

МИНИСТЕРСТВО
ВЫСШЕГО
И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ
РСФСР



Кировский Политехнический
ИНСТИТУТ

Родников С.Н., Лихачев В.А.,
Шишкина С.В., Кондратов В.М.

ВОПРОСЫ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ И КОРРОЗИИ

Учебное пособие

Горький 1989

УДК 669.01 (075)

Родников С.Н., Лихачев В. А., Шишкина С.В., Кондратов В. М., Вопросы металловедения в гальванотехнике и коррозии: Учебное пособие. - Горький: изд. ГГУ, 1989. - 104 с.

Учебное пособие предназначено для студентов специальности “Технология электрохимических производств”. В нем приведены основные сведения по металловедению и отражена взаимосвязь состава металлов с их коррозионными свойствами и особенностями гальванической обработки.

Работа подготовлена на кафедре "Технология электрохимических производств" Кировского политехнического института.

Рецензенты: кафедра технологии электрохимических производств Ленинградского технологического института им. Ленсовета: Сковыш Т.Н. - начальник ЦЗЛ завода «Сельмаш», г.Киров

СОДЕРЖАНИЕ

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ МЕТАЛЛОВ	4
1.1. Кристаллическое строение металлов	4
1.2. Дефекты строения твердых тел	9
2. СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ И ИХ СВОЙСТВА	12
2.1. Фазовый состав металлических сплавов	12
2.2. Диаграммы состояния сплавов	14
2.3. Диаграмма состояния железо-углерод	19
2.4. Основные механические свойства металлов	24
2.4.1. Испытания на растяжение	24
2.4.2. Определение твердости металлов	28
3. ТЕРМИЧЕСКАЯ И ХИМИКО – ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ	32
3.1. Термическая обработка металлов	32
3.1.1. Термическая обработка стали	32
3.1.2. Термическая обработка алюминиевых сплавов	36
3.1.3. Термическая обработка меди и медных сплавов	38
3.2. Химико-термическая обработка стали	38
4. ОСНОВНЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	41
4.1. Виды сталей и их коррозионные свойства	41
4.1.1. Классификация сталей	41
4.1.2. Конструкционные стали	42
4.1.3. Инструментальные стали	45
4.1.4. Стали особого назначения	47
4.2. Чугуны	50
4.3. Алюминий, и сплавы на его основе	53
4.4. Медь и сплавы на ее основе	56
5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ - РАСТВОР	61
5.1. Электrokристаллизация. Влияние различных факторов	62
5.2. Структура электроосажденного металла. Влияние различных факторов	66
5.3. Влияние свойств покрываемой поверхности	69
5.4. Особенности электрокристаллизации сплавов	71
5.5. Анодное растворение металлов и коррозия	73
5.6. Влияние деформации металла и термической обработки на скорость анодного процесса	74
5.7. Влияние структуры поверхностного слоя на скорость анодного процесса	75
ЛИТЕРАТУРА	76

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ МЕТАЛЛОВ

1.1. Кристаллическое строение металлов

Отличительной особенностью металлов как химических элементов является строение внешних электронных оболочек - слабая связь валентных электронов с ядром.

Классифицируя металлы по характеру заполнения электронных оболочек, их подразделяют на непереходные и переходные. К первым относятся металлы, располагающиеся в главных группах периодической системы элементов, например *Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al*, щелочные и щелочно-земельные металлы. Их атомы характеризуются последовательным заполнением *s*- и *p*-оболочек с ростом заряда ядра. Ко вторым относятся металлы побочных подгрупп, у атомов которых с ростом заряда ядра заполняются *d*- и *f*-оболочки, например *Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pt, Pd* и др.

В свою очередь, внутри металлов побочных подгрупп выделяются: 33 металла, атом которых достраивают *d*-оболочки, и 28 металлов (14 лантаноидов и 14 актиноидов), атомы которых достраивают *f*-оболочки.

Следует отметить, что причисление элементов к классу металлов, является в значительной степени условным. Типичные металлы - элементы с одним валентным электроном. С увеличением числа валентных электронов металлические свойства ослабевают. Так металлы, имеющие три (алюминий), четыре (олово) и пять (висмут) валентных электронов, в некоторых случаях могут принимать, а в других отдавать электроны, т.е. обладают амфотерными свойствами.

Как присоединение, так и потеря электронов атомом сопровождается энергетическим эффектом. Энергия, которая выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому, называется энергией сродства к электрону ($E_{\text{ср}}$). Энергия, которую необходимо затратить для отрыва электрона от атома, называется энергией ионизации ($E_{\text{и}}$).

Электроотрицательность (ЭО) представляет собой сумму величин $E_{\text{ср}}$ и $E_{\text{и}}$. Чем больше значение ЭО, тем выше вероятность присоединения электронов и тем сильнее выражены у элемента неметаллические свойства.

Чем больше различие в ЭО атомов двух элементов, тем выше вероятность взаимодействия между ними с образованием химической связи.

Химическая связь имеет электрическую природу, но различается по видам (ионная, ковалентная, донорно-акцепторная, молекулярная, металлическая).

Металлическая связь характерна для атомов в металлах. При ее образовании атомы превращаются в положительно заряженные ионы, омываемые отрицательным электронным газом из “коллективизированных” электронов. Металлическая связь не имеет явно выраженной направленности, обеспечивает плотную упаковку ионов, не имеет какой-либо специфики и одинакова всех металлов. Этим можно объяснить возможность сплавления, сваривания и спаивания различных металлов. Расположение положительно заряженных ионов в металле определяется силами притяжения и отталкивания между ними. В

результате расстояние между ионами отвечает такому состоянию, когда энергия взаимодействия минимальна (равновесное состояние) (рис.1.1).

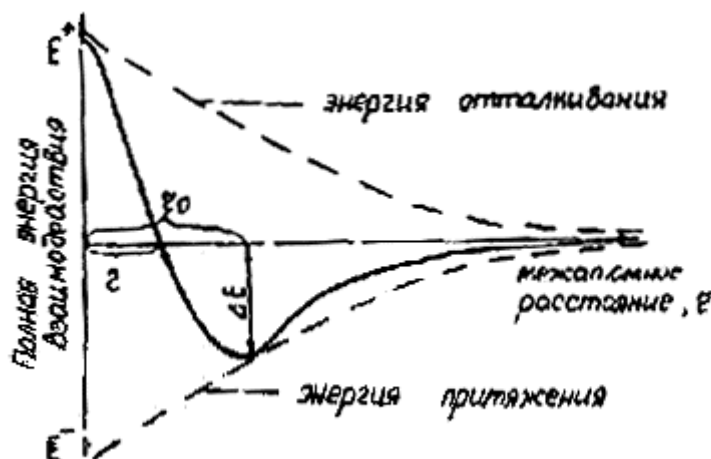


Рис 1.1. Зависимость полной энергии металла от межатомных расстояний

Изменение равновесного расстояния (сближение или удаление ионов) возможно лишь при совершении определенной работы против сил отталкивания и притяжения.

В твердом металле ионы, располагаясь определенным образом друг относительно друга, образуют пространственную или кристаллическую решетку. Наличием электронного газа объясняется хорошая электропроводность, теплопроводность, ковкость, а также химические свойства металлов.

Взаимное расположение ионов, существующее в кристалле, характеризуется атомно-кристаллической структурой. Наименьший объем кристалла, дающий представление об атомной структуре металла в любом объеме, получил название элементарной кристаллической ячейки. Кристаллическая решетка металла состоит из воображаемых линий и плоскостей, проходящих через точки расположения ионов в пространстве, называемые узлами кристаллической решетки.

Кристаллические решетки различных металлов отличаются по форме и размеру элементарных ячеек и подразделяются: 1 — кубическая объемноцентрированная, 2 - кубическая гранецентрированная, 3 - гексагональная, 4 - ромбическая, 5 - тетрагональная, 6 - другие кубические. Большинство металлов образуют решетки: кубическую объемноцентрированную (V , Cr , Fe_{α} , Nb , Ti_{α}), кубическую гранецентрированную (Cu , Fe_{γ} , Au , Ag) и гексагональную плотно упакованную (Zn , Mg) (рис.1.2).

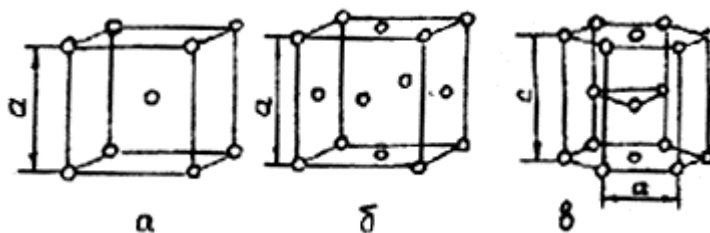


Рис.1.2. Кристаллические решетки: а - оцк, б - гцк, в - гпу

Для однозначной характеристики кристаллической решетки металла необходимо знать размер ребер элементарной ячейки (a , b , c).

Одной из важнейших характеристик кристаллической решетки является плотность упаковки, т.е. объем ячейки, занятый атомами, которые условно рассматриваются как достаточно жесткие шары. Отношение объема, занятого атомами (V_{am}) к объему элементарной ячейки ($V_{я}$) называется коэффициентом заполнения K_3 , выражаемом в долях единицы или процентах.

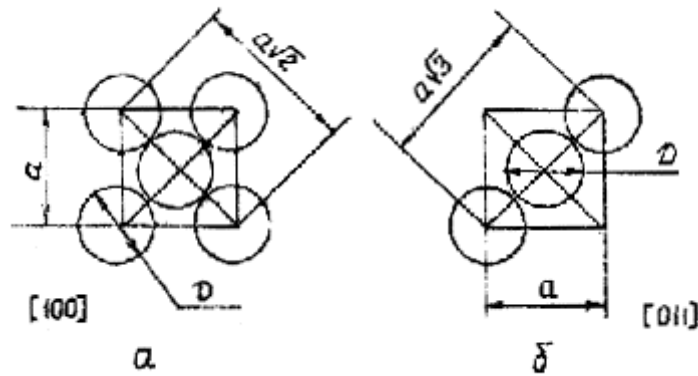


Рис.1.3. Схема, иллюстрирующая расчет коэффициента заполнения элементарных кристаллических решеток гцк (а) и оцк (б)

Из рис.1.3,а следует, что элементарной гранецентрированной кристаллической решетке с размерами $a \times a \times a$ принадлежит $1/8$ объема 8-и атомов, расположенных в узлах кристаллической решетки, и $1/2$ объема 6-и атомов, расположенных на гранях. Тогда число атомов, принадлежащих элементарной ячейке (базис), составит:

$$\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 1 + 3 = 4 \text{ атома.}$$

Тогда

$$K_3 = \frac{4V_{am}}{V_{я}} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi r_{ат}^3}{a^3} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \left(\frac{D_{ат}}{2} \right)^3}{a^3}.$$

Исходя из геометрических соображений, рис.1.3,а,

$$D_{ат} = \frac{a\sqrt{2}}{2}.$$

Тогда окончательно величина K_3 :

$$K_3 = \frac{4 \cdot 4 \pi a^3 2\sqrt{2}}{3 \cdot 64 a^3} = 0,74.$$

Аналогичными рассуждениями с использованием рис.1.3,б можно получить величину базиса, равную 2, и K_3 , равный 0,68 для элементарной кубической объемноцентрированной решетки. Для элементарной гпу ячейки указанные величины составляют соответственно 6 и 0,74. Таким образом, плотность упаковки кристаллической решетки у металлов определяется типом элементарной ячейки.

Другим параметром, характеризующим плотность упаковки, является координационное число (КЧ) - число атомов, находящихся на равном и наименьшем расстоянии от любого выбранного за базисный атом кристаллической решетки. На рис.1.4 показан принцип определения КЧ в гцк - (а) и оцк - (б) решетках.

Для идеальной гпу решетки при соотношения $c/a = 1,633$ КЧ составляет 12.

Как видно из сравнения величин КЧ, структура решетки оцк (КЧ = 8) является более рыхлой, чем гцк (КЧ = 12) и гпу (КЧ = 12) решеток.

Часть объема решетки при заполнении атомами остается свободной, что приводит к образованию в ней полостей (пустот). В зависимости от того, каким числом атомов образованы полости, их подразделяют на тетраэдрические (окруженные четырьмя атомами) и октаэдрические (окруженными шестью атомами).

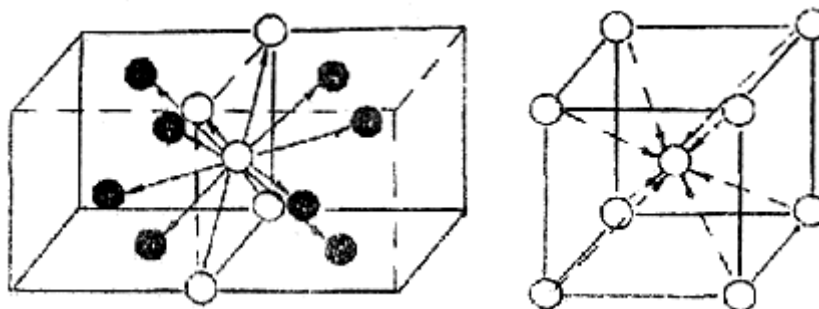


Рис.1.4. Схема, иллюстрирующая определение КЧ в гцк (а) и оцк (б) решетках

На рис.1.5 показаны поры в гранецентрированной кубической решетке (а, б) и объемноцентрированной кубической решетке (в, г). Размеры полостей зависят от радиуса образовавших их атомов.

Размеры (радиус) октаэдрических и тетраэдрических пор в гцк и оцк решетках значительно различаются и составляют:

октаэдрические поры: гцк $r = 0,41r_{am}$, оцк $r = 0,154r_{am}$;

тетраэдрические поры: гцк $r = 0,22r_{am}$, оцк $r = 0,291r_{am}$.

Таким образом, менее плотные упаковки решетки оцк имеют большее число пор, но по размеру они меньше, чем в более плотной упаковке решетки гцк.

Различием в размерах пор объясняется различная способность металлов образовывать твердые растворы, например Fe_α и Fe_γ с углеродом.

У некоторых металлов (железо, кобальт, титан, олово, цирконий и др.) под влиянием температуры атомы перестраиваются таким образом, что кристаллическая решетка одного типа переходит в кристаллическую решетку другого типа, т.е. металлы могут существовать в различных полиморфных

модификациях. Полиморфные модификации, устойчивые при более низкой температуре, принято обозначать α , при более высокой β , а затем γ , δ и т.д.

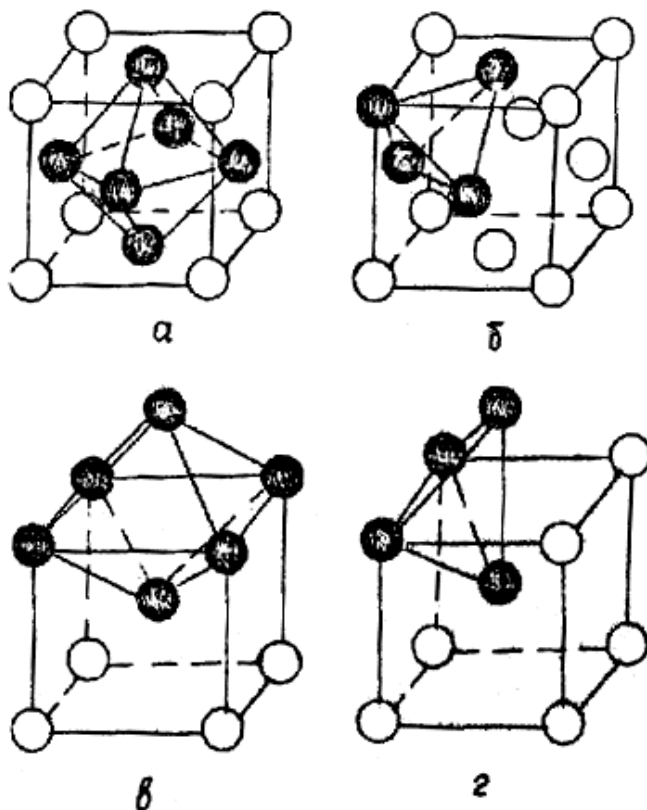
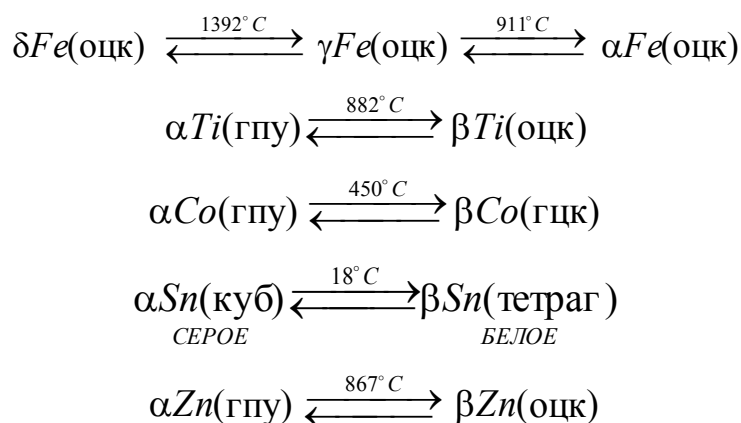


Рис 1.5 Форма октаэдрических (а, в) и тетраэдрических (б, г) пор в элементарной гцк (а, б) и оцк (в, г) решетке



Для определения положения атомных плоскостей, проходящих через узлы кристаллических пространственных решеток, пользуются индексами положений. Это три целых рациональных числа, которые являются величинами, обратными отрезкам, отсекаемым данной плоскостью на осях координат. Единицы длины этих плоскостей выбирают равными длине ребер элементарной ячейки. На рис.1.6,а показаны индексы положения кристаллографических плоскостей в кубической решетке.

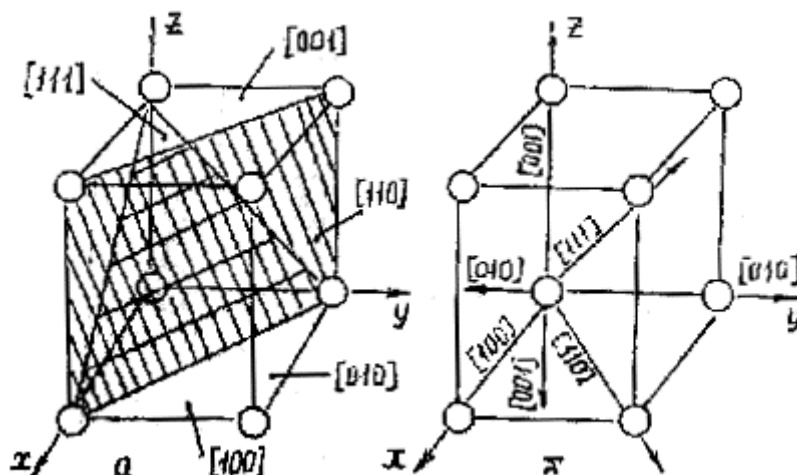


Рис.1.6. Индексы кристаллографических плоскостей (а) и направлений (б) в кубической решетке

Как видно из рисунка, каждая плоскость куба пересекает только одну ось (x , y , z) и параллельна двум другим плоскостям. При этом отрезки на осях будут равны $(1\infty\infty)$, $(\infty 1\infty)$, $(\infty\infty 1)$ и соответствующие обратные величины составляют (100) , (010) , (001) . Индексы плоскостей пишутся в круглых скобках без проставления запятых между цифрами.

В кубической решетке различают также плоскости октаэдра (111) и ромбического додекаэдра (110) . Индексы плоскостей характеризуют не одну какую-либо плоскость, а целую группу плоскостей.

Для описания направлений в кристалле выбирают прямую линию, выходящую из узла, принятого за начало отсчета. Положение линии в пространстве однозначно определяют кристаллографические индексы направления - три целых числа, значения которых выражены в осевых единицах и отложены по осям x , y , z . Одна осевая единица равняется равносному расстоянию между ближайшими атомами в кристаллической решетке. Отрицательные значения указывают чертой над цифрой. Кристаллографические индексы направления заключают в квадратные скобки. Индексы направления в кубической решетке приведены на рис.1.6,б. Из рисунка видно, что обозначения направления по оси x - $[100]$, по оси y - $[010]$, по оси z - $[001]$, пространственная диагональ - $[111]$.

1.2. Дефекты строения твердых тел

В строении кристалла всегда имеются несовершенства - дефекты, которые подразделяют на точечные, линейные и поверхностные.

Точечные дефекты малы во всех трех измерениях, их размеры не превышают размера атома. Таковыми являются вакансии - узлы решетки, в которых отсутствуют атомы (дефекты Шоттки), атомы в межузлии (дефекты Френкеля), примесные атомы их комплексы.

Линейные дефекты имеют малые размеры в двух направлениях и большую протяженность в третьем - так называемые дислокации. Краевая дислокация - это

искажение кристаллической решетки, вызванное наличием "лишней" атомной плоскости или экстраплоскости (рис.1.7).

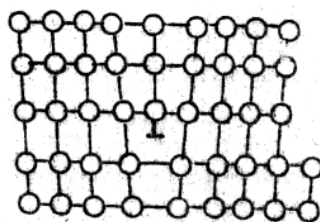


Рис.1.7. Размещение атомов в кристаллической решетке при наличии краевой дислокации

Винтовая дислокация образуется при смещении одной части кристалла относительно другой, как это иллюстрируется на рис.1.8.

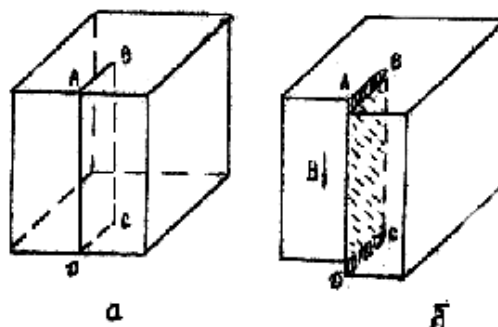


Рис.1.8. Схема, иллюстрирующая образование винтовой дислокации

Сделаем в кристалле надрез по плоскости ABCD (рис.1.8,а) и сдвинем правую (переднюю) часть кристалла вниз на один период (рис.1.8,б). Образовавшаяся при таком сдвиге ступенька на верхней грани не проходит через всю ширину кристалла, а оканчивается в точке В. Вблизи точки А сдвиг произошел на один период решетки. Величина смещения уменьшается от точки А к В до нуля. Также деформируются все плоскости, лежащие ниже точки А. Наибольшие искажения сосредоточены на оси ВС.

Область, примыкающая к этой оси, будет называться винтовой дислокацией. На рис.1.9,а показано расположение атомов в двух вертикальных плоскостях, проходящих непосредственно по обе стороны от плоскости сдвига ABCD. Заштрихована образовавшаяся при сдвиге ступенька на верхней границе кристалла.

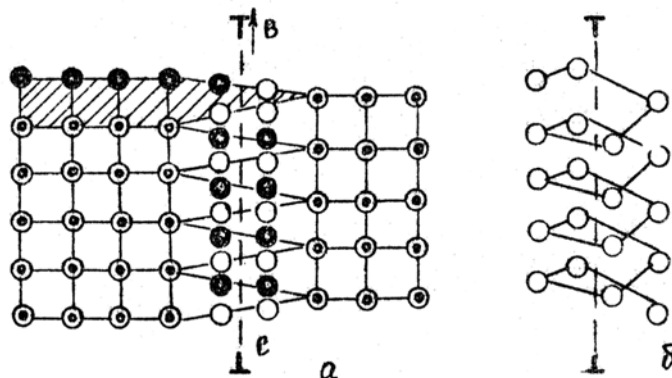


Рис.1.9. Вертикальное сечение решетки при наличии винтовой дислокации.
Атомы расположены слева (○) и справа (●) от плоскости сдвига

Реальные металлы представляют собой поликристаллические тела, состоящие из большого числа мелких (10^{-4} - 10^{-1} см), различно ориентированных один относительно другого кристаллов. В ходе кристаллизации по мере уменьшения объема жидкой фазы наблюдается столкновение растущих кристаллов, в результате чего они получают различные по форме и размеру. Кристаллы неправильной формы, в отличие от кристаллов правильной формы, называются кристаллитами.

Все кристаллы состоят из субзерен (блоков). Под субзерном понимается часть зерна, в которой сохраняется почти идеальная регулярность в построении решетки. Размеры субзерна на 3-4 порядка меньше размеров кристаллов (10^{-6} - 10^{-4} см). Схема строения зерна представлена на рис 1.10.

