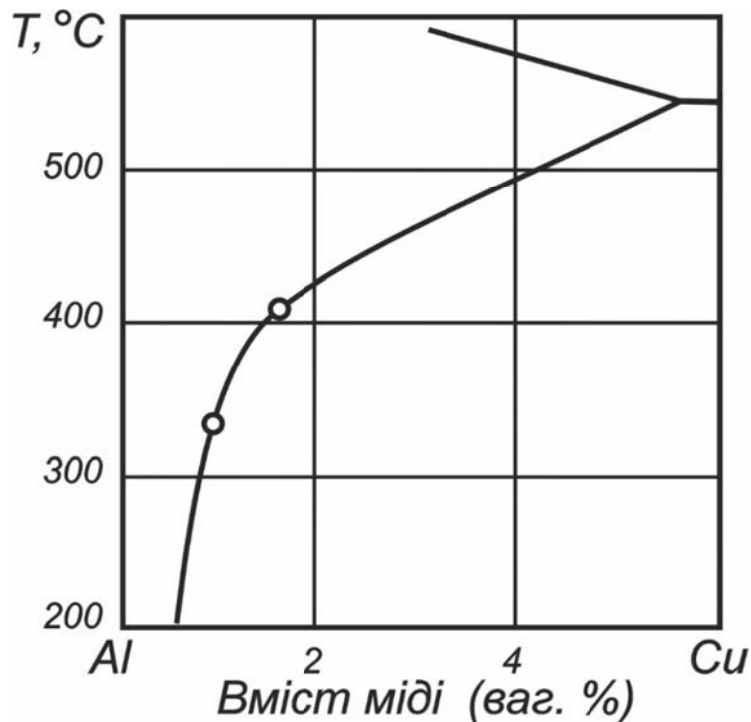


Рис. 8. Границя області твердого розчину міді в алюмінії

Так, у системі $Al - Cu$ алюміній може розчиняти у твердому стані за підвищених температур до 5.6 % міді. Розчинність Cu в Al зменшується зі зниженням температури від 5.6 % (за масою) при 547 °С до (0.05–0.6) % (за масою) при 20 °С (дані про величину розчинності Cu в Al при 20 °С, отримані різними дослідниками, різні), що дозволяє піддавати сплави $Al - Cu$ зміцнювальній термічній обробці. Ділянку діаграми стану системи $Al - Cu$ у рівноважному стані наведено на рис. 8.

Механічні властивості сплавів $Al - Cu$ значною мірою залежать від вмісту Cu і від того структурного стану, який може бути досягнутий у цих сплавах. У сплавів $Al - Cu$ твердість і міцність плавно ростуть зі збільшенням вмісту міді і зі зростанням кількості θ -фази ($CuAl_2$). Після загартування від температур, що забезпечують гранично високе насичення α -твердого розчину, в сплавах відбувається процес старіння. За досить великого ступеня пересичення твердий розчин виявляється повністю нестабільним. Процеси, що протікають

на перших стадіях старіння (поява субмікроскопічної неоднорідності в розподілі атомів розчиненого компонента в перенасиченому твердому розчині, когерентний зв'язок двох різних ґраток, випадання дисперсних частинок), призводять до зміцнення сплаву, збільшення його твердості, підвищення опору сплаву пластичній деформації.

Розширення відбувається по всьому об'єму матеріалу. На першому етапі формується неоднорідний твердий розчин зі складом, який безперервно змінюється. Згодом в твердому розчині формуються періодично розташовані частинки з чіткими межами розділу. Цей тип розпаду називається спінодальним (див. розділ 3). Розпад твердих розчинів при відносно низьких температурах часто зупиняється на етапі формування зон Гін'є-Престона — дисперсних областей, збагачених надлишковим компонентом. Слід відмітити, що вони зберігають кристалічну структуру вихідного розчину.