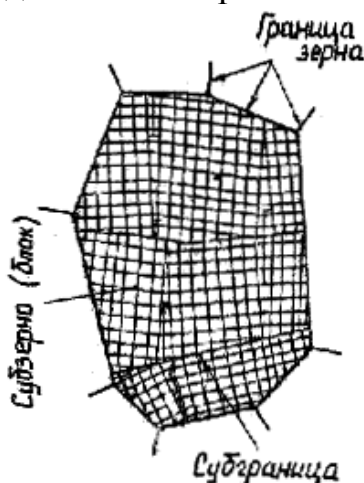


Рис.1.10. Строение зерна

Обычно зерна разориентированы друг относительно друга на величину угла от нескольких долей градуса (малоугловые границы) до нескольких десятков градусов (высокоугловые границы). Блоки (субзерна) повернуты по отношению друг к другу на углы от нескольких секунд до нескольких минут (малоугловые границы).

Границы между отдельными зернами и блоками представляют собой переходную область в несколько межатомных расстояний, в которой атомы расположены менее правильно, чем в объеме. Кроме того, технических металлах (многокомпонентных сплавах) здесь концентрируются примеси, что еще больше нарушает правильный порядок расположения атомов. Меньшее нарушение в строении наблюдается на границе субзерен (блоков).

Поверхность раздела между субзернами (блоками) в кристалле и поверхности раздела между зернами полукристаллического металла представляют собой поверхностные дефекты. Такие дефекты малы только в одном направлении.

Размер кристаллов, их форма, характер расположения друг относительно друга характеризуют микроструктуру металла (сплава). Микроструктура металла изучается с помощью специальных металлографических микроскопов на определенном образом подготовленных шлифах. В процессе исследования подсчитывается количество зерен, приходящихся на 1 мм поверхности шлифа, определяется средний диаметр зерна. Оценивается макроструктура в баллах от 1 до 9.

Протяженность границ между зернами зависит от условий кристаллизации, т.е. от соотношения скорости образования зародышей (центров кристаллизации), возникающих в единицу времени в единице объема, и скорости их роста (увеличения линейных размеров в единицу времени). Если скорость образования зародышей превышает скорость их роста, металл получается мелкозернистый, с большой протяженностью границ, а при обратном соотношении - крупнозернистым. При кристаллизации из жидкого металла соотношение скоростей образования и роста зародышей и, соответственно, протяженность поверхностных дефектов можно регулировать скоростью охлаждения.

В реальном металле протяженность границ блоков и зерен очень велика, поэтому число дислокаций в таком металле огромно.

Дефекты структуры (точечные, линейные и поверхностные) возникают как в процессе кристаллизации, так и при деформации металла. С другой стороны, процесс деформации часто сводится к перемещению дислокаций по так называемым плоскостям скольжения (плоскостям с наиболее плотной упаковкой) или плоскостям двойникования (образования в кристаллической решетке смещений, симметричных этим плоскостям). Движение дислокаций приводит к возникновению вакансий и новых дислокаций. При высоких степенях деформации количество линейных и поверхностных дефектов может увеличиваться на 3-4 порядка.

2. СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ И ИХ СВОЙСТВА

2.1. Фазовый состав металлических сплавов

Чистые металлы применяются в технике в гораздо меньшей степени, чем сплавы. Это связано с тем, что у сплавов различных металлов можно получить заранее заданные физические, химические и механические свойства. По числу металлов (компонентов), образующих сплав, он может быть двух- и многокомпонентным и образовывать одну или несколько фаз.

Фаза - физически или химически однородная часть системы, имеющая одинаковый состав и одно и то же агрегатное состояние (твердое или жидкое), фаза отделена от остальных частей поверхностью. Совокупность фаз, находящихся в равновесии, образует систему.

В сплавах, в зависимости от характера физико-химического взаимодействия компонентов, могут образовываться жидкие растворы и химические соединения.

Твердые растворы - фазы, в которых один из компонентов сохраняет свою кристаллическую решетку (растворитель), а атомы другого (других) компонента располагаются в решетке первого. Различают твердые растворы замещения и твердые растворы внедрения. На рис. 2.1 представлены схемы строения решетки твердых растворов.

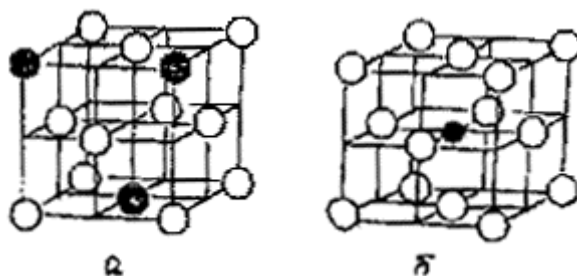


Рис.2.1. Решетка твердого раствора замещения (а) и твердого раствора внедрения (б).

○ и ● - компоненты сплава

Если в твердых растворах внедрения атомы растворенного вещества располагаются в междузлиях кристаллической решетки металла – растворителя, то при образовании твердого раствора замещения часть атомов растворителя в узлах кристаллической решетки замещается атомами растворенного компонента.

При образовании твердого раствора кристаллическая решетка растворителя всегда искажается, и периоды ее изменяются в сторону увеличения или уменьшения.

В некоторых сплавах (медь-серебро, медь-цинк, железо-никель и др.) при условии, когда соотношение компонентов в сплаве равно 1:1, 1:2, 1:3 и т.д., при кристаллизации возникают твердые растворы замещения, в которых атомы компонентов занимают не произвольные, а строго определенные положения в кристаллической решетке. Это так называемые упорядоченные твердые растворы, которые обычно описывают формулой ($CuAu_3$, Cu_3Au и др.). Упорядоченные растворы имеют решетку растворителя.

Химические соединения отличаются от твердых растворов следующим:

- 1) их кристаллическая решетка иная, чем у решетки входящих компонентов;
- 2) в соединений всегда сохраняется кратное массовое соотношение входящих компонентов (А и В), что позволяет выразить их состав формулой A_nB_m , где n и m - простые числа;
- 3) свойства входящих компонентов и свойства соединения резко отличаются. Химические соединения, в отличие от твердых растворов, обычно образуются между компонентами, имеющими большое различие в электронном строении атомов и кристаллических решеток. Соединения, образующиеся между металлами, носят общее название интерметаллидов или интерметаллических соединений, например, Mg_2Sn , Cu_3Sn , Fe_5Zn и др.

Переходные металлы (железо, марганец, хром, молибден и др.) образуют химические соединения с углеродом, азотом, бором, водородом. Поскольку это фазы переменного состава, то в формуле этих соединений обычно указывается максимальное содержание металла. Эти соединения (карбиды, нитриды, бориды, гидриды) называют фазами внедрения.

Если компоненты сплава не обладают постоянной взаимной растворимостью (свинец-сурьма, медь-висмут, цинк-олово, никель-хром и др.), образуются гетерогенные структуры, состоящие из смеси кристаллов отдельных компонентов.

В составе сплава могут находиться неметаллические включения - соединения металлов с кислородом, фосфором, серой (оксиды, фосфаты, сульфиды).

Границы раздела двух фаз могут быть трех типов в зависимости от того, как искажена решетка металла вокруг границы. У полностью когерентных фаз решетка вокруг границы искажена упруго, у частично когерентных фаз искажения решетки наблюдается только по некоторым границам.

В практических условиях охлаждения истинное равновесие достигается редко. Поэтому в подавляющем большинстве случаев сплавы находятся в метастабильном состоянии - обладают ограниченной устойчивостью.

2.2. Диаграммы состояния сплавов

Процесс перехода металла из жидкого состояния в твердое (кристаллизация) и многие связанные с ним закономерности строения образующихся сплавов описывают с помощью диаграмм состояния или диаграмм фазового равновесия.

Равновесное состояние - это состояние системы с минимальным значением свободной энергии, которое при данном давлении и температуре остается неизменным. Равновесное состояние сплавов называют также стабильным, потому что самопроизвольных изменений во времени в них не наблюдается.

На рис.2.2 приведена диаграмма равновесия для случая полной взаимной растворимости компонентов в жидком и твердом состояниях.

На диаграмме имеются три области - область жидкого раствора (ж), смесь жидкого металла с твердыми кристаллами (ж - т) и твердого металла (т). Линия, отделяющая область ж от области ж - т, называется линией ликвидус, а линия раздела областей ж - т и т - линией солидус. Линия ликвидус отвечает температурам начала затвердевания при охлаждении жидкого металла, а линия солидус - температурам окончания кристаллизации.

Если охлаждать сплав состава 1, то при достижении температуры t_1 в жидкости появляются первые кристаллы α -твердого раствора, а при температуре t_3 сплав полностью переходит в твердое состояние. Для характеристики двухфазной системы этого сплава в интервале температур t_1 - t_3 , например, при температуре t_2 , на диаграмме проводят прямую, параллельную оси концентрации (3-2), так называемую каноду. Проекция на ось концентрации точки пересечения каноды с линией ликвидус указывает состав жидкой фазы (точка 3^1), а точки пересечения с линией солидус - состав твердой фазы (точка 2^1).

Как следует из рисунка, в интервале температур t_1 - t_3 каждой температуре соответствует определенная концентрация фаз в системе и при охлаждении состав как твердой, так и жидкой фазы непрерывно изменяется. Вначале кристаллы обогащены более тугоплавким компонентом B (жидкость - соответственно легкоплавким A), а по мере роста их поверхностные слои все более и более обогащаются легкоплавким компонентом. В неравновесных условиях это приводит к неоднородности состава сплава внутри отдельных кристаллов, которая называется внутрикристаллической или дендритной ликвацией. Чем больше

различие между температурами t_1 и t_3 , тем сильнее проявляется ликвация. Только при очень медленном охлаждении, когда процессы диффузии в ж- и т-фазах (объемная диффузия), а также процессы взаимной диффузии между фазами (межфазная диффузия) успевают за процессом кристаллизации, состав кристаллов выравнивается и сплав будет состоять из однородных кристаллических зерен твердого раствора компонентов.

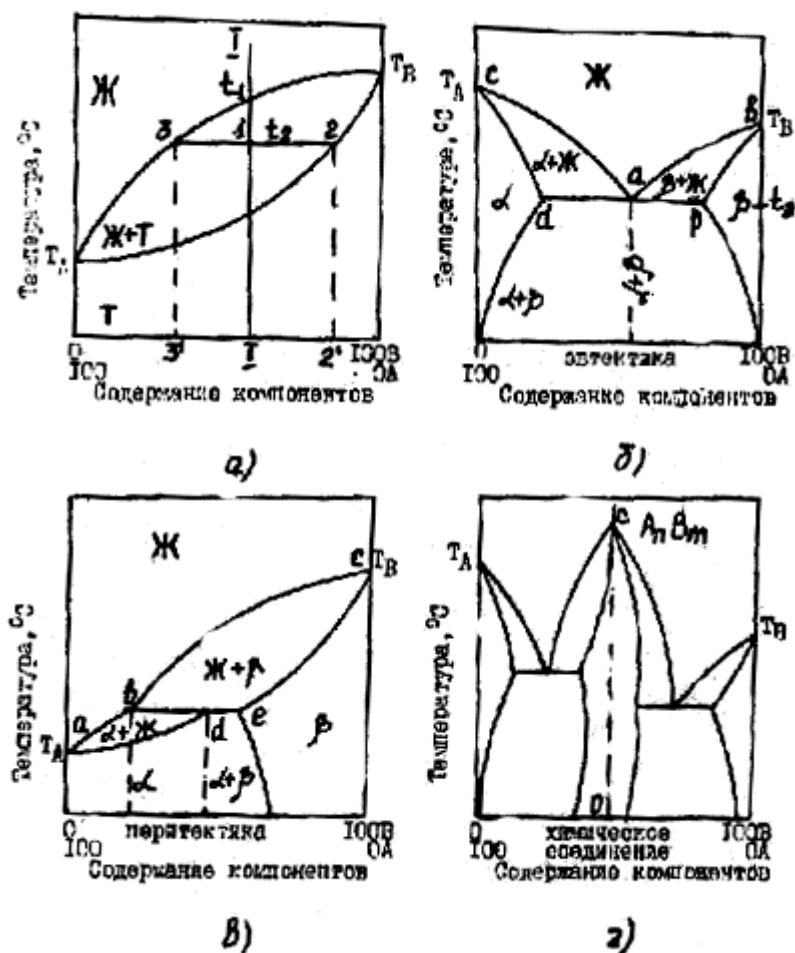


Рис.2.2. Диаграмма состояния сплавов при полной взаимной растворимости (а), образующих твердые растворы и эвтектику (б), образующих твердые растворы и перитектику (в), образующих химическое соединение (г)

Дендритная ликвация может быть устранена при последующей термической обработке. В случае различия плотности ж- и т-фаз при кристаллизации может иметь место различие химического состава твердого сплава по зонам слитка из-за седиментации или всплывания твердой фазы - так называемая зональная ликвация. Она не устраняется при последующей термообработке. Количество твердой и жидкой фазы в системе определяют по правилу отрезков: отрезок 1-3 характеризует количество твердой, а отрезок 1-2 - жидкой фазы в системе.

Ограниченная растворимость компонентов системы наиболее часто встречается в металлических сплавах. При образовании ограниченно твердых растворов различают два типа диаграмм: с эвтектическим (рис.2.2,б) и перитектическим превращением (рис.2.2,в).

На диаграмме с эвтектическим превращением, при температурах, соответствующих линии ликвидус (ac), из жидкого раствора выделяются кристаллы α -твердого раствора (компонента В в компоненте А), а по линии ликвидус (ab) - кристаллы β -твердого раствора (компонента А в компоненте В). Так как точка a принадлежит сразу двум вервям (ac и ab), то при температуре t_3 одновременно с жидким раствором существуют предельно насыщенные кристаллы твердых растворов α и β .

Сплавы, в которых происходит одновременная кристаллизация α и β -фаз называют эвтектическими, а структуру твердого металла - эвтектикой.

Сплавы, состав которых расположен левее точки c , называют доэвтектическими, а правее точки c - заэвтектическими.

В связи с тем, что как в доэвтектических, так и заэвтектических сплавах с понижением температуры происходит изменение растворимости компонентов (соответственно линии df и pn), при охлаждении из α -твердого раствора будет выделяться вторичная β -фаза (β_{II}), а из β -твердого раствора - вторичная α -фаза (α_{II}).

Кристаллизация сплавов такого рода приводит к ликвидации по плотности, если плотности α - и β -твердых растворов значительно отличаются. Избежать ее можно только при быстром охлаждении.

Диаграмма состояния сплавов компонентов, образующих органические растворы с перитектикой, приведена на рис.2.2,в.

На диаграмме abc - линия ликвидус, а линия $adec$ - солидус. Точка d характеризует предельную растворимость компонента В в компоненте А, а точка e - предельную растворимость А в В. Линия bde называется линией перитектического превращения. Это превращение, как и эвтектическое, протекает в условии существования трех фаз - двух твердых растворов (α и β) и одной жидкой, однако отличается тем, что из раствора кристаллизуется лишь одна твердая фаза α , образующаяся за счет ранее выделившейся твердой фазы β и жидкой части сплава определенного состава (точка В).

Диаграмма компонентов, образующих химическое соединение A_nB_m , приведена на рис.2.2,г. Ее можно разделить на две части - правее и левее линии СО. Одна часть диаграммы характеризует сплавы, образуемые компонентом А и химическим соединением A_nB_m , другая - сплавы, образуемые компонентом В и химическим соединением A_nB_m . При этом химическое соединение играет роль самостоятельного компонента. Таким образом, из диаграммы состояния следует, что твердый сплав является смесью неоднородных по химическому составу кристаллов, что соответственно приводит к электрохимической гетерогенности сплава по объему.

Если один из компонентов твердого сплава (или оба) имеют две или больше модификаций, то при охлаждении затвердевшего сплава могут происходить полиморфные превращения. На рис.2.3 представлены диаграммы состояния системы с неограниченной взаимной растворимостью двух компонентов в жидком состоянии и полиморфными превращениями для одного (а) и двух (б) компонентов. В этих случаях состав и свойства сплава могут быть изменены не только за счет содержания исходных компонентов, но и за счет изменения

условий охлаждения и нагрева твердого металла, т.е. путем термической обработки.

Если в сплаве происходит полиморфное превращение двух компонентов (рис.2.3,б), то в точке c образуется смесь, аналогичная эвтектической, которую в отличие от нее называют эвтектоидной. Соответственно сплавы, расположенные левее точки c , называют доэвтектоидными, а правей - заэвтектоидными.

Ко всем случаям диаграмм применимы правило каноды и правило отрезков.

В современной технике двойные системы применяются сравнительно редко. Большинство технических сплавов содержит три, четыре и больше компонентов.

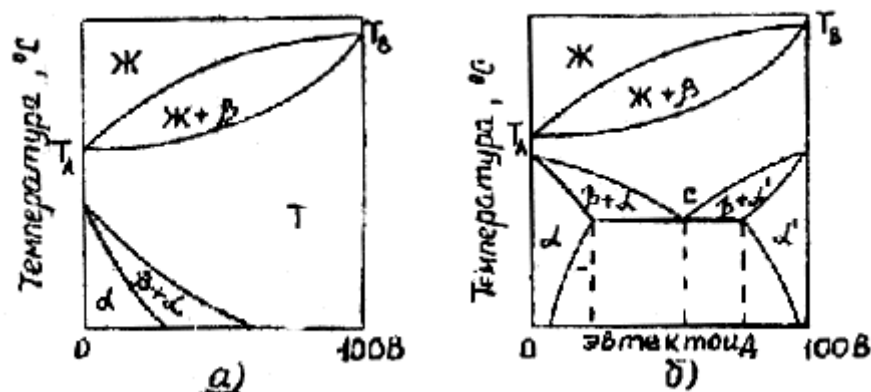


Рис.2.3. Диаграмма состояния сплавов, компоненты которых имеют полиморфные превращения для одного (а) и двух (б) компонентов

Как показано выше, при изучении двойных систем диаграммы состояния изображают на плоскости в виде графика в координатах “концентрация компонентов - температура”. При изображении диаграммы состояния сплавов с тремя компонентами уже возникает необходимость иметь три измерения, т.е. диаграмма должна быть изображена в пространстве.

В целях удобства выражения в одинаковом масштабе концентрации компонентов, входящих в состав тройного сплава, используют косоугольную систему координат в виде равнобедренного треугольника (см. рис. 2.4). Вершины этого треугольника отвечают чистым компонентам (100%) А, В, С, а каждая из сторон - двойным сплавам: АС - сплаву А+С, ВС - сплаву В+С, АВ - сплаву А+В.

Концентрация любого тройного сплава по компонентам будет выражаться точкой внутри треугольника. Существуют два метода определения состава сплава.

Первый основан на том, что сумма перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри треугольника на каждую из сторон равна его высоте (по Гиббсу). Длина высоты принята за 100 %.

Согласно второму сумма отрезков, проведенных из данной точки параллельно сторонам треугольника, равна длине стороны треугольника (по Розебому). Длина стороны треугольника принята за 100%.

Например, для состава сплава в точке D на рис.2.4. содержание компонентов следующее:

- по Гиббсу: А-50%, В-30%, С-20%;
- по Розебому: А-50%, В-30%, С-20%.

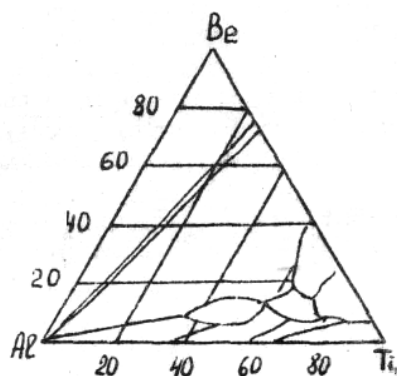


Рис.2.6. Проекция поверхностей ликвидуса диаграммы состояния системы алюминий-бериллий-титан

2.3 Диаграмма состояния железо-углерод

Наибольший практический интерес представляет диаграмма сплава железа с углеродом.

Железо известно в двух модификациях, которые переходят при нагреве (охлаждении) одна в другую. Модификация α -железа (оцк) устойчива ниже температуры 911°C и выше температуры 1392°C . Иногда модификацию, устойчивую при температуре выше 1392°C , обозначают как δ -железо. Модификация γ -железа (гцк) устойчива в температурном интервале 911 - 1392°C .

Кривая охлаждения железа приведена на рис.2.7.

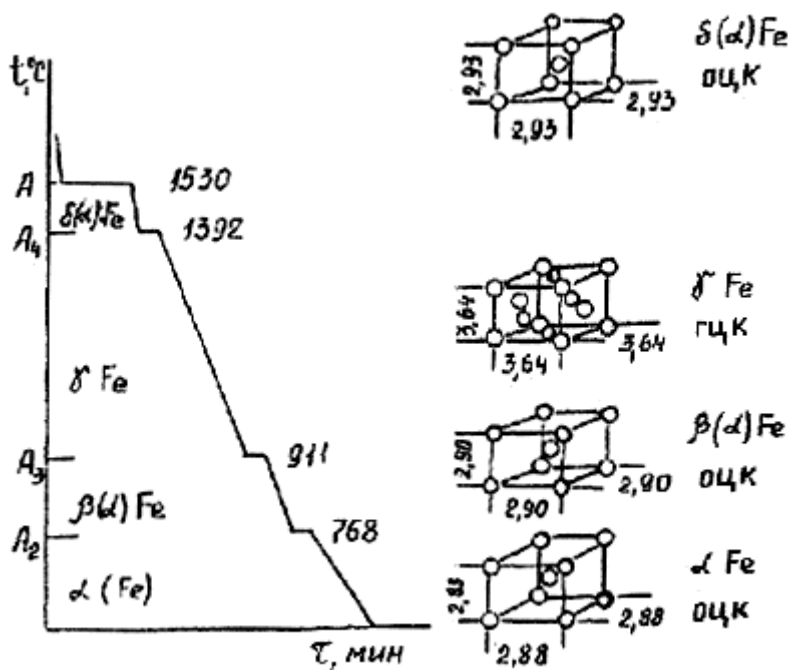


Рис.2.7. Кривая охлаждения чистого железа

В специальной литературе критическую точку перехода модификаций $\alpha \rightarrow \gamma$ (911°C) обозначают A_3 , точку перехода $\gamma \rightarrow \alpha$ (1392°C) — A_4 ; точку перехода железа твердого в жидкое (1539°C) — A .

Железо α до температуры 768°C (критическая точка A_2 или точка Кюри) ферромагнитно, а при более высокой температуре - парамагнитно.

Углерод - неметаллический элемент с температурой плавления 3500°C , растворяется как в жидком, так и в твердом железе. Твердый раствор внедрения углерода в α -железо называют ферритом (Ф). Различают низкотемпературный феррит с растворимостью углерода от 0,005% (при комнатной температуре) до 0,02% (при температуре 727°C), и высокотемпературный феррит с предельной растворимостью углерода до 0,10%

Твердый раствор внедрения углерода в γ -железо с растворимостью углерода от 0,8% (при температуре 727°C) до 2,14% (при температуре 1147°C) называют аустенитом (А).

Сплавы железа с углеродом, содержащие 2,14% углерода, называют сталью, а сплавы с большим содержанием углерода - чугуном. Сплавы с содержанием углерода до 0,020 называют техническим железом.

Углерод может образовывать с железом химическое соединение Fe_3C (цементит, Ц) с температурой плавления 1550°C и содержанием углерода 6,67%.

Диаграмма состояния сплава железо-углерод представляется в двух формах - диаграмма состояния Fe-C и диаграмма состояния Fe- Fe_3C (рис.2.8).

Из диаграммы следует, что при кристаллизации жидкого сплава имеют место перитектическое (HJB), эвтектическое (точка С) и полиморфное превращения с образованием эвтектоида (точка S).

На диаграмме отмечены значения наибольшей растворимости углерода: точка Р - в α -железе (0,020%), точка Е - в γ -железе (2,14%), точка Н - в δ -железе (0,1%) и наименьшей растворимости в α -железе (0,020%) - точка Q.

Эвтектический сплав (точка С) называют ледобуритом (Л). Он представляет собой смесь кристаллов аустенита с цементитом и содержит 4,3% углерода. Составы сплавов, расположенных левее точки С, называют доэвтектическими, а правее - заэвтектическими.