До найбільш поширених алюмінієвих сплавів відносяться дюралюміні. *У структурі дюралюміні після відпалу присутні фази: α -твердий розчин (основа) та хімічні сполуки Mg_2Si , W -фаза, $(Al_xCu_yMg_zSi_w)$ або S -фаза (Al_2CuMg) , а також N -фаза, що містить залізо (Cu_2AlFe) .*

Структурою сплавів після загартування (швидке охолодження від температури $\sim 500^\circ C$) є практично однофазний α -твердий розчин (а також нерозчинна при нагріванні N -фаза), який буде пересиченим по відношенню до рівноважного стану сплаву. Такий розчин є метастабільним і при тривалому перебуванні в області нормальних температур (природне старіння) або при порівняно невисокому нагріванні (штучне старіння) змінює свій стан, наближаючись до рівноважнішого. Це призводить до збільшення міцності та твердості, але до зниження пластичності. Розпад пересиченого твердого розчину, отриманого шляхом загартування, пов'язаний зі зміцненням сплаву, називають дисперсійним зміцненням або дисперсійним старінням. Розпад пересиченого α -твердого розчину відбувається ступінчастим чином, при малих структурних (концентраційних) відмінностях між окремими стадіями перетворення, через метастабільні фази (див. розділ 3).

За природного старіння α -твердого розчину виникають угруповання атомів легуючих елементів (міді, магнію, кремнію), причому склад цих груп на стадії, що відповідає максимальному зміцненню, є близький до складу відповідних надлишкових фаз (Mg_2Si , W , S).

При штучному старінні в ґратці твердого розчину утворюються групи атомів, склад яких і структура близькі до проміжних станів зазначених вище надлишкових фаз.

У процесі старіння в дюралюмінії послідовність утворення фаз протікає за схемою: зони Гін'є-Престона - θ (Al_2Cu) - S (Al_2CuMg).

На послідовність фазоутворення, структуру і властивості сплавів, що старіють, істотно впливають домішки, навіть дуже незначні за величиною (порядку 10^{-1} – $10^{-3}\%$).

За розвитком процесу розпаду твердого пересиченого розчину можна простежити, вивчаючи зміни відповідних фізичних властивостей. Для контролю процесу старіння у сплавах часто стежать за зміною однієї з найважливіших механічних характеристик – твердістю.

Для прикладу на рис. 9 наведено експериментальну криву залежності твердості сплаву $Al - 4\% Si$ від часу старіння при $130^\circ C$.

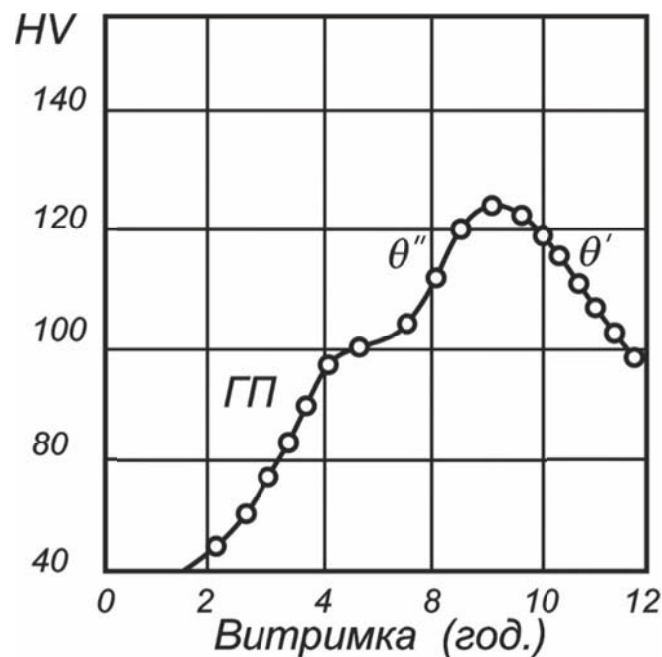


Рис. 9. Залежність твердості HV сплаву $Al - 4\% Si$ від часу старіння при $130^\circ C$.

Перегини на кривій обумовлені тим, що в міру виникнення θ'' - фази зони ГП починають розчинятися та їх внесок у зміцнення зменшується. Це саме стосується і виділень θ'' - фази: вона починає розчинятися при утворенні виділень стабільнішої θ' -фази. Загальний внесок зон ГП та виділень θ'' - і θ' - фаз залежить від того, наскільки зрушені за часом процеси утворення зон та проміжних фаз, а також від їхнього відносного вкладу в сумарне зміцнення старіючого сплаву. Температурний режим старіння промислових сплавів на основі $Al - Si$ зазвичай становить $170-180^\circ C$. Нагрів сплаву вище $200^\circ C$ супроводжується коагуляцією частинок, що виділилися, що призводить до зниження твердості. До групи дюралюмінів належить зокрема промисловий сплав Д16.