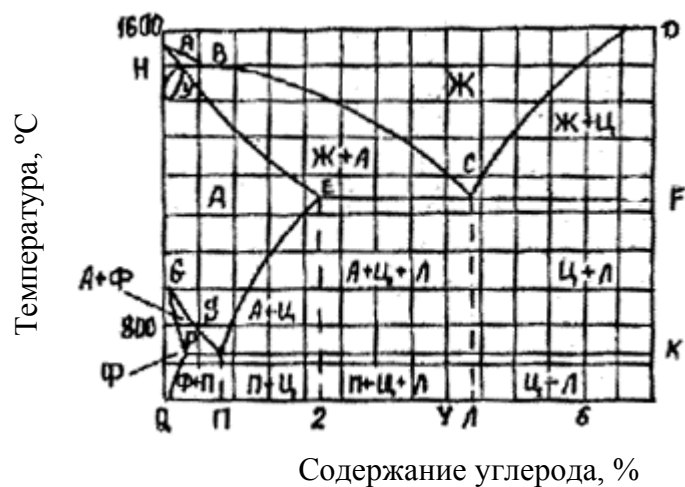


Рис.2.8. Диаграмма состояния железо-углерод

Точка S отвечает полиморфному превращению, в результате которого образуется эвтектоидная смесь феррита и цементита, называемая перлитом (П), в

котором содержание углерода составляет 0,8%. Структура перлита - тонкие чередующиеся пластинки феррита и цементита (пластинчатый перлит). В отдельных случаях цементит может выделяться в виде зерен (зернистый перлит).

Точка S показывает минимальную температуру, равновесного существования аустенита при охлаждении. Критические температуры фазового превращения аустенита в перлит для сплавов различного состава (линия PSK) обозначают A_1 .

Стали с содержанием углерода 0,8% называют эвтектоидными, если содержание углерода меньше - доэвтектоидными, а больше - заэвтектоидными.

При охлаждении цементит, образующийся из жидкой фазы (по линий CD), называют первичным, из-за снижения растворимости углерода в аустените (по линии ES) - вторичным, а из-за снижения растворимости углерода в феррите (по линии PQ) - третичным.

Для улучшения рабочих характеристик сталей в сплавы вводят специальные (легирующие) компоненты, которые могут образовывать твердые растворы с железом, легированный цементит или самостоятельные карбиды, нитриды, интерметаллические соединения и другие фазы. Некоторые примеси могут присутствовать в стали в свободном состоянии (в виде включений). Легирующие компоненты влияют на температуру областей существования полиморфных модификаций (рис.2.9) железа.



Рис.2.9. Влияние легирующих добавок на полиморфизм железа

Никель, марганец, кобальт, азот, медь расширяют область γ -фазы, и при всех температурах сталь представляет твердый раствор легирующего компонента в α -железе. Это так называемые аустенитные стали. Стали, частично претерпевающие превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ называют полуаустенитными.

Хром, молибден, вольфрам, ванадий, кремний, алюминий, бор увеличивают стойкость α -фазы, такая сталь при всех температурах, состоит из твердого раствора легирующего компонента в α -железе. Это так называемые ферритные стали. Стали, частично претерпевающие превращение $\alpha \rightarrow \gamma$, называют полуферритными.

По отношению к углероду поведение легирующих добавок различно - они либо образуют, либо не образуют карбиды. При малых содержаниях карбидообразующие добавки (добавки, которые растворяются в цементите, замещая в нем железо) дают легированный цементит, а при больших концентрациях образуют свои карбиды, часто переменного состава.

Карбидообразующими являются марганец, хром, молибден, ниобий, вольфрам, ванадий, титан. Образованные карбиды могут растворяться в аустените при нагреве или, наоборот, не растворяться (фазы внедрения).

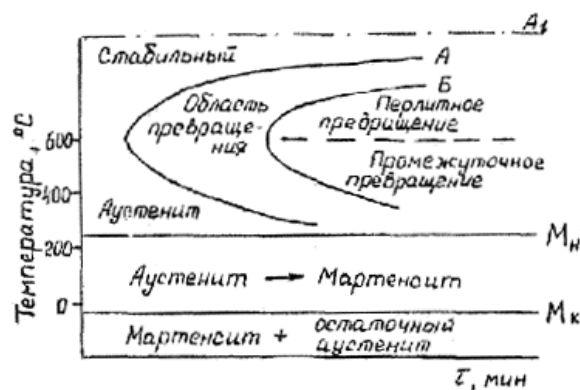
На основании анализа диаграмм состояния "железо-углерод" (включая сплавы с легирующими добавками) можно описать процессы, происходящие в стали (чугуне) при нагреве и охлаждении после нагрева. Подобный анализ позволяет целенаправленно изменять структуру стали (чугуна) и, соответственно, получать заданные физические, химические и механические свойства сплава.

При нагреве в твердой стали могут происходить как фазовые превращения, так и огрубление (укрупнение) структуры без изменения решетки. Кроме того, микронеоднородность стали при быстром нагреве или охлаждении может привести к возникновению внутренних напряжений вследствие неравномерного протекания фазовых превращений по объему. Такие внутренние -напряжения называют фазовыми или структурными. Меры, направленные на снятие внутренних напряжений, также основаны на анализе вышеописанных диаграмм.

Фазовые превращения сопровождаются изменением растворимости углерода и его диффузией. При соответствующих режимах нагрева достигается однородная стабильная аустенитная структура. Величина зерна аустенита зависит от числа зародышей, возникающих в единицу времени, и скорости их роста. По склонности стали к росту зерна различают наследственно мелкозернистые и наследственно крупнозернистые стали. Эти термины говорят лишь о том, что при нагреве наследственно крупнозернистая сталь приобретает крупное зерно при более низкой температуре, чем наследственно мелкозернистая.

Продолжительный нагрев стали при высоких температурах (выше A_3) приводит к сильному огрублению структуры (перегрев). Ещё более высокий и продолжительный нагрев в окислительной среде ведет к образованию оксидов железа по границам зерен (пережог).

Для описания кинетики превращения переохлажденного аустенита используются экспериментальные диаграммы распада аустенита (см. рис.2.10). Их получают путем быстрого охлаждения (переохлаждения) аустенизированной стали до определенной температуры, лежащей ниже линии A_1 , и выдержке при ней (изотермическое превращение) с постоянным контролем степени превращения аустенита.



Рас.2.10. Диаграмма распада аустенита. Характерные температурные точки:

А - начала, Б - конца распада аустенита, M_h - начала, M_k - конца мартенситного превращения

Перлитное превращение проводится при сравнительно небольшом охлаждении и носит диффузионный характер. Из аустенита образуются фазы, резко отличные по концентрации углерода (феррит и цементит) и имеющие пластинчатое строение. Чем больше переохлаждение, тем тоньше структура пластин и меньше величина межпластинчатого расстояния δ , равного усредненной сумме толщин двух пластинок (феррита и цементита). Пластинчатые структуры подразделяют на перлит ($\delta = 0,6-1,0$), сорбит ($\delta = 0,23-0,30$) и тростит ($\delta = 0,1-0,15$), или соответственно грубо-, средне- и тонкодифференцированный перлит. В отличие от перлита (эвтектоида), сорбит и тростит не соответствует эвтектоидному составу (углерода в них больше или меньше 0,8%), и их называют квазиэвтектоидными.

Мартенситное превращение имеет место, если при значительном переохлаждении аустенита диффузионные процессы становятся невозможными. При этом перестраивается только решетка железа (гцк в оцк) и образуется пересыщенный раствор углерода в α -железе - мартенсит. Содержание углерода в мартенсите отвечает содержанию углерода в исходном аустените, а не содержанию его в феррите. В связи с этим у мартенсита тетрагональная, сильно искаженная кристаллическая решетка ($c > a$), что иллюстрируется рис.2.11. Чем больше в мартенсите углерода, тем больше степень тетрагональности (больше величина отношения c/a).

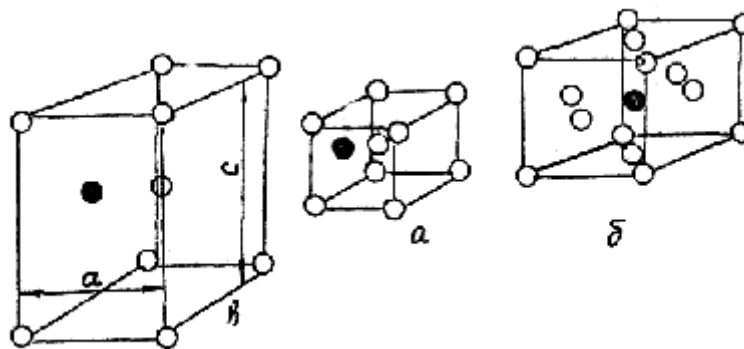


Рис.2.11. Кристаллическая структура феррита (а), аустенита (б) и мартенсита (в).

● - атом углерода, ○ - атом железа

У кристаллов мартенсита отмечается тонкая микро- и субмикроструктурная неоднородность строения по объему с большим количеством дефектов строения кристаллической решетки.

Превращение аустенита в мартенсит происходит в определенном интервале температур ($M_n - M_k$). При этом часть аустенита остается непревращенной - так называемый остаточный аустенит.

Мартенсит и остаточный аустенит являются неравновесными фазами. Их переход в равновесное состояние (ферритно-цементитную смесь) начинается уже при комнатной температуре, но протекает с незначительной скоростью и в небольшой степени. Нагрев мартенситных сталей ускоряет процесс перехода в равновесное состояние.

Промежуточное превращение аустенита протекает при сравнительно низких температурах, когда диффузия атомов железа замедляется сильно, а диффузия атомов углерода протекает еще сравнительно легко. Поэтому кинетика этого процесса и образующиеся структуры имеют особенности как диффузионного, так и бездиффузионного (мартенситного) превращения. В результате образуется смесь пересыщенного (по углероду) α - твердого раствора (низкотемпературный мартенсит) и. частиц карбидов. Это так называемая структура бейнита. В зависимости от температуры охлаждения различают верхний и нижний бейнит.

Кинетика протекающих при охлаждении процессов, температуры переходов определяются химическим составом стали - содержанием в ней углерода, природой и количеством примесей.

Процесс получения из аустенизированной стали необходимой конечной структуры может быть проведен как путем изотермического охлаждения, так и путем регулирования скорости охлаждения.

2.4. Основные механические свойства металлов

При выборе конструкционного материала решающее значение имеют его механические свойства (прочность, упругость, пластичность, твердость) и коррозионная стойкость в условиях эксплуатации.

Механические свойства оцениваются следующими основными количественными показателями: предел текучести (σ_T ($\sigma_{0,2}$). кг/мм²; предел прочности (σ_B , кг/мм²; относительное сужение ψ , %; твердость материала (HB, HRC, HV) и т.д.

В зависимости от характера напряженного состояния, создаваемого в металле, и условий его нагружения различают следующие виды механических испытаний: на растяжение, на сжатие, на кручение, на твердость, на ударную вязкость.

Испытания на растяжение и твердость получили применение раньше других способов определения механических свойств и до настоящего времени являются наиболее распространенными.

2.4.1. Испытания на растяжение

Испытания на растяжение применяют для пластичных сталей и цветных металлов, т.е. для основных конструкционных материалов, они могут быть применены и для инструментальных сталей после высокого отпуска или отжига.

В испытаниях на растяжение определяют характеристики прочности, временное сопротивление (предел прочности) σ_B , предел текучести σ_T ($\sigma_{0,2}$) характеристики пластичности - относительное удлинение δ , относительное сужение ψ .

Для испытаний на растяжение применяют цилиндрические или плоские образцы, форма и размеры которого установлены ГОСТ 1497-84, рис.2.12.

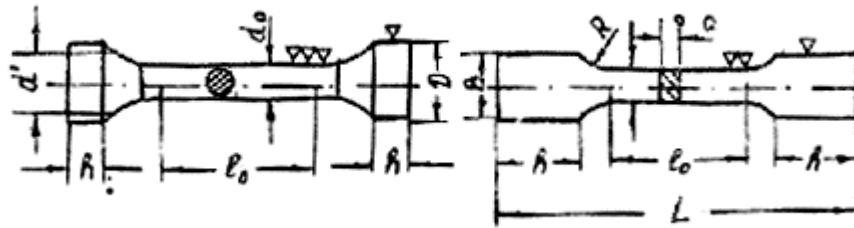


Рис.2.12. Формы и размеры образцов для испытаний на растяжение

Для испытаний на растяжение применяются специальные машины, обеспечивающие приложение плавно возрастающей нагрузки на образец и автоматически фиксирующие величину приложенной нагрузки и изменение длины образца, т.е. в процессе испытаний снимается диаграмма растяжения (рис.2.13).

Согласно диаграмме растяжения вначале удлинение образца возрастает пропорционально прилагаемой нагрузке. Затем после достижения определенной величины нагрузки, называемой нагрузкой при пределе пропорциональности, начинает нарушаться прямолинейная зависимость между нагрузкой и удлинением образца. Условное напряжение, отвечающее началу отклонения от линейной пропорциональной зависимости между напряжением и деформацией, называется пределом пропорциональности и равно отношению нагрузки $P_{пц}$ к начальной площади поперечного сечения образца $F_{нач}$.

$$\sigma_{пц} = \frac{P_{пц}}{F_{нач}} \text{ МПа (кгс / мм}^2\text{)}$$

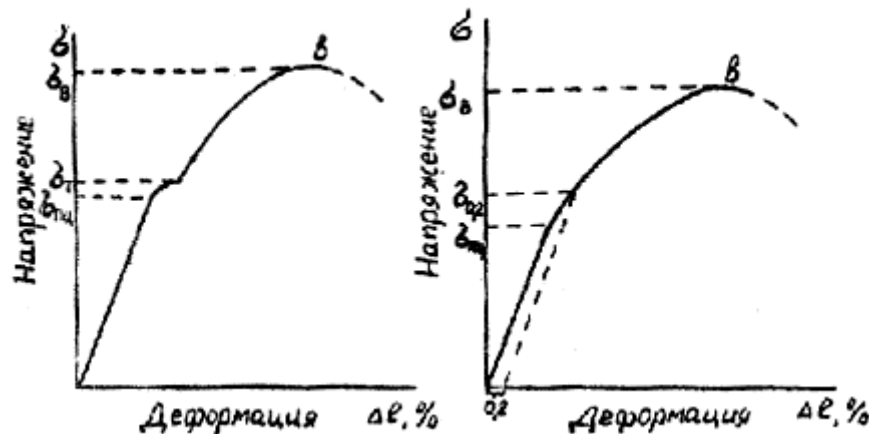


Рис.2.13. Диаграмма растяжения

При нагружении до предела пропорциональности отношение между напряжением σ и удлинением образца Δl определяется по закону Гука:

$$\sigma = E \cdot \Delta l,$$

где величина $E = \frac{\sigma}{\Delta l}$ - физическая постоянная, называемая модулем упругости.

Чем больше модуль упругости E , тем меньшую деформацию получает металл при одинаковом напряжении и тем больше его жесткость.

Каждый металл имеет определенный модуль упругости, сравнительно мало зависящий от структуры металла и его обработки.

При нагружении до предела пропорциональности в металле возникают упругие деформации. Удлинение образца при этом незначительно (до ~0,1%). После снятия нагрузки, не превышающей предела пропорциональности, растянутый образец сокращается практически до исходной длины.

При приложении нагрузки, близкой или большей $P_{ну}$, металле появляется незначительная пластическая деформация; в случае снятия нагрузки образец не возвращается полностью в исходное состояние, а получает небольшую остаточную деформацию. Условное напряжение, отвечающее появлению остаточной деформации после нагружения образца, называется условным пределом упругости.

Переход из области упругих деформаций в область пластических происходит постепенно и начинается в разных зернах металла при неодинаковой нагрузке, поэтому положение предела упругости трудно определить непосредственно на диаграмме растяжения. За предел упругости принимают то наибольшее напряжение, которое выдерживает испытуемый металл, показывая при снятии нагрузки остаточную деформацию определенной величины. В качестве технического (условного) предела упругости принимают напряжение, при котором остаточная деформация составляет 0,05% от первоначальной расчетной длины образца.

Дальнейшее увеличение нагрузки усиливает пластическую деформацию, и на кривой растяжения наблюдался криволинейный участок. Кривые растяжения низкоуглеродистых сталей и отожженной алюминиевой и марганцовистой бронзы в отличие от остальных металлов показывают скачкообразный переход из упругой области в пластическую. Этот переход наблюдается на кривой в виде горизонтального участка (или “зуба” текучести), показывающего, что образец удлиняется почти без возрастания нагрузки P . Наименьшее напряжение, при котором продолжается деформация образца без заметного увеличения нагрузки, называется пределом текучести σ_T .

Большинство металлов, и в частности, средне- и высокоуглеродистые стали, не обнаруживают такого горизонтального участка на диаграмме растяжения. Поэтому за условный предел текучести σ_T принимают то напряжение, которое вызывает в образце остаточное удлинение δ , равное 0,2% начальной расчетной длины образца.

$$\sigma_{0,2} = \frac{P_{0,2}}{F_{нач}}, \quad \text{МПа (кгс / мм}^2\text{)}$$

Предел текучести можно с точностью, достаточной для технических расчетов, определять непосредственно на диаграмме растяжения, вычерчиваемой на машине, в то время как предел упругости надо определять с помощью специальных приборов. Поскольку абсолютные значения пределов пропорциональности, упругости и текучести мало отличаются друг от друга, то при проектировании конструкций и деталей машин во многих случаях расчет допускаемых напряжений проводят от предела текучести.

Увеличение нагрузки выше предела текучести вызывает пластическую деформацию во всем объеме металла и его упрочнение. Поэтому нагрузка, необходимая для растяжения образца, постепенно возрастает, достигая наибольшего значения в точке b на рис.2.13. Напряжение, соответствующее наибольшей нагрузке P_B и предшествующее разрушению образца, называется временным сопротивлением (пределом прочности) при растяжении σ_B .

Для пластичных металлов наибольшая нагрузка при растяжении соответствует не разрушению, а переходу пластической деформации от равномерной к сосредоточенной на определенном небольшом участке по длине образца. В таком участке происходит местное более значительное уменьшение сечения растягиваемого образца, обнаруживаемое по образованию шейки.

Хрупкие металлы при растяжении почти не испытывают пластической деформации. Предел текучести этих металлов по своему абсолютному значению почти такой же, как предел прочности. При достижении предела прочности происходит разрушение образца.

Относительное удлинение δ есть отношение (в процентах) приращения расчетной длины образца, остающегося после разрыва, к его начальной расчетной длине:

$$\delta = \frac{l_{\text{кон}} - l_{\text{нач}}}{l_{\text{нач}}} \cdot 100\%$$

Абсолютное удлинение $l_{\text{кон}} - l_{\text{нач}}$, которое получает образец при растяжении, складывается из равномерного удлинения всего образца Δl_1 и сосредоточенного местного удлинения образца в шейке Δl_2 .

Равномерное удлинение Δl_1 зависит от свойств металла и пропорционально длине образца $l_{\text{нач}}$, а местное удлинение Δl_2 также зависит от свойств металла, но не зависит или мало зависит от начальной длины образца $l_{\text{нач}}$.

Таким образом, общее удлинение образца зависит от расчетной длины и свойств металла образца и изменяется при изменении его размеров. Этим обусловлено применение стандартных образцов при испытаниях.

Относительное удлинение зависит также от места разрыва образца: чем дальше от середины находится место разрыва, тем меньше удлинение образца. Таким образом, относительное удлинение является условной характеристикой свойств металла и позволяет лишь качественно судить, какой металл и в каком состоянии лучше воспринимает пластическую деформацию.

Относительное сужение ψ - отношение (в процентах) наибольшего уменьшения площади поперечного сечения образца к начальной площади его поперечного сечения $F_{нач}$:

$$\psi = \frac{F_{нач} - F_{кон}}{F_{нач}} \cdot 100\%$$

Относительное сужение также характеризует пластичность металлов.

2.4.2. Определение твердости металлов

В практике твердость наиболее широко измеряется путем вдавливания в испытуемый образец наконечника, изготовленного из малодеформирующегося материала (твердая закаленная сталь, алмаз, твердый сплав). При таком методе твердость характеризует сопротивление образца пластической деформации. Твердость определяют значительно чаще, чем остальные механические свойства металлов, в связи с тем, что измерения твердости легко и быстро выполнимы, отличаются высокой надежностью и могут быть проведены непосредственно на готовом изделии без его разрушения.

Существуют следующие основные способы измерения твердости вдавливанием:

- а) вдавливание стального шарика, с определением твердости по величине площади оставляемого отпечатка (по Бринеллю), ГОСТ 9012-59;
- б) вдавливание алмазного конуса (или стального шарика) с определением твердости по глубине получаемого отпечатка (по Роквеллу), ГОСТ 9013-59;
- в) вдавливание алмазной пирамиды с определением твердости по величине поверхности получаемого отпечатка (по Виккерсу), ГОСТ 2999-75;
- г) определение микротвердости в тонких поверхностных пленках вдавливанием алмазной пирамиды, ГОСТ 9450-76.

Измерение твердости вдавливаемого стального шарика (твердость по Бринеллю)

При измерении твердости по Бринеллю стальной шарик диаметром D вдавливается в испытуемый образец под действием нагрузки P , приложенной в течение определенного времени, и после удаления нагрузки измеряется диаметр отпечатка a , оставшегося на поверхности образца. Число твердости по Бринеллю (НВ) определяется путем деления нагрузки P (кгс) на площадь поверхности отпечатка F (мм²)

$$HB = \frac{P}{F} = \frac{2P}{\pi D \left(D - \sqrt{D^2 - d^2} \right)}, \text{ (кгс/мм}^2\text{)}$$

Для повышения точности и воспроизводимости определения твердости ее измеряют при постоянном соотношении между величиной нагрузки P и квадратом диаметра шарика D^2 . В свою очередь, выбор диаметра шарика определяется твердостью испытуемого металла. Нормы испытаний по Бринеллю устанавливаются ГОСТ 9012-59.

При измерении твердости шариком определенного диаметра с установленными нагрузками нет необходимости проводить расчет по указанной выше формуле. На практике пользуются заранее составленными таблицами, указывающими число HB (ГОСТ 9012-59).

Твердость по Бринеллю при условиях испытания $D = 10$ мм, $P = 3000$ кгс и продолжительность выдержки под нагрузкой от 10 до 15 с - обозначается цифрами, характеризующими величину твердости, и буквами HB, например 185 HB. При других условиях испытания после букв HB указываются условия испытания в следующем порядке: диаметр шарика, нагрузка и продолжительность выдержки под нагрузкой, например: 185 HB 5/750/20 - твердость по Бринеллю, определенная с применением шарика $D = 5$ мм, при нагрузке 750 кгс и продолжительности выдержки под нагрузкой 20 с.

Измерение твердости вдавливанием стального шарика не является универсальным способом. Этот способ не позволяет испытывать материалы с твердостью более 450 HB и измерять твердость тонкого поверхностного слоя, т.к. стальной шарик продавливает этот слой и проникает на большую глубину. Толщина измеряемого слоя (или образца) должна быть не менее 10-кратной глубины отпечатка. При испытаниях более твердых (до 650 единиц) применяют шарик из твердого сплава, в этом случае твердость по Бринеллю обозначается буквами HBW.

Измерение твердости вдавливанием конуса или шарика (твердость по Роквеллу)

В этом методе твердость определяют по глубине отпечатка, причем наконечник вдавливается в металл двумя последовательными нагрузками: предварительной 10 кгс и основной, которая в сумме с предварительной составляет 60, 100 и 150 кгс. Числом твердости называется величина, обратная глубине вдавливания h . Наконечником служит алмазный конус с углом при вершине 120° (шкалы А или С) или стальной закаленный шарик (шкала В). Этот метод имеет преимущество по сравнению с измерением по Бринеллю, так как позволяет изменять нагрузку в широких пределах, без изменения значений твердости. Вместе с тем числа твердости по Роквеллу не имеют той размерности и того физического смысла, который имеют числа твердости по Бринеллю. Твердое по Роквеллу выражают в условных единицах. Существует несколько способов определения твердости по Роквеллу.