2.3. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

В даній лабораторній роботі для вивчення *процесу старіння* використовують зразки дюралюміну (сплав Д16). Його склад: $Al + (3.8 - 4.8)\%$ мас. $Cu + (1.2 - 1.8)\%$ мас. $Mg + (0.3 - 0.9)\%$ мас. Mn + у невеликих кількостях Si і Fe . *За розвитком процесу розпаду твердого пересиченого розчину стежать за зміною такої механічної характеристикою як твердість.*

2.4. Підготовка зразків та метод вимірювання твердості

Студентам пропонується приготувати 4 плоско-паралельні зразки дюралюміну (сплав Д16). Одну поверхню ретельно відшліфувати та відполірувати, забезпечивши її оптичну гладкість.

На початковому етапі виконання роботи визначити *твердість всіх вихідних зразків.*

В даній роботі *твердість* зразків визначається за *Брінелем* на універсальному приладі 2137 ТУ. Викладач проводить інструктаж щодо роботи на твердомірі. Сутність методу полягає у вдавлюванні в поверхню зразка, що досліджується, сталеві загартованої кульки діаметром D під дією навантаження P з певним часом витримки та вимірюванні діаметра відбитка d після зняття навантаження.

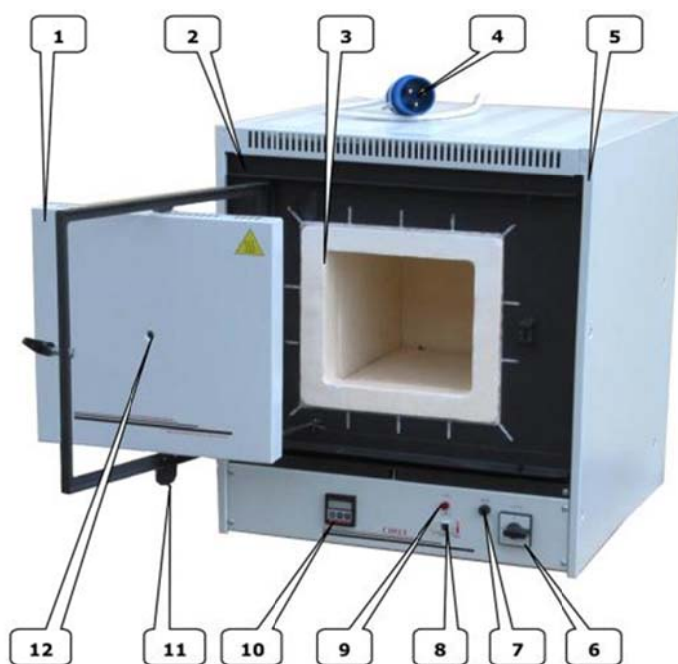
За рекомендацією викладача застосовуються визначені умови вимірювання: діаметр кульки, величина навантаження та час витримки, які залишаються незмінними для всіх зразків, які досліджуються в роботі. На поверхні зразка залишається відбиток зі сферичною поверхнею, діаметр якого вимірюють лупою, на окулярі якої нанесено шкалу з поділками, що відповідають десятим часткам міліметра. Діаметр відбитка вимірюють з точністю до 0.05 мм у двох взаємно перпендикулярних напрямках; для визначення твердості слід приймати середню з отриманих величин. Одержуване число твердості за Брінелем (НВ) за інших рівних умов визначається діаметром відбитка d . Останній тим менший, чим вища твердість випробуваного металу.

Число твердості за Брінелем (НВ) в даній роботі визначають за спеціальними таблицями, що додаються до приладу, враховуючи певний діаметр кульки, величину навантаження та діаметр відбитка.

2.5. Режим термообробки зразків

1. Провести відпал всіх зразків при температурі 500 – 530 °С протягом двох годин і загартувати у воді.

Відпал провести у муфельній печі, загальний вигляд якої приведено на рис. 10. Регулювання температури забезпечується автоматично за допомогою реле, точність підтримання температури складає $\pm 2^{\circ}\text{C}$.