1. Измерение твердости алмазным конусом с общей нагрузкой 150 кгс. В этом случае значения твердости характеризуются цифрой и обозначением HRC.

Например, 55 HRC означает, что твердость материала составляет 55 единиц по Роквеллу по шкале С с нагрузкой 150 кгс. При испытаниях алмазным конусом с нагрузкой 150 кгс след, оставшийся на поверхности металла, меньше, чем при испытаниях по Бринеллю, им можно измерять твердость закаленной стали с HB более 450 и твердость поверхностных слоев толщиной до 0,5 мм.

2. Измерение твердости алмазным конусом с общей нагрузкой 60 кгс. В этом случае твердость обозначается цифрой и буквами HRA. Например, 88 HRA

означает, что твердость материала составляет 88 единиц по Роквеллу при испытании алмазным конусом с общей нагрузкой 60 кгс. Числа HRA можно перевести на числа HRC по формуле

$$HRC = 2 \cdot HRA - 104.$$

Алмазным конусом с нагрузкой 60 кгс определяют твердость для очень твердых металлов (более 70 HRC, а также для измерения твердости поверхностных слоев 0,3-0,5 мм).

3. Измерение твердости стальным шариком с общей нагрузкой 100 кгс. В этом случае значение твердости характеризуется цифрой с обозначением HRB (например, 95 HRB).

Стальным шариком ($D = 1,6$ мм) с нагрузкой 100 кгс (HRB) твердость определяют для мягкой (отожженной) стали или цветного металла при толщине детали или образца b 0,8-2 мм, т.е. в условиях, когда измерение по Бринеллю, выполняемое шариком большого размера, может вызвать смятие образца.

Измерение твердости вдавливанием алмазной пирамиды (по Виккерсу)

Испытание на твердость по Виккерсу производят вдавливанием в испытуемый образец четырехгранной алмазной пирамиды с углом при вершине 136° . Твердость по Виккерсу, так же как и по Бринеллю, определяется как удельное давление, приходящееся на единицу поверхности отпечатка и обозначается цифрой с буквами HV:

$$HV = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,854 \frac{P}{d^2}, \quad (\text{кгс/мм}^2)$$

где P - нагрузка на пирамиду, кгс;

α - угол между гранями пирамиды, 136° ;

d - среднее арифметическое длин обеих диагоналей отпечатка, мм.

При вдавливании пирамида соотношение между диагоналями получающегося отпечатка при изменении нагрузки остается постоянным, что позволяет в широких пределах увеличивать или уменьшать нагрузку.

При испытаниях по Виккерсу применяют нагрузки в 1, 3, 5, 10, 20, 30, 50, 100 и 120 кгс. Чем больше выбираемая нагрузка, тем глубже проникает алмазная пирамида в испытуемый материал. Для измерения твердости тонких слоев применяют меньшие нагрузки (5 или 10 кгс). Испытания по Виккерсу могут быть применены для измерения твердости образцов толщиной 0,3-0,5 мм и поверхностных слоев до 0,03-0,05 мм.

Твердость по Виккерсу при условиях испытания $P=30$ кгс и времени выдержки под нагрузкой 10-15 с обозначается цифрами, характеризующими величину твердости и буквами HV. При других условиях испытания после букв HV указывается нагрузка и время выдержки. Например, 450 HV 10/40 - твердость по Виккерсу, полученная при нагрузке 10 кгс и времени выдержки 40 с.

Числа твердости по Виккерсу и Бринеллю имеют, одинаковую размерность и для материалов твердостью до 450 HV практически совпадают. Для металлов с

высокой твердостью измерение пирамидой дают более точные результаты, однако подготовка поверхности образца перед измерениями по Виккерсу должна проводиться более тщательно (тонкая шлифовка или полировка), поэтому эти испытания проводятся в основном при научных исследованиях.

Измерение микротвердости

В лабораторных исследованиях по изучению свойств и превращений металлов очень часто важно знать изменение твердости по поверхности или глубине образцов. Кроме того, возникает необходимость определить твердость тончайших слоев гальванических, анодизационных, диффузионных и других покрытий. Эти задачи решаются измерением микротвердости вдавливанием алмазных наконечников в соответствии с ГОСТ 9450-76.

Испытания на микротвердость вдавливанием заключаются в нанесении на испытываемую поверхность изделия отпечатка под действием статической нагрузки, приложенной в течение определенного времени. После удаления нагрузки твердость определяется по площади или глубине отпечатка (методы восстановленного и невосстановленного отпечатка).

Выбор величины нагрузки производят из предполагаемой глубины отпечатка. Минимальная толщина образца или слоя должна превышать глубину отпечатка не менее чем в 10 раз. При испытаниях на микротвердость вдавливанием применяют нагрузку от 0,005 до 0,5 кгс. Условные обозначения микротвердости, определенной при разных условиях, представлены в табл.2.1.

Пример обозначения микротвердости: 628 HV 0,1/30 - микротвердость в 628 кгс/мм², определенная вдавливанием четырехгранной пирамиды с квадратным основанием при нагрузке в 0,1 кгс и длительности ее приложения 30 с.

Таблица 2.1 Обозначение микротвердости

Вид применяемого наконечника	Метод восстановленного отпечатка	Метод невосстановленного отпечатка
Четырехгранная пирамида с квадратным основанием	HV	HV_h
Трехгранная пирамида с основанием в виде равностороннего треугольника	H_{∇}	$H_{\nabla h}$
Четырехгранная пирамида с ромбическим основанием	H_{\diamond}	$H_{\diamond n}$
Бицилиндрический наконечник	H_{ϕ}	$H_{\phi n}$

3. ТЕРМИЧЕСКАЯ И ХИМИКО – ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ

3.1. Термическая обработка металлов

Под термической обработкой понимают совокупность операций нагрева, выдержки и охлаждения изделий из металлов и сплавов с целью изменения их структуры и технологических свойств в заданном направлении. На рис.3.1 приведена общая диаграмма термической обработки металла.

Основными факторами термической обработки являются температура, продолжительность нагрева и скорость последующего охлаждения. В практических случаях кривые термической обработки могут быть самыми разнообразными: с плавным и ступенчатым нагревом и охлаждением, с различной скоростью охлаждения и нагрева и продолжительностью выдержки.

Термическую обработку подразделяют на отжиг, нормализацию, закалку и отпуск.

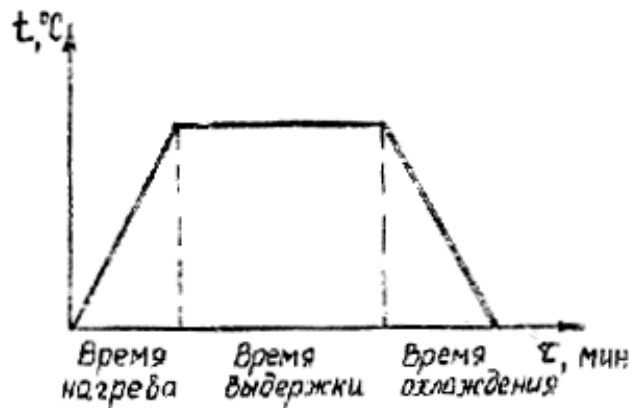


Рис.3.1. Общая диаграмма термической обработки металла

3.1.1. Термическая обработка стали

Изделия, получаемые из стали, подвергается всем видам термической обработки.

Отжиг стали. Отжиг применяется для уменьшения отклонения состояния металла от равновесного. При этом устраняются внутренние напряжения и дендритная ликвация, происходит снижение твердости и повышение пластичности и вязкости металла. Отжиг изделий состоит в медленном нагреве их в печи, выдержке при определенной температуре и медленном охлаждении, часто вместе с печью. В зависимости от температуры нагрева различают несколько видов отжига: диффузионный (гомогенизация), нормализация, полный отжиг, рекристаллизационный отжиг.

Диффузионный (гомогенизационный) отжиг проводят для устранения химической неоднородности зерен (внутрикристаллической ликвации) в изделиях из легированных сталей, стальных фасонных отливках, в слитках и др.

В основе устранения химической неоднородности зерен металла лежит

диффузия, которая может протекать в твердой фазе с достаточно высокой скоростью, только при повышенных температурах. В этой связи температура нагрева при диффузионном отжиге должна быть на 200-300°C выше температуры аллотропического превращения и составляет, например, для стальных слитков 1100-1115°C.

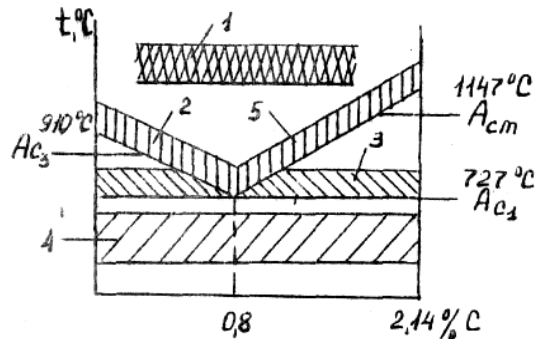


Рис.3.2. Интервалы различных видов отжига:

1 - диффузионный (гомогенизационный), 2 - полный, 3 - неполный, 4 - рекристаллизационный, 5 - нормализация

Для достаточно полного окончания процессов диффузии общее время гомогенизационного отжига составляет 80-100 ч, в том числе время нагрева 8-20 ч в зависимости от размеров слитка и продолжительность выдержки - 12 часов.

Полный отжиг основан на фазовой перекристаллизации, приводящей к измельчению зерна стали. Полному отжигу подвергают доэвтектоидные стали. Температура нагрева на 30-50°C выше линии A_{c3} (рис.3.2). При нагреве из исходной ферритно-перлитной структуры образуется аустенит, характеризующийся мелким зерном, и поэтому при последующем охлаждении металла вновь образующиеся зерна ферритно-перлитной структуры получаются тоже мелкими. При этом понижается твердость стали, повышается ее пластичность и происходит снятие внутренних напряжений, что облегчает последующее получение изделий штамповкой и резанием.

Неполный отжиг отличается от полного тем, что сталь нагревается до более низкой температуры, (немного выше линии A_{c1}). При неполном отжиге доэвтектоидных сталей происходит частичная перекристаллизация стали вследствие превращения перлит-аустенит, при этом облегчается обрабатываемость сталей резанием. Неполный отжиг применяют главным образом для заэвтектоидных сталей. В таких сталях нагрев на 10-30°C выше линии A_{c1} вызывает практически полную перекристаллизацию и позволяет получить зернистую (сфероидальную) форму перлита вместо пластинчатой и соответственно, сделать сталь более пластичной. Такой отжиг называют сфероидизацией.

Рекристаллизационный отжиг применяется для устранения внутренних напряжений, снижения твердости, получения равновесной структуры из обломков кристаллитов, образовавшихся при холодной деформации. Отжигу подвергают изделия, полученные при холодной обработке, например волочением (проволока), прокаткой (листы, ленты), находящиеся в стадии наклепа. Отжиг проводят

нагреванием изделий в печи до температур, близких к линии Ac_1 ($650-700^\circ\text{C}$), с последующим медленным охлаждением их вместе с печью.

В результате, рекристаллизации из деформированных зерен образуются новые мелкие равновесные зерна. Изделия после отжига обладают более высокой пластичностью, но меньшей твердостью.

Нормализация стали или нормализационный отжиг заключается в нагреве доэвтектоидных сталей выше (на $50-60^\circ\text{C}$) линии Ac_3 , а заэвтектоидных сталей выше линии Acm , выдержке их при данной температуре с последующим охлаждением на воздухе. Таким образом, отличие нормализации от полного отжига в более высокой скорости охлаждения. При нормализации происходит фазовая перекристаллизация, измельчаются зерна феррита, но из-за более высокой скорости охлаждения структура остается неравновесной, а следовательно, изделия после нормализации приобретают повышенную твердость по сравнению с отжигом. Как более высокопроизводительный процесс нормализацию для улучшения свойств изделий из углеродистых и низколегированных сталей применяют чаще, чем отжиг.

Закалка стали. Закалка стали применяется для повышения твердости изделий и заключается в нагреве стали выше критических точек превращения, выдержке изделий при этой температуре и быстром охлаждении. Температура нагрева зависит от содержания углерода в стали. Так, изделия, изготовленные из доэвтектоидных сталей, нагревают на $30-50^\circ\text{C}$ выше линии Ac_3 для перехода ферритно-перлитной структуры в аустенитную, а из заэвтектоидных сталей – на $30-50^\circ\text{C}$ выше линии Acm (рис.3.3).

Решающее значение для качества закалки имеет выбор вида среды для охлаждения и ступенчатость охлаждения, которые, в свою очередь, определяют скорость охлаждения. Охлаждение проводят с применением различных закалочных сред: воды, масла, расплавленных солей, растворов кислот, солей, щелочей, воздуха. Если принять охлаждающую способность воды при 20°C за единицу, то относительная охлаждающая способность 10%-го водного раствора поваренной соли составит 1,23, масла 0,20, спокойного воздуха 0,03 и т.д.

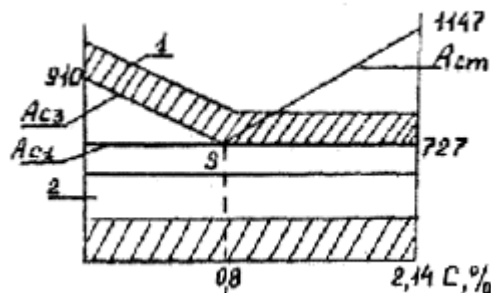


Рис.3.3. Интервалы температур закалки и отпуска стали: 1 - закалка, 2 - отпуск

Закалку можно проводить либо в одном охладителе до полного охлаждения, либо в двух - вначале поместив изделие в быстроохлаждающую среду (например, в воду), а затем перенести его в менее интенсивный охладитель (масло, воздух). При этом способе закалки внутреннее напряжение, возникающее в первой закалочной ванне, несколько снижается при охлаждении во второй (рис.3.4).

Тонкостенные изделия охлаждают в расплавах солей (изотермическая закалка), что устраняет коробление их и исключает появление закалочных дефектов (трещин, микротрещин).

В зависимости от скорости охлаждения при закалке образуются три структуры: мартенсит, троостит и сорбит.

Мартенсит (рис.2.11) образуется при скорости охлаждения 180-200 град/с, имеет неравновесную структуру, игольчатое строение и характеризуется наличием значительных внутренних напряжений и высокой твердостью (500-650 НВ). Мартенсит имеет самую низкую плотность по сравнению с другими структурами и неустойчив при нагревании.

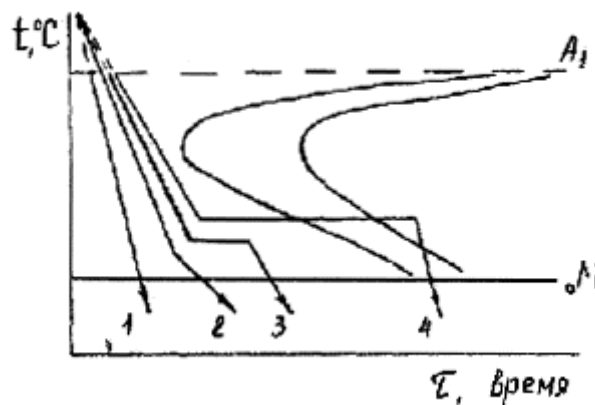


Рис.3.4. Кривые охлаждения для различных способов закалки. 1 - закалка в одном охладителе, 2 - закалка в двух средах, 3 - закалка с подстуживанием (ступенчатая закалка), 4 - изотермическая закалка

Троостит является продуктом распада аустенита при скорости охлаждения 80-100 град/с и имеет твердость 400 НВ.

Сорбит - продукт распада аустенита при скорости охлаждения 50 град/с.

Структура сорбита более вязкая, пластичная, но менее твердая (300 НВ) по сравнению с трооститом и мартенситом.

При закалке используют два важных понятия: закаливаемость и прокаливаемость. Под закаливаемостью понимают способность стали повышать твердость при закалке, что определяется содержанием углерода в стали. Под прокаливаемостью - способность стали воспринимать закалку на определенную глубину.

В практике широко используется поверхностная закалка изделий, позволяющая повысить износостойкость и твердость поверхности при сохранении пластичных и вязких свойств сердцевины детали (закалка зубьев шестерен, шеек валов и т.д.). Поверхностный нагрев деталей в этом случае обычно осуществляют токами высокой частоты.

Отпуск стали. Структуры, получаемые при закалке стали, неравновесны, имеют высокие внутренние напряжения, поэтому изделия сразу после закалки не применяются. Для устранения этих недостатков необходимо проводить отпуск. Отпуск заключается в нагреве закаленной стали до температуры ниже линии A_{c1} (рис.3.3), выдержке при заданной температуре и последующем охлаждении с

определенной скоростью. При этом в стали распадается остаточный аустенит и частично распадается мартенсит с образованием цементита, все это приводит к частичному или полному снятию внутренних напряжений, возникающих при закалке.

В зависимости от температуры нагрева закаленной стали различают три вида отпуска:

Низкотемпературный (низкий) отпуск: нагрев до температуры 150-250°C, выдержка в течение 1-2,5 часов, охлаждение. При этом снижаются внутренние напряжения, повышается прочность, улучшается вязкость; твердость почти не изменяется и остается в пределах HRC 58-63.

Среднетемпературный (средний) отпуск: нагрев до температуры 350-500°C. Обеспечивает высокий предел упругости и выносливости, значительно снижаются внутренние напряжения, но одновременно уменьшается и твердость (HRC 40-50).

Высокотемпературный (высокий) отпуск - нагрев до температуры 500-680°C. Создает наилучшее соотношение между прочностью и вязкостью стали, полностью снимает внутренние напряжения, но значительно снижает твердость. Закалка с высоким отпуском называется улучшением.

Необходимо помнить, что процессы термической обработки связаны с применением высоких температур выше 575°C, т.е. на поверхности изделий наблюдается окалинообразование, интенсивность которого резко повышается с увеличением температуры и длительности выдержки при термообработке. В этой связи при использовании высоких температур (например при диффузионном отжиге) термообработку иногда проводят в защитных атмосферах, уменьшающих окалинообразование. В составе таких защитных атмосфер может присутствовать водород, что приводит к диффузии его в металл и к наводороживанию в процессе термообработки. Гальванообработка наводороженного металла приводит к дальнейшему повышению в нем водорода и появлению так называемой водородной хрупкости, проявляющейся в хрупком разрушении изделий в процессе эксплуатации.

Необходимость проведения длительного травления термообработанных деталей также способствует наводороживанию металла.

3.1.2. Термическая обработка алюминиевых сплавов

Большинство из легирующих компонентов образует с алюминием твердые растворы с ограниченной растворимостью, а также интерметаллиды типа $CuAl_3$, $MnAl_6$, $CuMgAl_2$ и т.д. Растворимость легирующих компонентов и интерметаллидов в алюминии изменяется при изменении температуры, это позволяет путем термической обработки получать разнообразие структуры, характеризующееся различным отклонением состояния сплава от равновесного.

Равновесная структура промышленных алюминиевых сплавов представляет собой твердый раствор легирующих компонентов в алюминии с включением интерметаллидных фаз ($CuAl_2$, Mg_2Si и т.д.). При такой структуре сплавы обладают, как правило, низкой прочностью и высокой пластичностью.

Самой неустойчивой при обычной температуре структурой в алюминиевых сплавах является перенасыщенный твердый раствор легирующих компонентов в алюминии, концентрация которых может в десятки раз превышать равновесную. При такой структуре *Al*-сплавы пластичны, но значительно прочнее, чем в равновесном состоянии.

Для достижения максимальной прочности у термически упрочняемых сплавов необходимо получить некоторую промежуточную структуру, которая соответствует начальным стадиям распада пересыщенного твердого раствора легирующих компонентов в алюминии.

Для алюминиевых сплавов широкое распространение получили три вида термообработки: отжиг, закалка, старение.

Отжиг алюминиевых сплавов применяют для приближения их структуры к равновесной. В практике используют три вида отжига: гомогенизационный отжиг слитков ($t = 450-540^{\circ}\text{C}$, выдержка 4-40 час.); рекристаллизационный отжиг изделий, полученных деформацией ($t = 300-500^{\circ}\text{C}$, выдержка 0,5-2 часа); отжиг термически упрочненных сплавов с целью разупрочнения ($t = 350-450^{\circ}\text{C}$, выдержка 1-2 часа).

Закалка алюминиевых сплавов заключается в нагреве сплава до температуры, при которой избыточные интерметаллоидные фазы полностью или большей частью растворяются в алюминии, выдержке при этой температуре и быстром охлаждении до комнатной температуры для получения перенасыщенного твердого раствора. Температура нагрева определяется на основании диаграммы сплава, а продолжительность нагрева зависит от структурного состояния сплава, габаритов (толщины) изделия и типа применяемого оборудования.

При закалке нагрев до слишком высоких температур вызывает окисление и частичное плавление металла по границе зерен, что резко снижает прочность и пластичность (пережог) сплава.

Старение алюминиевых сплавов заключается в выдержке закаленного сплава при комнатной температуре несколько суток (естественное старение) или в течение 10-24 ч при повышенной температуре (искусственное старение). В процессе старения происходит распад пересыщенного твердого раствора, что сопровождается упрочнением сплава.

Эффект упрочнения при закалке и старении зависит от природы упрочнителя, размеров его частиц, количества фаз и их распределения. Наибольшее упрочнение алюминиевых сплавов достигается благодаря CuAl_2 , CuMgAl_2 (β -фаза) и MgSi , имеющих сложную структуру и состав, отличный от α -твердого раствора.

Если сплав после естественного старения кратковременно (несколько секунд или минут) нагреть до определенной температуры и затем быстро охладить, то упрочнение полностью снимается, и свойства сплава будут соответствовать свежезакаленному состоянию. Это явление получило название “возврат”.

Упрочнение термической обработкой (закалка плюс старение) проводится для деформируемых алюминиевых сплавов: дуралюминов (Д1, Д16), сплавов

авиаль (АВ), высокопрочных алюминиевых сплавов (В95, В96), алюминиевых сплавов дляковки и штамповки (АК6, АК8), жаропрочных сплавов (АК4-1, Д20) и ряда литейных сплавов (АЛ1, АЛ8).

Деформируемые сплавы на основе алюминия с марганцем или магнием (АМг, АМц) закалке не подвергаются, т.к. эффект закалки и старения невелик. Их применяют в отожженном состоянии и после наклепа.

Упрочнение ряда литейных сплавов АЛ2, АЛ4 достигается их модифицированием (введением добавок титана, циркония, бора, ванадия и др.), а не за счет термической обработки.

Необходимо помнить, что сложность процессов, проходящих в алюминиевых сплавах при нагреве, требует деликатного к ним обращения со стороны термистов и технологов-гальваников, особенно при работе с высокопрочными сплавами. Например, при анодировании высокопрочных сплавов, требуется четкая регламентация температуры и длительности сушки, так как даже кратковременный нагрев до 100°C и выше приводит к разупрочнению сплавов.

3.1.3. Термическая обработка меди и медных сплавов

Для сплавов на основе меди термическая обработка не имеет такого большого значения, как для стали и алюминия. Наиболее широко применяется отжиг, использующийся как для снятия внутренних напряжений, так и для удаления дендритной ликвации (свинцовистая бронза). Нормализации при температуре 650°C или закалке с 950°C в воду подвергают алюминиевые бронзы (БрАЖ9-4). Наиболее хорошо упрочняется с помощью закалки с 760 - 780°C в воду и старения при 300 - 350°C в течение двух часов бериллиевая бронза. При этом твердость повышается до 350 - 400 НВ.

3.2. Химико-термическая обработка стали

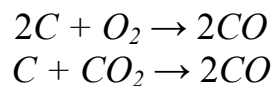
Химико-термическая обработка - это процесс термической обработки изделий в активных средах с целью изменения химического состава, структуры и свойств поверхностных слоев металла. Ее проводят для повышения твердости, износостойкости и коррозионной стойкости изделий. К наиболее распространенным процессам химико-термической обработки относятся: цементация, азотирование, планирование (нитроцементация), борирование, диффузионная металлизация.

Цементация. Под цементацией понимают процесс насыщения углеродом изделий из низкоуглеродистых сталей (до 0,25%), в результате чего изделия становятся двухслойными - поверхность науглероживается до 0,8-1% С, а сердцевина остается ненауглероженной. Изделие после цементации подвергают отжигу или нормализации для измельчения зерна с последующей закалкой и низким отпуском, при этом сердцевина не принимает накали и остается пластичной и может работать в условиях динамических нагрузок, а поверхность становится твердой (закалка на мартенсит). Толщина слоя чаще всего составляет 0,5-2 мм.

Цементацию проводят с использованием как твердого, так и газообразного

карбюризаторов. В настоящее время в практике используется довольно большое количество разнообразных твердых карбюризаторов. Наиболее простыми являются смеси на основе древесного угля (80-90%) и карбонатов натрия, кальция и бария (10-20%).

При цементации в твердом карбюризаторе детали загружаются в специальные ящики и засыпаются карбюризатором. После частичной или полной герметизации ящики устанавливают в печь, нагревают до 900-950°C и выдерживают в течение 8-10 часов. В процессе нагревания в ящике возрастает концентрация CO , образующегося за счет взаимодействия угля с кислородом воздуха, и углекислым газом, выделяющимся при термическом разложении карбонатов



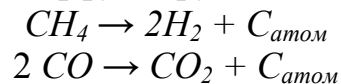
Оксид углерода (II), соприкасаясь с поверхностью изделия, распадается с выделением атомарного углерода



который диффундирует в поверхностные слои стали, изменяя их свойства.

Газовую цементацию применяют при массовом производстве, изделий, ее проводят в герметичных камерах. В качестве цементирующих газов используют оксид углерода (II) и углеводороды: метан, пропан.

При 900-950°C газообразные продукты разлагаются с выделением атомарного углерода, который диффундирует в поверхностный слой



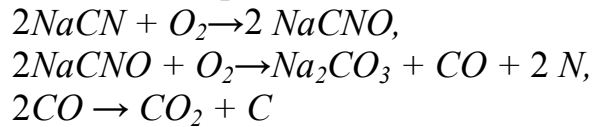
Наиболее распространенной термической обработкой цементированных деталей является закалка от 800-850°C с последующим отпуском при 150-200°C. При газовой цементации деталей широкое распространение получила непосредственная закалка из цементационной печи с предварительным подстуживанием до 800 - 840°C.

Азотирование. Азотирование осуществляют для повышения твердости, износостойкости и коррозионной стойкости изделий. Оно заключается в насыщении поверхностных слоев стали азотом при температуре 500-600°C, в результате чего на поверхности стали образуется твердый раствор азота в железе, а также нитриды железа и легирующих элементов. Азотированию подвергаются изделия из углеродистых, но чаще легированных сталей с низким содержанием Cr , Al , Mo , W , V . Процесс проводят в течение 25-90 ч в герметичных камерах в присутствии аммиака. При нагревании аммиак разлагается с выделением азота, который и диффундирует в сталь. Толщина азотированного слоя составляет 0,3-0,6 мм, твердость 1000-1200 НВ.

Цианирование и нитроцементация. Цианированием (нитроцементацией) называют совместное насыщение стали углеродом и азотом для повышения твердости и износостойкости поверхностного слоя.

Цианирование проводят путем нагрева изделий в расплавах цианидов

($NaCN$, KCN , $Ca(CN)_2$) и нейтральных солей ($NaCl$, $BaCl_2$, Na_2CO_3 др.). Цианиды в процессе цианирования окисляются кислородом воздуха с выделением азота и углерода, диффундирующими в поверхностные слои изделий, например:



Различают три вида цианирования: низкотемпературное (540-560°C), среднетемпературное (820-860°C), высокотемпературное (920-960°C). С ростом температуры возрастает количество углерода, диффундирующего в сталь. Так, цианированный слой, полученный при 840-860°C, содержит углерода 0,6-0,7%, азота 0,8-1,2%, при температуре 930-960°C - 0,8-1,2% углерода и 0,2-0,3% азота. Время цианирования определяет толщину цианированного слоя и изменяется в широких пределах - от 0,5 до 6 часов.

Цианирование имеет некоторые преимущества перед цементацией: более короткое время для получения слоя заданной толщины, меньше деформация и коробление деталей сложной формы, более высокое сопротивление коррозии. Недостатком цианирования является высокая стоимость и ядовитость цианистых солей.

Нитроцементация проводится в газовых смесях, твердых смесях и пастах. Наиболее распространена газовая нитроцементация. Она проводится в газовой смеси, состоящей из науглероживающего газа (CO , триэтанолламин) и аммиака. Температура нитроцементации зависит от ее вида: низкотемпературная 550-560°C, высокотемпературная 850-930°C. Структура нитроцементированного слоя состоит из мелкокристаллического мартенсита, мелких равномерно распределенных карбонитридов и 25-30% остаточного аустенита. Высокое содержание аустенита обеспечивает хорошую прирабатываемость (например шестерен). Твердость слоя после термической обработки составляет HRC 58-62. Нитроцементации подвергают сложные детали, склонные к короблению.

Борирование. Диффузионное насыщение поверхности металла соединениями бора в виде боридов железа Fe_2B и FeB применяют для повышения износостойкости и красностойкости деталей, в том числе работающих при повышенных и пониженных температурах, знакопеременных и ударных нагрузках или в агрессивных и абразивных средах. Борированию можно подвергать любые марки стали, его проводят в смеси борсодержащих порошков, паст, газов или в расплаве солей. Насыщающие смеси (расплавы, порошки и пасты) состоят из борнесущих соединений (карбида бора, бора аморфного, буры, боридов магния, борного ангидрида, тетрафторбората калия и т.д.), активаторов (фтористый натрий, хлористый натрий, фтористый аммоний и т.д.), восстановителей (окись алюминия, фтористый алюминий и т.д.) в различных композиционных сочетаниях. Как правило, насыщающие смеси можно использовать многократно (15-20 раз) без существенного корректирования их состава или с небольшой добавкой активаторов. Процесс ведется при температуре 900-930°C, продолжительность борирования 3-4 часа. Толщина борированного слоя 0,1-0,2 мм, микротвердость 1200-1800 кгс/мм².

Диффузионная металлизация - это поверхностное насыщение стали

алюминием (алитирование), хромом (термохромирование), кремнием (термосилицирование). Повышает жаростойкость, коррозионную стойкость, износостойкость и твердость изделий. Так, алитированная сталь приобретает высокую окислительную стойкость (до 850-900°C), термохромированная сталь имеет высокую коррозионную стойкость в азотной кислоте, пресной и морской воде, окислительную ее до 800°C, кроме того, хром повышает твердость и износостойкость стали. При силицировании сталь приобретает высокую коррозионную стойкость в морской воде, в азотной, серной и соляной кислотах и несколько повышенную устойчивость против износа.

Поверхностное насыщение стали металлами и кремнием проводят при температуре 900-1050°C в течение 6-12 часов в соответствующих порошкообразных смесях (обычно ферросплавы и 0,5-5% NH_4Cl), погружением в расплавленный металл (алюминий) или насыщением из газовой среды. При газовом методе чаще применяются летучие хлористые соединения металлов ($AlCl_3$, $CrCl_3$, $SiCl_4$), образующиеся при воздействии хлористого водорода (или хлора) на металлы или их сплавы с железом при высоких температурах. Хлориды взаимодействуют с железом, и выделяющийся в атомарном состоянии металл диффундирует в железо.

4. ОСНОВНЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

4.1. Виды сталей и их коррозионные свойства

4.1.1. Классификация сталей

Существует несколько видов классификации стали.

Классификация по химическому составу. В зависимости от химического состава стали делятся на углеродистые и легированные. В свою очередь, среди углеродистых сталей выделяют низкоуглеродистые (содержание углерода до 0,5%), среднеуглеродистые (0,25-0,6%), высокоуглеродистые (более 0,6%). Легированные стали делятся на низколегированные (суммарное содержание легирующих элементов до 2,5%), среднелегированные (2,5-10%), высоколегированные (свыше 10%).

Классификация по качеству. Под качеством стали понимают совокупность ее свойств, определяемых технологией металлургического процесса. Качество стали определяет механические свойства, структуру, однородность химического состава. Основным показателем качества стали является содержание в ней вредных примесей серы и фосфора. Стали обыкновенного качества содержат до 0,06% серы и 0,07% фосфора, качественные стали не более 0,04% серы и фосфора, высококачественные не более 0,015% серы и 0,025% фосфора.

Существует много способов улучшения качества стали. Приводим их сокращенные обозначения, общепринятые в металлургической технической литературе: обработка синтетическими шлаками - СШ, бескремнистое раскисление - БР, непрерывное литье заготовок - НЛЗ, внепечное вакуумирование

- ВВ, открытая дуговая плавка - ОД, открытая индукционная плавка - ОИ, вакуумно-дуговая плавка - ВД, вакуумно-индукционная плавка - ВИ, электрошлаковый переплав - ЭШП, вакуумно-дуговой переплав - ВДП, электроннолучевой переплав ЭЛП, плазменно-дуговой переплав - ПДП.

Классификация по структуре. Структуру стали определяет как ее химический состав, так и технология заключительной термообработки. Различают стали аустенитные, ферритные, мартенситные, аустенитно-ферритные, аустенитно-мартенситные, мартенситно-ферритные и др.

Структура стали во многом определяет ее механические свойства. Так, двухфазные стали, например аустенитно-ферритные, обладают лучшими прочностными характеристиками, чем однофазные (аустенитные или ферритные).

Классификация по назначению. В зависимости от применения все стали разделяются на три группы: конструкционные, инструментальные, особого назначения. В практическом плане классификация по назначению является наиболее важной.

4.1.2. Конструкционные стали

Конструкционными называют стали, применяемые для изготовления деталей машин и механизмов, конструкций и сооружений самого широкого назначения. Кроме комплекса высоких механических показателей, они должны обладать и хорошими технологическими свойствами - легко обрабатываться давлением (прокатка, ковка, штамповка и т.д.), резанием, хорошо свариваться, максимально прокаливаться и иметь малую склонность к деформациям и трещинообразованию при закалке и т.д.

Конструкционные стали могут быть углеродистыми и легированными.

Углеродистые конструкционные стали подразделяют на стали обыкновенного качества (ГОСТ 380-88), качественные стали (ГОСТ 1050-74), автоматные стали (ГОСТ 1414-75), стали для фасонного литья (ГОСТ 977-75).

Конструкционные углеродистые стали обыкновенного качества более дешевы, чем качественные. В процессе выплавки они меньше очищаются от примесей и содержат большое количество серы, фосфора и неметаллических включений. В зависимости от назначения и гарантируемых свойств они подразделяются на три группы.

Группа А - стали с гарантированными механическими свойствами без учета химического состава. Обозначаются буквами Ст (сталь) и цифрами 0, 1, 2, 3...6. Чем больше число, тем больше углерода в стали и, следовательно, тем выше ее прочность (σ_b) и ниже пластичность. Например, для Ст0 σ_b больше 31 кгс/мм², а для стали Ст6 - больше 60 кгс/мм².

Группа Б - стали с гарантированным химическим составом. В обозначении марки стали впереди ставится буква Б (например, БСт0 - сталь с содержанием углерода менее 0,23%, а БСт6 - с содержанием углерода 0,38-0,495%).

Группа В - стали повышенного качества, с гарантированным химическим составом и механическими свойствами. В обозначении марок этой группы впереди вводится буква В. Стали группы В изготавливают следующих марок: ВСт2,

ВСтЗ, ВСт4, ВСт5.

Стали групп Б и В применяют в тех случаях, когда изделие надо подвергать горячей деформации или проводить упрочняющую термическую обработку.

В зависимости от степени раскисления (степени удаления кислорода из жидкой стали) углеродистые стали обыкновенного качества различают на спокойные (сп), кипящие (кп), полуспокойные (пс).

Спокойные стали получают полным раскислением металла в печи, а затем в ковше. Содержание закиси железа в этих сталях минимальное, что обеспечивает “спокойное” застывание металла в изложнице.

Кипящие стали полностью не раскислены. Поэтому они до затвердевания содержат повышенное количество FeO . При застывании в изложнице закись железа реагирует с углеродом металла, при этом образуется CO , выделение которой создает впечатление кипения металла. В слитке кипящей стали содержится большое количество газовых пузырей. Если такие полости имеют чистые неокисленные стенки, то при горячей прокатке они завариваются. Кипящие стали более дешевые. По сравнению со спокойной и полуспокойной сталями они более склонны к старению и хладноломкости и хуже свариваются. Но вместе с тем кипящие стали обладают высокой пластичностью и хорошо принимают вытяжку в холодном состоянии.

Полуспокойные стали представляют собой стали промежуточного типа.

Степень раскисления при маркировке сталей указывается после обозначения группы стали. Например:

Ст4пс - сталь №4 группы А, полуспокойная;

БСт5сп - сталь №5 группы Б, спокойная;

ВСт4кп - сталь №4 группы В, кипящая.

Конструкционные углеродистые стали качественные выплавляются в мартеновских печах. В зависимости от степени раскисления они могут быть спокойными или кипящими. По сравнению с углеродистыми сталями обыкновенного качества их выплавляют с соблюдением более строгих условий в отношении состава шихты, ведения плавки и разливки. К сталям предъявляются более высокие требования, в частности, в отношении состава - сужены пределы по содержанию углерода, меньше содержание серы (до 0,04%) и фосфора (до 0,04%), количества неметаллических включений. Качественные углеродистые стали маркируются цифрами 08, 10, 15...70, которые указывают среднее содержание углерода в сотых долях процента.

Автоматные стали используют для малонагруженных деталей (болтов, гаек, винтов и т.п.), которые изготавливаются на быстроходных станках-автоматах. При этом получается высокое качество поверхности. Это достигается повышением в сталях содержания серы (до 0,15-0,30%), и фосфора (до 0,05-0,15%).

Стали маркируют буквой А (автоматная) и следующей за буквой цифрой, которая указывает содержание углерода в сотых долях процента. Например, А12, А20, А30 и т.п. При повышенном содержании в стали марганца в маркировку вводится буква Г, например А40Г.

Углеродистые стали для фасонного литья широко применяются для отливки

деталей, используемых в транспортном машиностроении, в производстве металлургического оборудования, арматуры, деталей трубопроводов и пр. В маркировке сталей указывается среднее содержание углерода в сотых долях процента с последующей буквой Л (литая). Например, 15Л, 25Л, 35Л. Чем больше в стали углерода, тем выше ее прочность, но меньше пластичность и вязкость.

Конструкционные углеродистые стали всех видов имеют низкую коррозионную стойкость как в условиях электрохимической коррозии, так и при высокотемпературной газовой коррозии. Повышение в составе сталей содержания серы и неметаллических включений приводит к снижению коррозионной стойкости, в связи с чем наиболее высокую коррозионную активность проявляют автоматные стали. Эксплуатация изделий, изготовленных из углеродистых конструкционных сталей в коррозионно-активных средах, требует обязательной их защиты - смазки, нанесения металлических и неметаллических покрытий, осушки и ингибирования окружающей среды и т.д.

Углеродистые стали - удобный объект для гальваностегии. Отсутствие легирующих компонентов, а следовательно, и низкая способность к пассивированию, позволяет получить хорошее сцепление со сталями большинства покрытий. При подготовке поверхности под покрытие особое внимание необходимо уделить процессу травления при снятии окалины, и ржавчины - в результате травления на поверхности стали может образоваться слой шлама (частицы вытравленного цементита и углерода). Достаточно эффективно такой шлам удаляется химическим способом только в растворах, содержащих азотную кислоту. Шлам можно удалить механическим способом и при анодной поляризации (за счет газовой выделения) в щелочных растворах.

Легируемые конструкционные стали. Легирующие конструкционных сталей осуществляется с целью изменения и улучшения их механических и технологических свойств (ГОСТ 4543-71). Основными легирующими элементами является хром (до 1,8%, чаще 0,8-1,1%), никель (0,5-4,5%), кремний (0,5-1,2%) и марганец (0,8-1,8%). Вольфрам, молибден, ванадий, титан, бор и другие элементы в качестве самостоятельных присадок не применяют, а вводят в сочетании с хромом, никелем и марганцем для дополнительного улучшения свойств.

Свойства сталей, а следовательно, их применение зависят как от вида легирующих компонентов, так и от их количества. Различают стали: низколегированные, используемые при изготовлении крупных сварных конструкций, мостов, кранов, резервуаров, судов, валов и т.п.; стали для деталей с повышенной твердостью поверхности и вязкой сердцевиной (цементируемые, азотируемые, упрочняемые токами высокой чистоты); улучшаемые стали - для деталей типа валов, шатунов, осей, зубчатых колес; автоматные легированные стали; рессорно-пружинные стали; стали для подшипников и пр.

Маркировка легированных сталей проводится цифрами и буквами, например 15Х, 45ХФ, 30ХГС, 12ХНЗА. Двухзначные цифры, приводимые в начале маркировки, указывают среднее содержание углерода в сотых долях процента; последующие буквы обозначают легирующий элемент: А - азот, Б - ниобий, В - вольфрам, Г - марганец, Д - медь, Е - селен, К - кобальт, Н - никель, М - молибден, П - фосфор, Р - бор, С - кремний, Т - титан, Ф - вольфрам, Х - хром, Ц - цирконий,

Ч - редкоземельный металл, Ю - алюминий. Цифры после букв легирующего элемента указывают примерное содержание легирующего элемента (целые проценты), а отсутствие цифры - что оно составляет до 1,5% и менее. Порядок букв в маркировке обычно указывает порядок введения легирующего компонента в сталь.

Основная масса легированных конструкционных сталей имеет содержание фосфора менее 0,035%, серы менее 0,035%. Такие стали называют качественными.

Высококачественные стали содержат вредных примесей гораздо меньше (серы менее 0,025%, фосфора менее 0,025%) и маркируются дополнительно буквой А, которая ставится в конце обозначения, например, сталь 30ХГСА, 35ХН1М2ФА.

Особо высококачественные стали выплавляются с содержанием серы менее 0,015%, фосфора менее 0,025% и обозначаются буквой Ш в конце маркировки, например 30Х1СШ.

Буква Ш присутствует также в маркировке подшипниковых сталей, но в этом случае она ставится в начале, например ШХ15, ШХ15СГ.

Общая концентрация легирующих компонентов в этих конструкционных сталях невелика. Поэтому в коррозионном отношении такие стали лишь незначительно превосходят углеродистые стали как при газовой коррозии, так и при коррозии в электролитах. Повышенной коррозионной стойкостью отличаются лишь стали, содержащие в своем составе 2-3% меди. В условиях атмосферной коррозии такие стали обладают повышенной склонностью к пассивации.

Особых трудностей подготовка таких сталей перед нанесением гальванических и химических покрытий, как правило, не вызывает.

4.1.3. Инструментальные стали

Инструментальными сталями называют углеродистые и легированные стали, обладающие высокой твердостью, прочностью и износостойкостью. Их применяют для изготовления измерительных инструментов, режущих инструментов и штампов. Содержание углерода в таких сталях повышают (0,7-1,5%), что значительно увеличивает твердость (особенно после термической обработки - закалки и низкого отпуска).

Углеродистые инструментальные стали (ГОСТ 1435-74) применяют для изготовления сверл, метчиков, разверток, резцов, фрез и другого режущего инструмента, а также штампов простой формы. После термообработки твердость составляет 60-65 HRC. Кроме того, режущие части инструмента должны иметь высокую износостойкость, достаточную прочность при некоторой вязкости для предупреждения поломок инструмента в процессе работы.

Углеродистые стали инструментальные маркируются буквой У (углеродистая). Следующие за буквой цифры (например У7, У8, У10 и т.п.) показывают среднее содержание углерода в десятых долях процента. Буква А в конце маркировки указывает, что сталь высококачественная, например У8А.

Углеродистые инструментальные стали легко корродируют в растворах

электролитов, поэтому сохранность инструмента обеспечивается хранением его в условиях сухой атмосферной коррозии или за счет использования консервационных масел и ингибированной бумаги. При нагреве свыше 600°C углеродистые инструментальные стали склонны к окалинообразованию. Однако при таких температурах стали не работают, так как уже при температурах выше 190-200°C наблюдается снижение твердости инструмента.

Инструментальные стали редко покрываются гальваническими покрытиями. Исключение составляет использование хрома при покрытии штампов. В этом случае качественное, хорошо оцепленное покрытие может быть получено только при отсутствии на поверхности металла шлама, состоящего в основном из графита. Это может быть достигнуто исключением из технологии операция травления и проведением только кратковременной активации либо использованием специальных составов для удаления шлама после длительного травления.

Легированные инструментальные стали (ГОСТ 5950-73) менее чувствительны к перегреву, имеют большую прокаливаемость и позволяют проводить охлаждение при закалке в масле, что уменьшает деформацию и коробление инструмента. В этой связи легированные стали используются для изготовления инструмента сложной формы и с большим отношением длины к диаметру. Кроме того, легированные стали применяются для изготовления сложных и крупных штампов (как для холодного, так и для горячего деформирования) и для измерительного инструмента. Обычно инструментальные стали легируются небольшим количеством легирующих элементов (0,5-3%). Однако в некоторых сталях глубокой прокаливаемости содержание основного, легирующего элемента может быть повышено до 5-6%, например сталь 9Х5ВФ, 85Х6НФТ, а в штамповых сталях для деформирования в холодном состоянии даже до 12%, например Х12ВМ, Х12Ф1.

Легированные инструментальные стали (9ХС, 9ХФ, 7Х3) маркируют цифрой, показывающей среднее содержание углерода в десятых долях процента, если его содержание менее 1%. При содержании углерода около 1% цифру не пишут. Буквы обозначают легирующие элементы, а следующие за ними цифры указывают содержание (в целых процентах) соответствующего легирующего элемента.

В связи с тем, что содержание легирующих элементов в инструментальных сталях обычно невелико, существенного влияния на коррозионную стойкость они не оказывают. В условиях наиболее распространенной атмосферной коррозии инструментальные стали лишь немногим более устойчивы, чем углеродистые.

Быстрорежущие стали составляют особую группу инструментальных сталей, обладают высокой теплостойкостью и способны поэтому сохранять мартенситную структуру и, соответственно, высокую твердость. Это важно, поскольку в режущей кромке инструмента при резании температура достигает 600-620°C. Инструмент из быстрорежущей стали позволяет повысить скорость резания в 2-4 раза.

Основными легирующими элементами, обеспечивающими теплостойкость

быстрорежущих сталей, являются, в первую очередь, вольфрам и его химический аналог - молибден. Ванадий и кобальт также повышают теплостойкость сталей.

Быстрорежущие стали маркируют буквой Р. Следующие за этой буквой цифры указывают среднее содержание основного легирующего элемента - вольфрама в процентах. Среднее содержание ванадия в стали обозначают цифрой за буквой Ф, кобальта - за буквой К. Среднее содержание хрома в большинстве быстрорежущих сталей составляет 4%, поэтому в обозначении марки стали оно не указывается. Наиболее распространенные в промышленности марки быстрорежущей стали: Р18, Р12, Р6М3, Р6М5.

Вольфрам, молибден, ванадий, кобальт существенно повышая теплостойкость сталей, не оказывают влияния на их коррозионную стойкость в электролитах. В связи с этим быстрорежущие стали могут храниться только в условиях сухой атмосферной коррозии или при осуществлении мероприятий по их защите (консервационные масла, смазки, ингибированные бумаги и пр.). Гальванические покрытия на быстрорежущие стали практически не наносятся.

4.1.4. Стали особого назначения

Стали особого назначения изготавливаются в соответствии с ГОСТ 5632-72 и в зависимости от основных свойств подразделяются на три группы:

1. Коррозионностойкие (нержавеющие) стали и сплавы, обладают стойкостью против электрохимической коррозии (атмосферной, почвенной, кислотной, солевой и т.п.);

2. Жаростойкие (окалиностойкие) стали и сплавы, обладающие стойкостью против химического разрушения поверхности в газовых средах при температурах выше 550°C, работающие в нагруженном или слабонагруженном состоянии;

3. Жаропрочные стали и сплавы, способные работать в нагруженном состоянии при высоких температурах в течение определенного времени и обладающие при этом достаточной жаростойкостью.

Коррозионностойкие легированные стали. Для повышения коррозионной стойкости сталей используют три основных компонента - хром, никель, марганец. Кроме того, довольно часто в небольших количествах добавляются молибден, медь, титан. В сталях специального назначения могут присутствовать алюминий, кремний, ниобий, цирконий и другие элементы.