- 1 – заслінка;
- 2 – несучий каркас;
- 3 – робоча камера;
- 4 – мережевий провід з вилкою;
- 5 – кожух;
- 6 – рубильник;
- 7 – вставка плавка;
- 8 – вимикач автоматичний;
- 9 – індикатор "включено";
- 10 – регулятор температури;
- 11 – кінцевий вимикач;
- 12 – отвір для введення контрольної термопар.

Рис. 10. Загальний вигляд муфельної печі.

Визначити твердість за Брінелем для всіх зразків після їх відпалу при $500 - 530^{\circ}\text{C}$ та загартування.

Враховуючи, що в досліджуваних зразках вміст міді складає (3.8-4.8)% мас. Си, то згідно з діаграмою стану (див. рис.8) при температурі $500 - 530^{\circ}\text{C}$ всі зразки мають рівноважний однофазний стан у вигляді α -твердого розчину. Після відпалу при температурі $500 - 530^{\circ}\text{C}$ та загартування зразки знаходяться при кімнатній температурі в нерівноважному стані. І, як відмічалось вище, процес, який забезпечує перехід від нерівноважного стану (пересиченого твердого розчину) до рівноважного стану (суміші рівноважних фаз) представляє собою розпад пересиченого твердого розчину, і цей процес називається старінням сплавів.

2. Провести старіння загартованих зразків за різних температурних режимів:

- один зразок підлягає *природному старінню* (витримати зразок при кімнатній температурі протягом дня, одного та двох тижнів); контролювати величину твердості після кожного вказаного часу;
- один зразок – *штучному старінню* при температурі 130°C ;
- один зразок – *штучному старінню* при температурі 180°C ;
- один зразок – *штучному старінню* при температурі 220°C .

3. При штучному старінні відпал проводити загальною тривалістю близько трьох годин, причому, через кожні 0.5 години відпалу зразок охолоджувати та вимірювати твердість зразка. Подальший відпал зразка можна не проводити, якщо твердість його досягає величини твердості вихідного зразка.

Після кожного відпалу при штучному старінні зразок необхідно вийняти з пічі, охолодити та визначити твердість зразка.

4. Вивчити мікроструктуру зразків, що пройшли різну термообробку (за допомогою оптичного мікроскопу МІМ-8) (за вказівкою викладача).

ЗВІТ

1. Усі отримані дані занести до таблиці 1.

Таблиця 1

№ зразка	Температура відпустки, °С	Величина твердості, НВ						
		вихідного зразка	після загартування від 530 °С	Загальний час відпустки в годинах				
				0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
1	20							
2	130							
3	180							
4	220							

2. Для кожного дослідженого зразка побудувати *графік залежності твердості від тривалості відпустки: $H = f(t)$* для кожної температури відпустки.

3. Проаналізувати отримані залежності $H = f(t)$ і встановити:

- вплив температури відпустки на закономірність зміни твердості зразків при старінні;
- вплив часу відпустки за кожної температури на зміну величини твердості зразків.

4. Для зразків сплаву Д16, зістарених за різних умов, *встановити умови досягнення величини твердості вихідних зразків.*

5. Навести знімки мікроструктури вихідного зразка, після загартування і після старіння (за вказівкою викладача для одного із досліджених зразків).

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Зиман З. З. Сіренко А. Ф. Основи фізичного матеріалознавства: Навчальний посібник. – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2005. – 288 с.
2. Хільчевський В. В., Кондратюк С. Є., Степаненко В. О., Лопатько К. Г.. Матеріалознавство і технологія конструкційних матеріалів (за редакцією В. О. Степаненка): Навчальний посібник. – Київ “Либідь”, 2002. – 328 с.
3. Азнаурян І. О. Фізика та фізичні методи дослідження матеріалів: Навчальний посібник. – К.: КНУБА, 2007. – 250 с.
4. Кшнякин. В. С., Опанасюк А. С., Дядюра К. О. Основи фізичного матеріалознавства: Навчальний посібник. – Суми: Сумський державний університет, 2015. – 466 с.
5. Бялік О. М., Черненко В. С., Писаренко В. М., Москаленко Ю. Н. Металознавство. – К.: Політехніка, 2002. – 383 с.