Наличие легирующих элементов в стали может менять ее фазовый состав, а следовательно, и механические свойства. В зависимости от количества и вида добавки, коррозионностойкие стали могут быть ферритные, мартенситные, мартенситно-ферритные, аустенитно-мартенситные. Наилучшей пластичностью обладают стали с гомогенной структурой, т.е. структурой феррита и аустенита. Двухфазные стали обладают более высокими прочностными характеристиками.

Хром является основным компонентом, повышающим коррозионную стойкость стали. Он образует с железом непрерывный ряд твердых растворов. Повышение устойчивости связано с хорошей пассивируемостью хрома. Коррозионная стойкость стали при увеличении концентрации хрома меняется не постепенно, а в соответствии с правилом Таммана (см. рис.4.1). Резкое изменение коррозионной стойкости наблюдается при концентрации хрома 12,5; 25; 37,5%.

Из-за того, что часть хрома связывается углеродом в карбиды, хром в сталь вводят в количестве, несколько превышающем соответствующее значение по правилу Таммана. Примером служит сталь X13, X26.

Коррозионная стойкость хромистых сталей существенно зависит от содержания углерода. Чем выше содержание углерода, тем больше хрома расходуется на образование карбидов и тем больше обедняется твердый раствор хромом. Поэтому сталь 1X13 при прочих равных условиях более коррозионностойка, чем сталь 2X13 и тем более 3X13. Хромистые стали подвержены межкристаллитной коррозии, так как выпадение карбидов может происходить в основном по границам кристаллитов. В этой связи коррозионная стойкость хромистых сталей очень сильно зависит от термической обработки. Для сталей X13 лучшей является термическая обработка закалкой с отпуском. Повышение стойкости хромистых сталей к межкристаллитной коррозии достигается также легированием их небольшим количеством титана или ниобия. Эти элементы обладают большим сродством к углероду, поэтому образуют карбиды в первую очередь, предотвращая тем самым образование карбидов хрома.

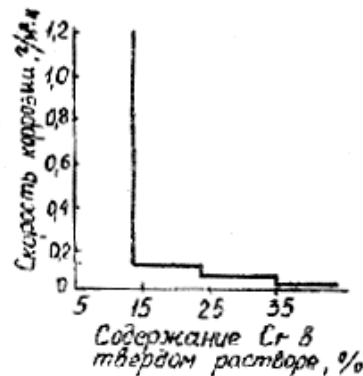


Рис.4.1. Влияние концентрации хрома в стали (C_{Cr}) на скорость ее коррозии (K)

Хромистые стали отливаются, штампуются, протягиваются, но плохо свариваются. Они устойчивы против атмосферной коррозии, коррозии в воде, окислительных средах, но они недостаточно устойчивы в растворах серной кислоты и в средах, содержащих хлор-ионы. Повышение устойчивости сталей в этих средах достигается введением в их состав никеля.

Хромоникелевые стали или хромоникельмарганцевые стали имеют обычно аустенитную или аустенитно-ферритную структуру, марганец в этих сталях выступает в качестве заменителя никеля для снижения их стоимости. Стали этого типа устойчивы в условиях атмосферной коррозии и коррозии в водных растворах, в растворах азотной кислоты с концентрацией не выше 10% и температуре до 70°C, фосфорной кислоты с концентрацией не выше 60% и температуре до 100°C, в растворах органических кислот.

В растворах разбавленной серной кислоты и хлоридных солей щелочных и щелочноземельных металлов хромоникелевые стали более устойчивы, чем хромистые, но подвергаются точечной коррозии и коррозионному растрескиванию.

Наиболее распространенными сталями этого вида являются аустенитные

стали X18H9T и X18H10T. Титан в хромоникелевые стали вводится также для снижения склонности их к межкристаллитной коррозии. Более дешевыми заменителями этих сталей являются аустенитно-ферритные стали, в которых часть никеля заменена хромом, например сталь X21H5T и хромоникельмарганцевые стали, например X18Г8H2T.

Для повышения устойчивости сталей в средах, содержащих хлор-ионы, и растворах серной кислоты хромоникелевые стали дополнительно легируют молибденом (X17H13M2T, X21H6M2T) и медью (X23H23M3Д, X23H28M3ДЗТ).

Так как молибден способствует ферритообразованию, в сталях этого вида наряду с введением молибдена повышается концентрация никеля, что способствует сохранению однородной аустенитной структуры. В этой связи такие стали значительно дороже хромоникелевых.

Коррозионностойкие стали сравнительно редко подвергаются гальванической обработке. Довольно распространенная операция - получение на сталях прочных пассивных пленок путем химической или электрохимической (анодной) обработки в специально подобранных растворах. Наличие на поверхности стали прочных пленок затрудняет и даже делает практически невозможным получение прочносцепленных металлических покрытий. Чтобы обеспечить адгезию, перед операцией получения покрытий проводится специальная подготовка поверхности, при которой оксидные пленки со стали удаляются и создаются условия, при которых они вновь не образуются.

Жаростойкие стали. Основным легирующим элементом таких сталей является хром, содержание которого составляет 5-30%. Повышение содержания хрома приводит к повышению жаростойкости. Так сталь 15X5М (5-6% хрома) выдерживает нагрев до 600°C, а сталь 08X13 (13-14% хрома) до 850°C, 12X17 и X25 - соответственно 850-900°C и 1100-1200°C. Однако с ростом концентрации хрома ухудшаются технологические свойства сталей, в частности ее обрабатываемость.

Дополнительными легирующими компонентами при получении жаростойких сталей является кремний и алюминий. Эти элементы существенно повышают окислостойкость, но одновременно значительно ухудшают обрабатываемость. Поэтому они вводятся в сталь в небольших количествах: кремний - 1-3%, алюминий - 1-5%.

Широко используется в практике сплав, содержащий 20-30% хрома и 3-5% алюминия, - хромаль. Высокой жаростойкостью обладают сплавы на основе никеля - нихром, хастеллой и др.

Жаропрочные стали. Стали этого типа используются для конструкций, работающих при высоких температурах и приложении высоких механических напряжений. С целью сохранения способности стали сохранять при этом заданные механические свойства разработаны жаропрочные стали. Например, 15ХМ5, 15ХВФ, 40Х9С2, 40Х10С2М, 15Х12ВНМФ, 20Х23Н18 и др.

Как жаростойкие, так и жаропрочные стали гальванической обработке не подвергаются.

4.2. Чугуны

Чугуны - железоуглеродистые сплавы, содержащие более 2,14% углерода. В зависимости от состояния углерода, входящего в состав сплавов, чугуны подразделяются на белые и серые. Чугуны, у которых углерод находится в связанном состоянии в виде цементита Fe_3C , называются белыми. Такие чугуны тверды, хрупки, не поддаются механической обработке. В серых чугунах углерод полностью или частично содержится в свободном состоянии в форме пластинчатого графита.

По назначению чугуны подразделяются на перекрачные (белые) и машиностроительные. Перекрачные чугуны (ГОСТ 805-80) в основном используются для получения стали и в небольших количествах - для получения ковкого чугуна. К машиностроительным чугунам относят серый, ковкий высокопрочный и антифрикционный чугун.

Присутствие углерода в виде графита в машиностроительных чугунах разобщает сталистую структуру и резко снижает механические и пластические свойства. Вместе с тем графит дает ряд преимуществ чугунам перед сталью. Они легко обрабатываются резанием, так как образующаяся стружка легко ломается, обладают хорошими антифрикционными свойствами, мало чувствительны к дефектам поверхности, надрезам и т.п. Кроме того, чугуны имеют более низкую температуру плавления, высокую жидкотекучесть и хорошую заполняемость форм металлом по сравнению со сталями. Поэтому машиностроительные чугуны широко применяются для изготовления деталей машин, не испытывающих значительных растягивающих и ударных нагрузок.

Серый чугун называют чугун, излом которого имеет серый цвет (ГОСТ 1412-85). Содержание углерода в сером чугуне, применяемом в качестве машиностроительного, колеблется от 2,8 до 3,8% (до 0,8% C находится в связанном состоянии, остальное - в форме графита). Кремний в чугуне содержится в широких пределах - от 0,5 до 5%. Он влияет на структуру и свойства чугуна и усиливает процесс графитизации. Содержание марганца в серых чугунах колеблется от 0,8 до 1,2%. Марганец в отличие от кремния препятствует процессу графитизации. Сера, присутствующая в чугунах (от 0,08 до 0,12%), снижает жидкотекучесть и механические свойства. Присутствие фосфора (до 0,3%) улучшает жидкотекучесть чугуна. Объясняется это тем, что фосфор образует легкоплавкую эвтектику ($950^{\circ}C$), состоящую из аустенита и фосфида железа (Fe_3P), а твердые участки фосфидной эвтектики повышают твердость и износостойчивость.

По структуре чугуны подразделяют на три группы:

1. Ферритный чугун, состоящий из феррита и графита.
2. Ферритно-перлитный чугун, состоящий из феррита, перлита и графита.
3. Перлитный чугун, состоящий из перлита и графита.

Маркируется серый чугун буквами СЧ с добавлением двух чисел: первое число указывает предел прочности при растяжении, а второе - предел прочности при изгибе. Например, марка СЧ15-32 показывает, что чугун имеет $\sigma_b = 150 \text{ МН/м}^2$ (15 кгс/мм²) и $\sigma_{изг} = 320 \text{ МН/м}^2$ (32 кгс/мм²).

Высокопрочным чугуном называется чугун, в котором графит имеет шаровидную форму в виде глобулей. Из всех видов графита наиболее благоприятен шаровидный, так как он меньше ослабляет металлическую основу и поэтому лучше сохраняет присущие ей свойства (прочность и пластичность). Шаровидная форма графита получается модифицированием жидкого серого чугуна перед заливкой в формы магнием, церием. Высокопрочный чугун обозначается буквами ВЧ (ГОСТ 7293-85) и цифрой (например ВЧ 50), где буквы обозначают высокопрочный чугун, а цифра соответствует минимальному значению временного сопротивления при растяжении в МПа 10^{-1} .

Металлическая основа высокопрочных чугунов такая же, как и серых, - ферритная, ферритно-перлитная, перлитная.

Ковкий чугун - условное название мягкого и вязкого чугуна. Он не подвергается ковке, но имеет по сравнению с серым чугуном более высокую пластичность. Углерод в ковком чугуне находится в виде включений графита округленной (хлопьевидной) формы.

Ковкий чугун получается в процессе отжига отливок, изготовленных из белых чугунов. Изделия из белых чугунов помещают в печь, нагревают до 950-1000°C и выдерживают длительное время при этой температуре для разложения первичного цементита Fe_3C с выделением графита отжига. Затем изделия охлаждают до температуры ниже критической (740-720°C) и выдерживают при этой температуре для разложения цементита эвтектического. Ковкий чугун может быть трех видов: ферритный, состоящий из феррита и углерода отжига, перлитный - из перлита и углерода отжига и ферритно-перлитный - из феррита, перлита и углерода отжига.

Ковкий чугун обозначают буквами КЧ и числами. Первое число указывает предел прочности при растяжении, а второе - относительное удлинение. Например, марка КЧ 45-6 показывает, что чугун имеет $\sigma_b = 450 \text{ МН/м}^2$ (45 кгс/мм²) и $\delta = 6\%$.

Ковкий чугун является более дешевым материалом по сравнению со сталью и используется для изготовления изделий, применяемых в автомобильной, тракторной промышленности, сельскохозяйственном машиностроении, вагоно-, станкостроении и т.д.

Антифрикционный чугун применяется для отливки деталей, работающих в узлах трения со смазкой. Он обозначается (ГОСТ 1585-85) буквами и цифрой через дефис, например: АЧ-4, АЧВ-1, АЧК-2. В обозначении марки АЧ - антифрикционный чугун, С - серый с пластинчатым графитом, К - ковкий с компактным графитом, цифры указывают порядковый номер марки.

Легированные чугуны. Основными элементами, используемыми для легирования чугунов, являются кремний, хром и никель.

Высококремнистые чугуны, содержащие 14,5-18% Si, относятся к группе кислотостойких сплавов и пригодны для работы в средах, содержащих соляную, серную, азотную, муравьиную, уксусную и другие кислоты, в морской воде, шахтных водах и растворах хлоридов различной концентрации и при различных температурах. Химическая устойчивость кремнистых чугунов настолько велика, что они стали незаменимым материалом для изготовления насосов, охлаждающих

устройств и трубопроводов.

Наиболее агрессивными по отношению к этим чугунам являются соляная кислота при повышенной температуре, плавиковая кислота, концентрированные растворы и расплавы щелочей, кипящая азотная кислота.

В промышленности распространены две марки кремнистых чугунов: С15 (0,5-0,8% C, 14,5-15% Si) и С17 (0,3-0,8% C, 16,0-18,0% Si). Чем больше в сплаве кремния, тем меньше должно быть углерода. Оптимальное содержание углерода соответствует эвтектическому составу для данного сплава. Содержание 14,3% масс Si в твердом растворе железокремнистого сплава соответствует 25% атом Si, т.е. согласно правилу Таммана, коррозионная стойкость кремнистых чугунов достигается при втором пороге устойчивости. При содержании кремния менее 14,5% коррозионная стойкость сплава недостаточна. При содержании кремния выше 18% коррозионная стойкость не улучшается, а механическая прочность снижается, хрупкость сплава возрастает настолько, что он становится практически непригодным. Коррозионная стойкость высококремнистых чугунов определяется пленкой двуокиси кремния, образующейся на поверхности; при механическом повреждении пленка под действием окислителей способна к "самозалечиванию".

Механические свойства железокремнистых сплавов плохие: помимо хрупкости, сплавы обладают высокой твердостью и не могут, поэтому прокатываться и обрабатываться, детали из этих сплавов получают только отливкой.

При дополнительном легировании высококремнистого чугуна молибденом в количестве 3-4% можно значительно повысить его стойкость в соляной кислоте. Такой сплав, например, устойчив в 30% соляной кислоте при 65°C.

Высокохромистые чугуны. Высокохромистые чугуны приобретают коррозионную стойкость только при концентрации хрома в них 28-35%. Необходимо учитывать, что значительная часть хрома связывается углеродом в карбиды (1% C связывает около 10% Cr), вследствие чего происходит сильное обеднение твердого раствора хромом и содержание свободного хрома в высокохромистых чугунах не выходит за пределы первого порога устойчивости (11,7% масс Cr).

Хромистые чугуны обладают высокой коррозионной стойкостью в окислительных средах и в некоторых расплавленных металлах (алюминий, свинец), но стойкость их в кислотах ниже, чем у высокохромистых нержавеющей сталей.

Высокохромистые чугуны не разрушаются при действии окислительных газовых сред при температуре 1000°C и выше, поэтому они применяются для изготовления деталей обжиговых печей, топок, лопастей, частей сушилок, плавильных горшков и т.д.

Никелевые чугуны. Никелевые чугуны обладают повышенной коррозионной стойкостью в расплавах солей и концентрированных растворах щелочей. В этой связи они успешно применяются для изготовления насосов, вентилях, фильтров и другой арматуры для работы в растворах гидроокиси натрия при концентрациях, не превышающих 50%. Коррозионная стойкость никелевых

чугунов в растворах хлоридов в десять раз выше, чем у серого чугуна. Кроме того, они значительно более жаростойкие (до 810°C).

4.3. Алюминий, и сплавы на его основе

После железа и его сплавов алюминий является вторым конструкционным металлом по распространенности и технической важности. Алюминий обладает малой плотностью (2,7 г/см³), низкой температурой плавления (660°C), высокой пластичностью, тепло- и электропроводностью. Алюминий легко поддается ковке, прокатке, волочению, резанию и т.д. Чистый алюминий имеет невысокие механические характеристики, поэтому в качестве конструкционного материала применяется редко. В практике обычно используются сплавы алюминия. Наибольшее распространение получили сплавы систем *Al-Cu*, *Al-Si*, *Al-Mg*, *Al-Cu-Mg*, *Al-Cu-Mg-Si*, *Al-Mg-Si*, *Al-Zn-Mg-Cu*. В равновесном состоянии эти сплавы представляют собой низколегированный твердый раствор и интерметаллоидные фазы *CuAl₂*, *Mg₂Si*, *CuMgAl₂*, *CuMg₄Al₆*, *Al₂Mg₂*, *Al₂Mg₃Zn₃* и др. По способу обработки алюминиевые сплавы можно разделить на четыре основные группы: деформируемые (для изготовления деталей обработкой давлением или резанием), литейные (для производства фасонных отливок), антифрикционные (для изготовления подшипников), спеченные (для получения деталей из порошков и порошковых брикетов).

В настоящее время существует два вида маркировки алюминиевых сплавов - буквенно-цифровая и цифровая. В буквенно-цифровой маркировке происхождение букв и цифр не поддается строгой систематизации, но некоторая символика существует.. Так, в сплаве АМц буква А - символ алюминия, Мц - символ марганца. В сплаве ВМг буквы Мг - символ магния. Кроме того, в буквенно-цифровых обозначениях могут присутствовать буквы Д - дуралюмин, АК - алюминий ковочный, В - высокопрочный алюминиевый сплав, АЛ - алюминиевый литейный, АО - сплав алюминий-олово, САС - спеченный алюминиевый сплав, САП - спеченный алюминиевый порошок (пудра). Цифры, следующие за буквами в некоторых сплавах, обозначают среднее содержание основного легирующего компонента (Амг 2, Амг 5) или просто номер сплава АЛ2, АК6 ; иногда они обозначают основные легирующие компоненты, при этом цифрой 1 обозначаются сплавы, легируемые медью и магнием, 2 - медью и марганцем, 3 - магнием и кремнием, 9 - цинком и магнием и т.д.

После цифр в буквенно-цифровых маркировках вновь часто идут заглавные буквы, характеризующие для деформируемых сплавов вид заключительной обработки, для литейных сплавов вид обработки и способ литья. Для деформируемых сплавов буквы означают: О - отжиг, Н - нагартовка, ГП - горячее прессование, Т4 - закалка и естественное старение, Т6 - закалка и искусственное старение, П - полунагартовка. Для литейных сплавов буквы, соответственно, означают: З - литье в землю, Д - литье под давлением, К - литье в кокиль, О - литье в оболочковые формы, В - литье по выплавляемым моделям, М - сплав модифицированный, Т1 - старение, Т2 - отжиг, Т4 - закалка, Т5 - закалка и

частичное старение, Т6 - закалка и старение полное, ТЧ - закалка и стабилизирующий отжиг.

Примеры обозначения алюминиевых сплавов: АМг5П - сплав алюминия с 5% магния полунагартованный, АЛ10В - алюминиевый сплав номер 10, литье по выплавляемым моделям.

Из-за бессистемности смешанная буквенно-цифровая маркировка делает невозможным механизированный учет. Поэтому для обозначения алюминиевых сплавов применяется также цифровая маркировка. В этом случае используется, система из четырех цифр.

Первая цифра 1 обозначает основу всех сплавов (алюминий), следующая цифра характеризует главный легирующий элемент или группу главных легирующих элементов. Последние две цифры характеризуют номер сплава: например сплав Д16 имеет обозначение 1160, сплав АМг2 - 1520.

Примеры некоторых алюминиевых сплавов всех четырех групп, основные легирующие компоненты и механические свойства приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 Алюминий и некоторые его сплавы

Группа	Вид сплава	Обозначение		Легирующие компоненты					Механические свойства		
		Буквенно-цифровое	Цифровое	Cu	Mg	Mn	Si	Другие	$\sigma_{0,2}$	σ_B	δ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Алюминий особой чистоты	A999	1010	не менее 99,98% Al не менее 99,95% Al					1,5	5	50
	Алюминий высокой чистоты ГОСТ 4784-74	АДоч Адч									
	Алюминий технической чистоты ГОСТ 4784-74	АД000 АД0		не менее 99,8% Al не менее 99,7% Al							
		АД00Е АД0			не менее 99,7% Al не менее 99,5% Al						
		АД0Е АД1		не менее 99,5% Al не менее 99,3% Al							
		АДС АД			не менее 99,3% Al не менее 99,0% Al						
		не менее 99,0% Al не менее 98,8% Al									
2	Деформируемые сплавы, упрочняемые термической обработкой										
	Дуралюмины	Д1	1110	3,8-4,8	0,4-0,8	0,4-0,8	-	-	22(Т4)	38(Т4)	12(пруток)
		Д16	1160	3,8-4,9	1,2-1,8	0,3-0,9	-	-	29,5(Т4)	45(Т4) 24(0)	14(Т4 пруток)
	Сплав авиаль	АВ	1340	0,1-0,5	0,45-0,9	0,15-0,35	0,5-1,2	-	28(Т4)	33(Т4)	12(Т4 пруток)
	Высокопрочные алюминиевые	В95	1950	1,4-2,0	1,8-2,8	0,2-0,6	0,5	5-7 Zn 0,1-0,25Cr	53-55	56-60	8
		В96		2,2-2,8	2,5-3,2	0,2-0,5	-	7,6-8,6Zn 0,1-0,25Cr	70(Т6)	72(Т6)	7(Т6)

	Ковочные алюминиевые сплавы	АК6	1360	1,8- 2,6	0,4- 0,8	0,4- 0,8	0,7- 1,2	-	30(T6)	42(T6)	13(T6)
		АК8	1380	3,9- 4,8	0,4- 0,8	0,4- 1,0	0,6- 1,2	-	38(T6)	48(T6)	19(T6)
	Жаропрочные алюминиевые сплавы	АК4-1	1141	1,9- 2,7	1,2- 1,8	-	-	0,8- 1,4Fe 0,8- 1,4Ni 0,02- 0,1Ti	27(T6)	41(T6)	13(T6)
		Д20		6-7	-	0,4- 0,8	0,3	0,1- 0,2Ti	30(T6)	40(T6)	10(T6 листы)
	Деформируемые алюминиевые сплавы, не упрочненные термической обработкой	АМц	1400			1,0- 1,6	-	-	5(0)	13(0)	23(0 пруток)
		АМг2	1520		1,8- 2,6	0,2- 0,6	-	-		27(H)	3(H)
		АМг3	1530		3,2- 3,8	0,3- 0,6	0,5- 0,8		10(0)	20(0)	5(0)
		АМг	1550		4,8- 5,8	0,3- 0,8	-	-	15(0)	25(0)	15(0 листы)
		АМг6	1560		5,8- 6,8	0,5- 0,8	-	-	28 (H)	38(H)	6(H листы)
3	Литейные сплавы ГОСТ 2685-75 (силумины)	АЛ2					10-13		8(3М) 12 (Д)	18(3М) 22(Д)	6(3М) 1,8(Д)
		АЛ4			0,17- 0,3	0,2- 0,5	8- 10,5		20(3М)	26(3М)	4(3М)
		АЛ1		3,75- 4,5	1,25- 1,75	-	0,7	1,75- 2,25Ni	26 (К)	30(К)	0,5
		АЛ7		4-5	0,03	0,1	1,2		11(3Т4)	22 (3Т4)	8(3Т4)
4	Алюминиевые антифрикционные сплавы: (подшипниковые) ГОСТ 14113-78 (механические свойства сплавов А03-1, А09-2 и АН2,5 после литья в кокиль, для сплава А020-1 после прокатки и отжига)	А03-1		0,8- 1,2			1,7- 2,1	2-4Sn 0,3- 0,5Ni		11	2
		А09-2		2,0- 2,5			0,3- 0,7	8- 10Sn 0,8- 1,2Ni		15	4,5
		А020-1		0,7- 1,2				17- 23Sn		11	30
		АН2,5						2,7- 3,3Ni		12	20
5	Спеченные алюминиевые сплавы Спеченные алюминиевые порошки	САС1					25-30	5-7Ni			
		САП1						6-9% Al ₂ O ₃		30-32	5-8

Коррозионная стойкость алюминия и его сплавов определяется прежде всего рН коррозионной среды и количеством примесных и легирующих

элементов. Алюминий относится к группе амфотерных металлов и поэтому мало устойчив в кислотах и щелочах, но в связи с большой склонностью к пассивации обладает повышенной устойчивостью в нейтральных средах (с pH от 3 до 9). Именно в таких средах преимущественно и эксплуатируется алюминий и его сплавы.

Наиболее коррозионноустойчивы сплавы САП ($Al-Al_2O_3$) и чистый алюминий, все остальные сплавы имеют более низкую коррозионную стойкость. Так, например, по стойкости к атмосферной коррозии баллом 5 (весьма стойкие) характеризуются технический алюминий, сплавы АМц, низко- и среднелегированные сплавы системы Al-Mg; средним баллом 4 (стойкие) - сплавы систем $Al-Si-Mg$ и $Al-Zn-Mg$; баллами 3 (удовлетворительно стойкие) и 2 (с пониженной стойкостью) - сплавы систем, содержащих медь.

Поражения алюминиевых сплавов при атмосферной коррозии и коррозии в нейтральных водных растворах носят, в основном, характер питтингов. В особо агрессивной промышленной атмосфере и растворах, содержащих хлор-ионы, возможно появление межкристаллитной и расслаивающей коррозии. Одновременное воздействие коррозионной среды и растягивающих нагрузок приводит к коррозионному растрескиванию алюминиевых сплавов.

Алюминий и его сплавы чувствительны к контактной коррозии. В обычной атмосфере усиливает коррозию контакт с медью и медными сплавами, с никелем и его сплавами, с серебром. Допустим контакт со сталями, кадмием, цинком, хромом, титаном, магнием. В морской и пресной воде не допустим контакт с медью и его сплавами, с титаном, с нержавеющей сталями, с никелем, оловом, свинцом, серебром. Допустим контакт с цинком и кадмием.

В связи с более высокой стойкостью чистого алюминия в сравнении с его сплавами в практике очень часто в качестве метода защиты используется плакирование алюминиевых сплавов чистым алюминием.

Для придания изделиям из алюминия красивого вида, специальных поверхностных свойств, а также для защиты от коррозии на алюминий иногда наносят покрытия из другого металла. Подготовка алюминия под гальваническое покрытие весьма специфична в связи с высокой склонностью его к пассивации и высокой электрохимической активностью. Большая склонность алюминия к образованию на поверхности окисной пленки Al_2O_3 также широко используется в практике. Электрохимическое окисление алюминия, называемое анодированием, применяется для улучшения внешнего вида изделий повышения их коррозионной стойкости и увеличения поверхностной твердости алюминиевых сплавов.

4.4. Медь и сплавы на ее основе

Медь и ее сплавы обладают рядом ценных механических, электрических и коррозионных свойств, что и определяет широкое использование их в качестве конструкционных материалов.

Чистая медь имеет температуру плавления $1083^{\circ}C$ и плотность $8,94 \text{ г/см}^3$. Прочность меди невелика, $\sigma_b = 20-25 \text{ кгс/мм}^2$, но она имеет высокую пластичность, $\delta = 30-35\%$ (после прокатки и отжига). Вследствие высокой

пластичности медь легко деформируется в горячем и холодном состоянии. Медь отличается высокой электропроводностью ($58 \text{ м/Ом}\cdot\text{мм}^2$) и теплопроводностью, поэтому широко применяют в электропромышленности в качестве электропроводящего материала.

Все примеси меди (*P, As, Fe, Al, Ni, Mn, Co*) понижают электропроводность меди, поэтому если от электропроводов не требуется высокая прочность, то применяется отожженная медь. Для подвесных же проводов (где требуется прочность) применяется нагартованная медь или медь с небольшими добавками активных упрочнителей (например, с добавкой 1% *C*). При этом электропроводность меди несколько снижается.

В зависимости от химического состава по ГОСТ 859-78 устанавливаются следующие марки меди: М00б (99,9% *Cu*), М0б (99,97), М1б (99,95), М1у, М1 и М1р (99,9), М2р и М2 (99,7), М3р и М3 (99,5), Буква М в обозначениях означает медь, цифры указывают на ее чистоту, прописные буквы после цифр указывают на способ изготовления (например, б - бескислородный, р - раскисление).

С медью ряд элементов (никель, цирконий, сурьма, олово, алюминий, мышьяк, железо, фосфор) образуют твердые растворы и химические соединения (сера, кислород), в то время как свинец, висмут практически нерастворимы в меди и в очень малом количестве образуют эвтектики.

Присутствие в меди примеси оказывает большое влияние на ее свойства. Наиболее часто в ней содержатся примеси никеля, сурьмы, олова, алюминия, мышьяка, железа, фосфора, которые образуют с медью твердые растворы и при этом улучшают механические свойства меди, но резко снижают (особенно сурьма и мышьяк) ее электропроводность и теплопроводность. Поэтому для проводников применяют медь марок МО и М1, содержащую не более 0,002% *Sb* и 0,002% *As*.

Для изготовления деталей машин чистую медь применяют редко из-за ее пониженной прочности. Для улучшения механических свойств медь легируется цинком, оловом, алюминием, кремнием, бериллием. Сплавы меди с цинком называются латунные, сплавы меди с оловом, алюминием, кремнием, бериллием - бронзами.

Латуни имеют техническое применение при содержании цинка до 50%. Им присущи положительные свойства меди при более высокой прочности и лучших технологических свойствах. Наибольшее применение находят простые латуни марок Л90, Л80, Л60 и др. - для изготовления деталей теплообменного оборудования, трубопроводов, насосов для морской воды.

Латунь маркируется буквой Л (латунь), после которой следуют буквы, обозначающие дополнительные легирующие компоненты: А - алюминий, Ж - железо, К - кремний, М - марганец, Н - никель, С - свинец. После букв следуют цифры. Первые две цифры показывают среднее содержание меди, а остальные - содержание дополнительных легирующих элементов. Содержание цинка определяется по разности до 100%. Например, сплав ЛАЖ60-1-1 обозначает латунь с содержанием меди 60%, цинка 38%, алюминия 1%, железа 1%.

Бронзы подразделяются на оловянистые и специальные (безоловянистые), название последних определяется основным легирующим компонентом (например, бериллиевая бронза, алюминиевая бронза).

Оловянистые бронзы при содержании олова 8-10% имеют: хорошую стойкость в разбавленных неорганических кислотах, в ряде органических кислот, достаточно прочны и технологичны при отливке, поэтому промышленные бронзы марок Бр0Ц10-2, Бр0Ц8-4 являются наиболее распространенным материалом для деталей арматуры, насосов и теплообменного оборудования, работающего в пресной и морской воде.

Безоловянистые бронзы имеют высокие прочностные, антикоррозионные и антифрикционные свойства. По назначению и свойствам безоловянистые бронзы разделяются на деформируемые и литейные. Наибольшее применение в различных отраслях машиностроения получили алюминиевые бронзы.

Бронзы маркируются буквами Бр (бронза), после которых следуют буквы, обозначающие легирующий компонент: О - олово, А – алюминий, К - кремний, Б - бериллий, Ц - цинк, Ф - фосфор. После букв следуют цифры, отделяющиеся друг от друга дефисами, цифры указывают содержание в бронзе соответствующих легирующих компонентов в процентах. Пример: сплав Бр ОЦСНЗ-7-5-1 обозначает бронзу оловянистую с дополнительным легированием цинком, свинцом, никелем. Содержание олова в бронзе 3%, цинка 7%, свинца 5%, никеля 1%.

Механические свойства и назначение некоторых конструкционных сплавов меди приведены в таблице 4.2.

Специальное применение находят сплавы меди с никелем, обладающие повышенными декоративными и коррозионными свойствами. Сплав меди с 19-20% никеля (МН19) называется мельхиором. Мельхиор более устойчив против коррозии во многих кислотах и щелочах, чем нержавеющие стали, он пригоден и для работы при повышенных температурах. Из мельхиора изготавливают медицинские инструменты, монеты, посуду и украшения. Мельхиор с 30% никеля (МНЖМц 30-0,8-1) применяют для изготовления конденсаторных труб.

Сплавы меди с никелем и цинком называются нейзильбером. Наибольшее применение получил сплав МНЦ15-20 (15% никеля, 20% цинка). Он обладает высокой коррозионной стойкостью и имеет красивый серебристый цвет. Нейзильбер применяют в приборостроении, для деталей часов, для изготовления мединструментов, технической посуды.

Имеющая более высокий положительный потенциал ($\varepsilon^\circ = + 0,34 \text{ В}$), чистая медь в условиях атмосферной коррозии в воде значительно более устойчива, чем железо, и поэтому с давних пор применяется для изготовления кровли, водопроводов, статуй, настенных украшений, вывесок. Атмосферная стойкость меди связана с образованием на поверхности защитных пленок, затрудняющих коррозионное разрушение. В определенных условиях на меди и бронзе образуется характерное покрытие “патина”, которое не только защищает от коррозии, но и придает изделиям приятный внешний вид.

Коррозионная стойкость меди сильно зависит от присутствия в атмосфере примесей и влажности. При относительной влажности выше 63% скорость коррозии меди значительно возрастает. Заметно увеличивается скорость разрушения меди в присутствии сероводорода. В городских условиях наиболее вредными загрязнениями для меди и медных сплавов являются продукты

сгорания топлива (угля, нефти) и выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания (автомобили, тепловозы).

Таблица 4.2. Назначение и механические свойства некоторых сплавов меди

Сплавы	Вид обработки	Маркировка	σ_b , кгс/мм ²	δ , %	Назначение
1	2	3	4	5	6
Латунь	Латуни, обрабатываемые давлением (механические свойства после отжига)	ЛА77-2	38	47	Конденсаторные трубки в морском судостроении
		ЛАЖ66-1-1	45	50	Прутки, трубки, высокопрочные детали, работающие в морской воде
		ЛК80-3	30	40	Поковки и штамповки для коррозионно-стойких деталей машин
	Латуни для фасонного литья	ЛА67-2,5 Литье в кокиль	40	15	Коррозионностойкие детали в морском судостроении и общем машиностроении
		Литье в землю	30	12	-//-
		ЛКС80-3-3 Литье в кокиль	30	15	Литые подшипники и втулки неответственного назначения
		Литье в землю	25	7	-//-
		ЛМцЖ52-4-1 Литье в землю	50	15	Авиадетали, несущие сильную нагрузку, подшипники, арматура
Оловянистые бронзы	Бронзы для фасонного литья	Бр0ЦСНЗ-7-5-1 Литье в землю	18	8	Арматура, работающая в морской и пресной воде, втулки, подшипники
		Литье в кокиль	21	5	-//-
		Бр0ЦС5-5-5 Литье в кокиль	15	6	Втулки, подшипники и другие детали, работающие на трение
		Бр0ЦС5-5-5 Литье в землю	18	4	-//-

	Бронзы, обрабатываемые давлением	Бр0Ф6,5-0,15 После отжига	35-45	60-70	Листы, ленты. Проволока для пружин
		После холодной деформации	70-80	7,5-12	Шестерни, втулки
		Бр0Ц4-3 После отжига	35	40	Арматура в химической промышленности, токоведущие пружины, контакты
		После холодной деформации	55	4	-//-
Алюминиевые бронзы	Обработка давлением	БрА5 После прокатки и отжига	38	65	Нити, пружины, мембраны сильфонов
		После холодной деформации	75	5,0	-//-
	Литье	БрАЖ9-4 Литье в землю Литье в кокиль	40 50	10 12	Прутки, поковки, фасонное литье
	Литье	БрАЖН10-4-4 Литье в кокиль	60	6	Трубы, прутки, фасонное литье
	Давление	БрАЖН10-4-4 После холодной деформации	75-83	9-15	Трубы, прутки, поковка
Бериллиевые бронзы	Давление	БрБ2 После прокатки и отжига	40-60	40-50	Ответственные детали узлов трения, работающих при высоких скоростях, повышенных удельных давлениях и температуре. Пружинящие контакты
		После холодной деформации	60-95	2-4	
		После закалки и старения	130-135	1,5	-//-
Кремнистые бронзы	Давление	БрКМц3-1 После прокатки и отжига	38	45	Лента, проволока, пружины, работающие в агрессивных средах. Сварные резервуары в пищевой промышленности
		После холодной деформации	70	7	

Латуни как в условиях атмосферной коррозии, так и в растворах электролитов подвергаются обесцинкованию. При нагружении латунных деталей может проявиться коррозионное растрескивание, оно особенно вероятно в атмосферах, содержащих аммиак или соли аммония. Для улучшения коррозионных свойств латунь легируется дополнительными элементами, в частности введение мышьяка препятствует обесцинкованию и коррозионному растрескиванию.

Все виды бронз характеризуются высокими антикоррозионными свойствами. Так, например, оловянистые бронзы устойчивы к атмосферной

коррозии в сухом и влажном паре, в пресной и морской воде, в сухих газах без нагревания; алюминиевые бронзы обладают высокой коррозионной стойкостью в ряде сред окислительного характера и в морской воде при больших скоростях ее потока. Вместе с тем в некоторых средах (например, стоячая морская вода) наблюдается питтинговая коррозия бронз, а в условиях нагружения - их коррозионное растрескивание.

Для придания поверхности медных и латунных деталей специфичных свойств (например, понижения контактного сопротивления, улучшения декоративных свойств) они иногда подвергаются гальванической обработке (золочение, серебрение, никелирование, оксидирование и т.п.) Гальваническая обработка меди и ее сплавов достаточно традиционна и не имеет серьезных специфических отличий.

5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ - РАСТВОР

При погружении металла в раствор, содержащий его ионы, возникает обмен ионами между металлом и раствором. Движущей силой этого обмена является различие химического потенциала иона в металле и в растворе. Первоначально скорость перехода ионов, например, из металла в раствор, не равна скорости обратного перехода. Неэквивалентность обмена приводит к возникновению на поверхности металла заряда того или иного знака, который замедляет преобладающий переход и ускоряет переход в противоположном направлении - устанавливается равновесие, характеризующееся определенным значением скачка потенциала на границе электрод-электролит. Граница при этом имеет заряд, со стороны раствора возникает равный по величине заряд противоположного знака - образуется двойной электрический слой. Кроме того, под действием химических сил и сил Ван-дер-Ваальса происходит адсорбция частиц на поверхности металла. Таким образом, граница раздела металл-электролит имеет сложное строение, которое определяется как свойствами металла (строение кристаллической решетки, работа выхода электрона), так и свойствами жидкой фазы (состав, природа растворителя, энергия сольватации).

Под действием таких факторов, как внешний источник зарядов или наличие окислителей, в жидкой фазе динамическое равновесие на границе металл-раствор может нарушиться, что приведет к сдвигу потенциала от равновесного значения - поляризации. Если поляризация отрицательна, будет преобладать процесс восстановления $Me^{+Z} + Ze \rightarrow Me$, т.е. на поверхности металла будут образовываться атомы, которые в дальнейшем будут встраиваться в кристаллическую решетку металла - возникает и будет развиваться процесс построения твердой фазы - электрокристаллизация.

В случае сдвига потенциала в положительную сторону будет преобладать процесс $Me \rightarrow Me^{+Z} + Ze$, т.е. металл в виде ионов будет переходить в раствор, что приведет к разрушению кристаллической решетки - к анодному растворению. Этот процесс лежит в основе электрохимической коррозии.

5.1. Электрокристаллизация. Влияние различных факторов

Процесс электрокристаллизации можно разделить на следующие основные стадии:

1. Доставка разряжающихся ионов из объема электролита к наружной границе диффузной части двойного слоя;
2. Вхождение иона в плотную часть двойного электрического слоя с частичной десольватацией, возникновением адсорбированных ионов (ад-ионов);
3. Собственно электрохимическая реакция, в которой ионы (ад-ионы) окончательно теряют гидратную оболочку и их заряд нейтрализуется электронами, образовавшийся атом адсорбируется поверхностью (ад-атом);
4. Диффузия ад-атомов по поверхности электрода к местам роста и построения кристаллической решетки путем вхождения в узел кристаллической решетки либо образования двух- и трехмерных зародышей.

Согласно известным представлениям об образовании зародышей новой фазы, необходимым условием этого процесса является начальное пересыщение. Процесс возникновения кристалла новой фазы начинается с образования зародыша. Возникший зародыш термодинамически устойчив только при условии, что химический потенциал вещества в нем равен химическому потенциалу того же вещества в насыщенном растворе. В очень маленьком кристалле велика доля атомов, находящихся на поверхности и менее прочно связанных с остальными, что приводит к неустойчивости этого образования и к его растворению. Поэтому термодинамически устойчив только зародыш определенной (критической) величины. Работа, затрачиваемая на образование зародыша, будет тем меньше, чем меньше критические размеры зародыша. Связь между размерами сферического зародыша и пересыщением задается соотношением Томпсона

$$RT \ln \frac{C_{\text{ПЕР}}}{C_{\text{НАС}}} = \frac{2\sigma v}{r}, \quad (5.1)$$

из которого видно, что чем больше пересыщение ($C_{\text{ПЕР}}/C_{\text{НАС}}$), тем меньше радиус (r) зародыша (σ - поверхностное натяжение, v - мольный объем вещества зародыша).

Образование такого зародыша требует затраты работы

$$A_1 = \sigma S, \quad (5.2)$$

где $S = 4\pi r^2$ - поверхность зародыша.

При образовании зародыша из пересыщенной фазы получается выигрыш в работе A_2 связанный с переходом системы из пересыщенного состояния в насыщенное. Этот выигрыш равен

$$RT \ln \frac{C_{\text{ПЕР}}}{C_{\text{НАС}}} \quad \text{на I моль, т.е.}$$

$$A_2 = \frac{4}{3} \frac{\pi r^2}{v} RT \ln \frac{C_{\text{ПЕР}}}{C_{\text{НАС}}}. \quad (5.3)$$

Подставив в выражение (5.3) значение $RT \ln = \frac{C_{ПЕР}}{C_{НАС}}$ из (5.1), получим

$$A_2 = \frac{4}{3} \pi r^2 2\sigma = \frac{2}{3} \sigma S$$

Тогда работа образования зародыша $A_{зар}$ будет равна

$$A_{зар} = A_1 - A_2 = \frac{1}{3} \sigma S. \quad (5.4)$$

Подставляя сюда вместо S его значение $4\pi r^2$, а затем вместо r его значение, полученное из (5.1), определим:

$$A_{зар} = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3 v^2}{R^2 T^2 \left(\ln \frac{C_{ПЕР}}{C_{НАС}} \right)^2}. \quad (5.5)$$

Все вышеприведенные рассуждения справедливы и для процессов возникновения зародышей металла в процессе его электрокристаллизации. В этом случае роль пересыщения играет поляризация, т.е. для работы образования жидкого металлического зародыша можно записать

$$ZF\eta = \frac{2\sigma v}{r}. \quad (5.6)$$

Для электрохимического образования трехмерных зародышей твердого металла

$$ZF\eta = \frac{2\sigma_i v}{h_i}, \quad (5.7)$$

где η - поляризация;

σ_i - поверхностное натяжение i -й грани кристаллического зародыша;

h_i - расстояние до i -й грани от точки внутри кристалла, выбранной так, что отношение расстояний от нее до любой равновесной грани к поверхностному натяжению этой грани одинаковы.

Тогда работа образования зародыша

$$A_{зар} = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3 v}{Z^2 F^2 \eta} = \frac{K}{\eta^2}, \quad (5.8)$$

где K - совокупность постоянных величин, входящих в выражение $A_{зар}$.

Вероятность образования трехмерных зародышей новой фазы определяется величиной $A_{зар}$, следовательно, скорость их формирования в условиях протекания электрохимического процесса, т.е. плотность тока i тоже должна быть функцией $A_{зар}$.

$$i = Ae^{-\frac{A_{зар}}{RT}} = Ae^{-\frac{K}{RT\eta^2}} \quad (5.9)$$

или

$$\ln i = \ln A - \frac{K}{RT} \frac{1}{\eta^2}, \quad (5.10)$$

$$\frac{1}{\eta^2} = a + b \ln i, \quad (5.11)$$

где a и b - константы, получающиеся при образовании (5.10).

Рост кристалла при электрокристаллизации может идти в результате образования двумерных зародышей - грани атомов, образующих монослой. Двумерные зародыши, разрастаясь, заполняют поверхность грани. Вероятность появления двумерного зародыша и, следовательно, скорость роста кристалла можно связать с поляризацией аналогично рассуждениям для случая трехмерного зародыша. Тогда связь между поляризацией и плотностью тока выразится следующим уравнением:

$$\frac{1}{\eta} = a + b \ln i. \quad (5.12)$$

Возникший кристаллический зародыш растет за счет присоединения к нему вновь образующихся ад-атомов. На рис.5.1 схематически представлены возможные варианты присоединения образовавшихся ад-атомов (изображенных в виде кубиков) к зародышу.

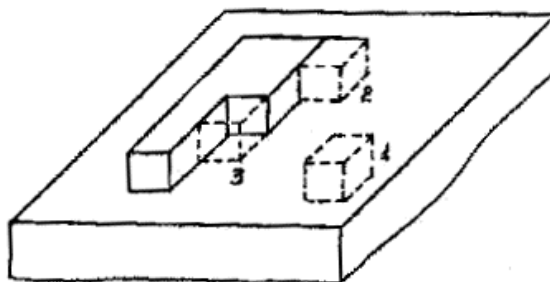


Рис.5.1. Вероятные положения ад-атомов при кристаллизации

Присоединение ад-атома приводит к выигрышу энергии, который тем больше, чем больше соседей оказывается у присоединяющегося атома. Так, ад-атом в положении 1 имеет одного соседа (под ним), в положении 2 - двух (под ним и рядом), в положении 3 - трех (под ним и два рядом). Соответственно от положения 1 к положению 3 возрастает выигрыш в энергии. Положение, в котором встраивание дает наибольший выигрыш в энергии, называется местом роста.

Процесс разряда иона металла с образованием ад-атома может происходить, строго говоря, в любой точке поверхности зародыша. Однако, как показали Бокрис и Конвей, вероятность этого акта в точке 3 исчезающе мала по сравнению с точкой 1, т.к. разряд гидратированного иона в точке 3 требует больших энергетических затрат, связанных с деформацией гидратной оболочки. Поэтому согласно современным представлениям процесс присоединения очередного атома к зародышу является протяженным во времени и пространстве, т.к. включает адсорбцию гидратированного иона, поверхностную диффузию ад-иона с частичной дегидратацией и постепенной нейтрализацией заряда, которые завершаются в месте роста.

Процесс электрокристаллизации определяется либо разрастанием двухмерных зародышей по поверхности электрода вплоть до их слияния, что приводит к покрытию поверхности монослоем атомов осаждающегося металла, либо ростом трехмерных зародышей не только в ширину, но и в высоту, до полного закрытия поверхности. Чем ниже скорость образования ад-атомов (плотность тока), тем меньше на поверхности зародышей, т.к. для их образования необходима дополнительная энергия. Рост имеющегося зародыша энергетически более выгоден, чем образование нового. Поэтому при малых плотностях тока катодные осадки получают крупнокристаллическими.

Повышение плотности тока связано с дальнейшим сдвигом потенциала от равновесного, т.е. с увеличением поляризации, играющей, как уже указывалось, роль пересыщения. Энергетические различия между точками 1, 2 и 3 (рис.5.1) исчезают, скорость образования зародышей возрастает. Создаются условия для образования мелкокристаллического осадка. Если отсутствуют концентрационные ограничения (доставка ионов к поверхности происходит без затруднений), получают плотные мелкокристаллические осадки. Если скорость доставки ионов к поверхности ниже скорости их потребления растущими многочисленными зародышами, раствор вокруг каждого из них быстро обедняется разряжающимися ионами, что приводит к остановке роста. Такая ситуация возможна в разбавленных растворах или при плотностях тока, близких к предельной ($C_i=0$). Остановка роста приводит к перераспределению плотности тока на участке поверхности, не занятом зародышами, и здесь создаются условия для возникновения и роста новых зародышей. За период остановки роста (до выравнивания концентрации вследствие диффузии ионов из объема) поверхность “старых” кристаллов пассивируется адсорбированным кислородом и другими ПАВ, и когда вновь создаются условия, рост и слияние отдельных кристаллов оказываются весьма затрудненными. Так возникает совокупность мелких плохо соединенных между собой кристаллов - порошок.

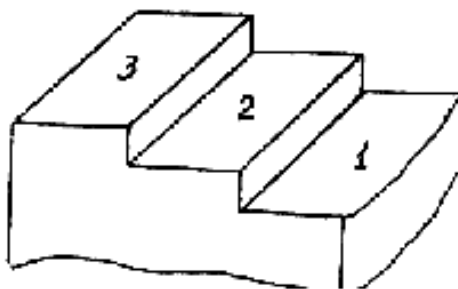


Рис.5.2. Ступенчатый рост кристалла

Согласно Эрдей-Грузу и Фольмеру, рост кристалла при электроосаждении происходит послойно в результате образования двухмерных зародышей, которые послойно заполняют поверхность грани. Новый зародыш появляется только после того, как предыдущий достиг края грани. Наблюдение над гранями растущих кристаллов в электронном микроскопе показывает, что по поверхности грани распространяются относительно толстые “пакеты”. Фронт роста такого пакета может иметь ступенчатое строение, отдельные ступени состоят из многих

десятков или сотен монослоев. Причина того, что отдельные двухмерные зародыши собираются в более толстые пакеты, могут быть следующие:

1. У фронта роста двухмерного зародыша 1 (рис.5.2) происходит быстрый разряд ионов металла и наступает обеднение раствора, вызывающее концентрационную поляризацию, что приводит к возникновению на поверхности растущего зародыша 1 нового зародыша 2, у фронта роста которого процесс повторяется и возникает зародыш 3 и т.д.

2. Описанные выше явления пассивации могут тормозить рост “старого” зародыша и перераспределять ток на образование нового.

3. Укрепление ступеней роста уменьшает поверхностную энергию растущего кристалла, следовательно, оно энергетически выгодно.

Наконец, при росте грани кристалла не всегда требуется периодическое образование на ней нового двухмерного зародыша. При наличии в кристаллической решетке дислокаций (см. раздел 1) рост грани идет бесконечно по спирали (рис.5.3) без образования нового зародыша.

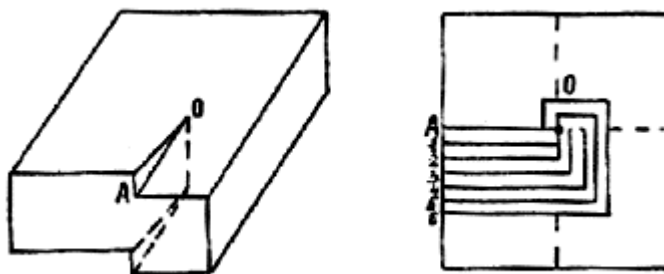


Рис.5.3. Рост винтовой дислокации

5.2. Структура электроосажденного металла. Влияние различных факторов.

До сих пор мы рассматривали отдельные стадии процесса электрокристаллизации - разряд ионов, возникновение и рост отдельного кристалла. В производственных условиях катодного выделения металлов, процесс образования поликристаллического осадка значительно сложнее. Осадок состоит из большого количества мелких кристаллов, и его характер определяется условиями их возникновения и роста, а также процессами взаимодействия между ними. Все факторы, влияющие на эти процессы (природа металла, состав электролита, режим электролиза), влияют и на качество осадков.

Разные металлы склонны образовывать осадки разной структуры в зависимости от кинетических характеристик процесса - катодной поляризации (ΔE) и тока обмена (i°) (таблица 5.1).

Металлы первой группы имеют низкие температуры и теплоты плавления, поэтому их атомы в кристаллической решетке проявляют достаточно, большую поверхностную подвижность. Ионы этих металлов имеют, как правило, малую склонность к комплексообразованию. При электрокристаллизации этих металлов из растворов их простых солей легко образуются крупные отдельные кристаллы, ориентированные по линиям тока.

Таблица 5.1. Классификация металлов по величине поляризации при их выделении и тока обмена

№ группы	Металлы	Поляризация, В	Ток обмена, А·м ⁻²	Средние размеры зерен осадка
I	<i>Hg, Ag, Tl, Pb, Cd, Sn</i>	$0 - n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10$	$\geq 10^{-5}$
II	<i>Bi, Cu, Zn</i>	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10 - n \cdot 10^{-1}$	$10^{-5} - 10^{-6}$
III	<i>Co, Fe, Ni</i>	$n \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-5}$	$\leq 10^{-7}$

При выделении из простых солей металлов второй группы образуются крупнокристаллические осадки, ориентированные к основе. Структура этих осадков весьма чувствительна к ингибированию ПАВ и кислородом и комплексообразованию в электролите, т.е. меняя состав раствора, можно добиться получения мелкокристаллических осадков вплоть до субмикроскопического уровня без ясно выраженных границ зерен.

Металлы третьей группы имеют высокую температуру плавления, поверхностная подвижность их атомов мала. Выделяются эти металлы с высокой поляризацией. В силу причин незаметным становится энергетический выигрыш при выделении на активных местах (ступенях граней, двухмерных зародышей), по всей поверхности образуются трехмерные зародыши, и осадок имеет тонкодисперсную столбчатую структуру. В растворах комплексных солей или при сильной адсорбции ПАВ и кислорода образуются осадки с неориентированными субкристаллами без ясных границ между зернами.

Металлы, полученные путем электрокристаллизации из водных растворов, по ряду свойств - магнитных, электропроводности, твердости, внутренним напряжениям - могут существенно отличаться от металлов, полученных кристаллизацией из расплавов. Это объясняется, во-первых, описанным выше влиянием состава раствора и режима электролиза, во-вторых - включением в электролитический осадок ПАВ, гидроксидов, оксидов, коллоидных частиц и водорода, существенно искажающих кристаллическое строение металла.

Известны случаи, когда в результате изменения режима электролиза изменялась кристаллографическая форма выделяющегося металла. Так, при электролитическом осаждении хрома в одних условиях можно получить осадки с объемно-центрированной кубической решеткой, а в других - с гексагональной плотноупакованной.

Анизотропия свойств по граням кристалла (см. раздел 1) в условиях электрокристаллизации ведет к анизотропии роста, т.е. к различной скорости роста разных граней, в результате чего кристаллы растут в определенных направлениях быстрее, чем в других. Этим объясняется возникновение предпочтительной ориентации кристаллов в процессе роста поликристаллического осадка. Этот общий порядок расположения кристаллов называется текстурой.

Общее кристаллографическое направление растущих кристаллов, называемое осью текстуры, чаще всего перпендикулярно плоскости осадка.

Причиной преимущественного роста той или иной грани кристалла является то, что работа образования двухмерного зародыша на этой грани меньше, чем на других (рис.5.4).

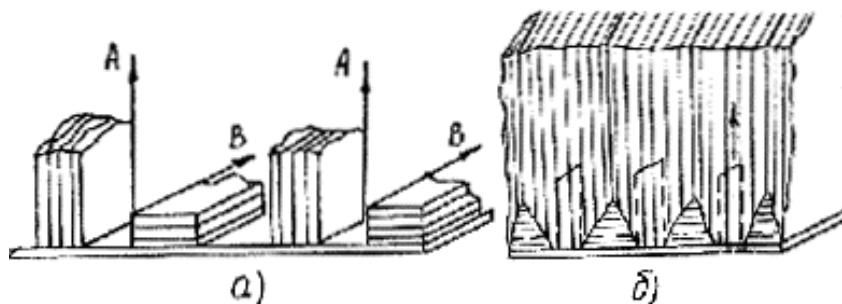


Рис.5.4. Схема образования текстуры при росте осадка:
а - начальная стадия; б - вырождение неблагоприятно ориентированных кристаллов;
А, В - первоначальные направления роста

В результате эта активная, быстро растущая грань постепенно исчезает за счет развития менее активных граней. Такой механизм приводит к возникновению первичной текстуры, обусловленной анизотропией кристалла. Возникновение текстуры может быть и вторичного характера, обусловленного либо пластической деформацией первичных кристалликов, вызванной внутренними напряжениями в осадке металла, либо адсорбцией ПАВ. Адсорбированные вещества, понижая поверхностное натяжение, облегчают возникновение плоскостей скольжения и тем самым сохраняют и дальнейшее развитие всегда образующихся микро-, и ультрамикротрещин, дислокаций и других дефектов поверхности. Кроме того, преимущественная адсорбция на некоторых гранях по сравнению с другими также увеличивает анизотропию роста и усиливает текстуру осадка.

Текстура осадка является весьма важной характеристикой в гальванотехнике, т.к. с ней тесно связаны такие свойства покрытий, как пористость, эластичность, микротвердость, характер внутренних напряжений. В связи с этим возможность влиять на текстуру позволяет получать осадки с заданными свойствами. Так, для практики очень важно получение блестящих покрытий. Практически весьма важной является возможность получения блестящих покрытий непосредственно из гальванической ванны, что исключает необходимость операции механического полирования, связанной с потерями цветных металлов и большой трудоемкостью. Некоторые авторы считают, что блеск гальванопокрытий связан с совершенством текстуры. Известно, что с ростом трещины, осадка совершенство текстуры растет, а блеск снижается. По мнению К.М. Горбуновой, для блеска покрытия имеет значение не столько собственно текстура, сколько ее благоприятная ориентация, т.е. осадки без преимущественной ориентации могут давать лучший блеск, чем ориентированные неблагоприятно.

Блестящие осадки, по мнению многих авторов, должны иметь размеры зерна меньше самых коротких волн видимого спектра. Но, например, медь при осаждении из цианистого электролита получается весьма мелкокристаллической, но не отличается блеском.

Согласно С.М. Кочергину, хорошо текстурированные мелкозернистые осадки могут не иметь блеска потому, что высота микрорельефа, образующегося на поверхности, исключает идеальное отражение. На зеркальной поверхности

допускаются только такие выступы, которые по своим линейным размерам в 20 раз меньше длины волны падающего света.

Например, размеры зерна электролитических осадков никеля находятся в пределах 1,9-2 мкм, что в 80 раз больше допустимой высоты микрорельефа для видимого света. Кроме того, под влиянием различных факторов происходит агрегатообразование, приводящее к росту размеров зерен. Высота микрорельефа растет по мере увеличения толщины осадка. Таким образом, без принятия специальных мер блестящий осадок никеля достаточной толщины не может быть получен. К таким мерам относится введение блескообразующих добавок, которые, увеличивая поляризацию, способствуют уменьшению размеров зерен и задерживают рост в перпендикулярном направлении, специфически адсорбируясь на активно растущих кристаллах.

5.3. Влияние свойств покрываемой поверхности

Большое влияние на структуру гальванически осажденных металлов оказывают природа и состояние поверхности, на которой происходит электрокристаллизация. Согласно теории зародышеобразования, работа образования сферического зародыша жидкой фазы в пересыщенном паре равна

$$A = \frac{1}{3} \sigma S. \quad (5.13)$$

где σ - поверхностное натяжение жидкости;
 S - поверхность зародыша. .

Если такой зародыш образуется на твердой плоской стенке, то работа его образования

$$A = \frac{1}{3} (\sigma_1 S_1 + \sigma_{12} S_2 - \sigma_2 S_2), \quad (5.14)$$

где σ_1 - поверхностное натяжение жидкости;
 σ_2 - поверхностное натяжение твердой поверхности;
 σ_{12} - поверхностное натяжение на границе жидкость - твердое тело.

Из уравнения (5.14) видно, что работа образования зародыша уменьшается благодаря выигрышу энергии, связанному с взаимодействием между частицами твердого тела и жидкости (смачивание). Эти представления сохраняют свою силу и для кристаллического зародыша, с той разницей, что поверхностное натяжение для разных граней различно. Поэтому для работы образования такого зародыша следует принять

$$A = \frac{1}{3} \sum \sigma_i S_i, \quad (5.15)$$

где суммирование проводится по всем равновесным граням кристалла.

Появление трехмерного кристаллического зародыша, также как и пузырька, облегчается присутствием твердой поверхности, причем величина уменьшения работы должна зависеть от природы поверхности, на которой образуется зародыш. Из уравнения (5.14) видно, что работа A будет тем меньше, чем меньше

величина σ_{12} на границе между имеющейся и вновь образующейся фазами, т.е. сходство между кристаллическими решетками обеих фаз облегчает появление зародыша. Важным фактором является смачиваемость поверхности электролитом, поэтому необходимо тщательно обезжировать поверхности перед нанесением гальванических покрытий.

При кристаллизации металла на одноименной монокристаллической основе до некоторой толщины осадка происходит достраивание кристаллической решетки основы. Однако влияние основы сказывается только до определенного предела, после которого возникают отклонения, связанные главным образом с присутствием примесей. Длительное осаждение на монокристалле приводит в конечном итоге к образованию поликристаллического осадка с беспорядочным расположением кристаллов.

При осаждении металла на одноименную поликристаллическую основу зародыши распространяются на всю поверхность зерна, повторяя его структуру. Так, при осаждении меди из кислого электролита на основу из поликристаллической меди грани раздела основа-покрытие отсутствуют, особенно если перед осаждением обнажить структуру основы травлением. Аналогичная картина наблюдается при осаждении никеля на никель.

При осаждении металла на инородную поликристаллическую основу вначале происходит образование трехмерных зародышей, которые концентрируются в местах выхода дефектов кристаллической решетки. Рост трехмерных зародышей происходит по монослойному механизму, поэтому в начальный период формируется структура осадка, близкая к структуре металла основы, а уже затем - свойственная металлу покрытия. Переходный слой от одной структуры к другой называется эпитаксиальным слоем.

Толщина эпитаксиального слоя определяется степенью различий между кристаллическими решетками металлов основы и покрытия, а также различиями в их структуре. Когда размеры решетки различаются менее чем на 15%, толщина эпитаксиального слоя может быть порядка десятых долей микрона. Далее структура покрытия приближается к структуре, характерной для данных условий электролиза. Явление эпитаксии тесно связано со сцеплением (адгезией) покрытия и основы. Весьма склонны к эпитаксии гальванические осадки меди, нанесенные из сернокислого электролита. Поэтому медь часто используют в качестве промежуточного слоя между основой (чаще всего сталью) и различными гальваническими покрытиями.

С явлением эпитаксии связывают также возникновение внутренних напряжений в гальванических осадках. Известно, что величина внутренних напряжений в большей степени зависит от природы металла основы и толщины покрытия. В начальные моменты осаждения внутренние напряжения имеют высокие значения, а по мере роста толщины слоя они уменьшаются до некоторого постоянного значения. Поскольку внутренние напряжения тесно связаны со структурой металлического слоя, следует заключить, что эпитаксиальный слой является как бы концентратором внутренних напряжений.

В практических условиях электролиза поверхность основы часто бывает деформирована в результате механической обработки (шлифования,

полирования), покрыта в большей или меньшей степени оксидами. Электронномикроскопические исследования показывают, что на полированной поверхности в первые моменты осаждения получается множество беспорядочно ориентированных трехмерных зародышей, рост которых определяется условиями электролиза и в конечном итоге - природой осаждаемого металла и не зависит от структуры основы.

Таблица 5.2 Внутренние напряжения никелевого покрытия на различных металлах при различных способах обработки поверхности

Металл основы	Способ обработки	Стрела прогиба, мм
Медь	Полирование	2,5
Медь	Шлифование	4,0
Латунь	Полирование	3,0
Латунь	Шлифование	5,0
Сталь	Полирование	2,5
Сталь	Шлифование	4,0

Рядом авторов было показано, что для осадков значительной толщины (около 20 мкм) состояние поверхности основы оказывает существенное влияние на внутренние напряжения. Так, осадки никеля, полученные в сернокислом электролита, при нанесении на шлифованную поверхность имеют большие внутренние напряжения, чем нанесенные на полированную основу. По-видимому, это связано с различной толщиной и структурой эпитаксиального слоя.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что для получения ненапряженного эпитаксиального слоя, способствующего хорошей адгезии покрытия, необходимо создать условия для воспроизводства им структуры металла основы. Для этого нужно перед нанесением покрытий подвергать основу легкому протравливанию - активации, в процессе которого удаляются остаточные тонкие слои оксидов, образовавшиеся в межоперационный период, и проявляется кристаллитная структура основы. Явление эпитаксии необходимо также учитывать при нанесении многослойных покрытий.

5.4. Особенности электрокристаллизации сплавов

Проблема электрокристаллизации сплавов в настоящее время приобретает все большую актуальность в связи с расширением требований, предъявляемых к свойствам металлических покрытий. При исследованиях электроосаждения сплавов установлено, что, варьируя в широких пределах условия протекания процесса, можно изменять не только природу и количество входящих в сплав компонентов, но и фазовое строение сплавов при неизменности химического состава. Это дает возможность получать покрытия с гораздо более широким спектром свойств, чем при осаждении чистых металлов.

При исследованиях структуры сплавов, полученных путем электрокристаллизации, было установлено, что в ряде случаев образующиеся

сплавы находятся в полном соответствии с диаграммой состояния (*Ag-Cd*, *Pb-Sn*), в то время как состав фаз в других электролитических сплавах не соответствует диаграмме состояния (*Ag-Pb*, *Cu-Sn*), что указывает на возникновение метастабильных фаз - пересыщенных твердых растворов, интерметаллидов.

При совместном осаждении двух взаимно нерастворимых в условиях электролиза металлов с существенно различными радиусами атомов каждый из них образует свою кристаллическую решетку, в результате чего осадок представляет собой механическую смесь кристаллов. Это происходит, например, при совместном осаждении меди и золота. Последующим прогревом можно получить в сплаве фазы, соответствующие диаграмме состояния.

Образование при совместном осаждении двух металлов однофазных пересыщенных растворов было рассмотрено К.М. Горбуновой и Ю.М. Полукаровым. Оно происходит в том случае, когда возникновение собственной фазы более электроотрицательного компонента на поверхности более электроположительного затруднено (несоответствие кристаллических решеток). Кроме того, образование пересыщенных твердых растворов происходит при потенциалах положительнее тех, при которых возможно образование собственной фазы более электроотрицательного компонента. Это приводит к внедрению атомов последнего в кристаллическую решетку более электроположительного металла.

При достижении потенциала выделения более электроотрицательного компонента появляется возможность его осаждения в виде самостоятельной фазы вместе с фазой пересыщенного твердого раствора. Так, отмечается, что после достижения потенциала выделения свинца наряду с пересыщенным твердым раствором свинца в меди появляется вторая фаза - чистый свинец.

Таким образом, фазовый состав электролитически осажденных сплавов зависит не только от кристаллохимических свойств компонентов, но и от условий электроосаждения.

Метастабильность электролитически осажденных сплавов приводит к неустойчивости их состава. Так, пересыщенный твердый раствор свинца в серебре (8,4% *Pb* при пределе растворимости 1,3%) после прогрева при температуре 300°C переходит в насыщенный твердый раствор с выпадением избыточного свинца.

Часто наблюдается слоистая структура электролитических сплавов, возникающая вследствие чередующегося обеднения прикатодного слоя ионами более электроположительного компонента, в результате чего достигается потенциал выделения более электроотрицательного компонента с одновременным диффузионным выравниванием концентрации ионов более благородного металла. После отжига слоистая структура обычно исчезает (рекристаллизация).

Явление рекристаллизации метастабильных гальванических осадков происходит не только при электроосаждении сплавов, но и чистых металлов, например, олова. Оловянные покрытия при хранении склонны к образованию нитевидных кристаллов ("усов"). Это явление отмечается также для кадмия, цинка, ряда сплавов. Образования "усов" можно избежать, если проводить термообработку свежесоздаваемых покрытий (для олова - прогрев при 180-200°C

в течение 9 часов или оплавление). К явлениям рекристаллизации относится и переход олова из белой модификации в серую (оловянная чума) с потерей способности к пайке. Электролитическое легирование олова другими металлами (висмутом, сурьмой, свинцом) замедляет этот процесс.

Метабильность электролитических сплавов связана с повышенным запасом энергии частиц в кристаллической решетке, т.е. в сравнительно высокой их подвижности, что в условиях химической неоднородности фаз сплава приводит к диффузии частиц. Диффузия в системе основа-покрытие приводит как к положительным результатам (улучшение сцепления), так и к отрицательным (ухудшение внешнего вида покрытия, ускорение рекристаллизации (при попаданий цинка, марганца в оловянное покрытие)).

5.5. Анодное растворение металлов и коррозия

Выше отмечалось, что анодное растворение металлов может происходить как под действием внешнего тока, так и в качестве одной из сопряженных реакций коррозионного процесса. В первом случае влияние кристаллохимической неоднородности поверхности на скорость анодного растворения в значительной степени нивелируется поляризацией. Во втором - энергетические различия участков поверхности твердого тела имеют гораздо большее значение. Атомы металла, находящиеся на выступах микрорельефа поверхности, менее прочно связаны с решеткой.

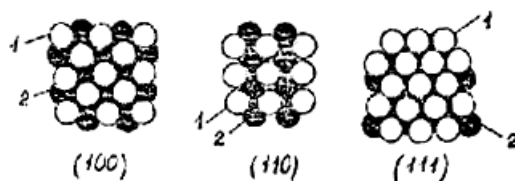


Рис.5.5. Расположение атомов в плоскостях (100), (110), (111) решетки гцк:
1 - наружный слой атомов, 2 - второй слой атомов

При прочих равных условиях, чем меньше число ближайших соседей у атома и больше расстояние между атомами (длина связи), тем выше удельная поверхностная энергия.

С другой стороны, чем меньше удельная поверхностная энергия грани, тем выше для нее работа выхода электрона, т.е. анизотропия свойств граней должна проявляться в их электрохимических характеристиках. Так, стационарный потенциал коррозии наиболее “рыхлей” грани более отрицателен, чем стационарный потенциал плотноупакованной грани, т.е. наиболее “рыхлая” грань растворяется с наибольшей скоростью. Отмечается также значительная анизотропия потенциалов нулевого заряда граней. Так, различие между значениями потенциалов нулевого заряда граней монокристалла цинка достигает 0,1 В, что ведет к анизотропии адсорбционных свойств разных граней. Совокупность перечисленных явлений ведет к анизотропии скорости коррозии различных граней. Так, грань с наибольшей плотностью атомов обладает наименьшей склонностью к питтинговой коррозии.

5.6. Влияние деформации металла и термической обработки на скорость анодного процесса

Пластическая деформация увеличивает плотность активных участков на поверхности и приводит к увеличению скорости ее анодного растворения. Иными словами, механические воздействия ведут к искажению кристаллической решетки металла и к увеличению ее несовершенства. Общеизвестно, что коррозионная стойкость деформированных металлов снижается. Экспериментально установлено преимущественное растворение металла в местах выхода дислокации на поверхность, по границам зерен, блоков. Деформация ведет к росту плотности дислокаций. Согласно Коттреллу, атомы примесей собираются в виде атмосферы вокруг дислокаций, существенно увеличивая скорость коррозии металла.

Г.В. Акимов считает, что у деформированного металла более низкая работа выхода электрона. Увеличивая плотность дислокаций, пластическая деформация ведет к увеличению адсорбции молекул растворителя и анионов на поверхности, в результате чего также может расти скорость разрушения решетки металла.

К усилению локального растворения металла за счет выхода на поверхность дислокаций ведут и упругая, и пластическая деформации.

Повышение скорости растворения деформированного металла связывают с накоплением в нем потенциальной энергии в виде остаточных напряжений. Относительно причин влияния остаточных напряжений на коррозионное поведение металла существуют две точки зрения:

- снижение термической устойчивости металла;
- нарушение защитных свойств оксидных пленок вследствие их растрескивания и повышения дефектности оксида.

О термодинамическом состоянии металла можно судить по величине его равновесного потенциала, сдвиг которого в отрицательную сторону указывает на повышение термодинамической неустойчивости и склонности к растворению.

Так, для холоднокатаной меди смещение равновесного потенциала составило 0,01 мВ, а для стали типа 18-8-1,2 +2,5 мВ. Такие малые величины смещения равновесного потенциала позволяют утверждать, что ускорение коррозионного процесса после деформирования металла лишь в малой степени определяется изменением термодинамической устойчивости, а главным образом - разрушением защитных оксидных пленок.

Известно, что процесс пластической деформации поликристаллических металлов вследствие беспорядочной ориентации кристаллов и анизотропии их свойств неоднороден и сопровождается локализацией пластической деформации. Это приводит к неодинаковому распределению микро- и субмикроструктурных изменений в различных слоях металла.

Рентгенографические исследования показывают, что энергия искривления кристаллической решетки при пластической деформации в основном сосредоточивается (99%) в тонких слоях возле плоскостей сдвига, охватывающих лишь 2-3% общего числа атомов. Это превращает зоны возле дислокаций и плоскостей сдвига в наиболее активные места при взаимодействии металла с внешней средой. Вследствие этого и возникает известная форма локальной коррозии - послойная коррозия.

Таким образом, влияние пластической деформации на коррозионные процессы заключается не в усилении общей коррозии, а в значительном увеличении электрохимической неоднородности металла, приводящей к его локальному растворению.

Если деформация металла вызывает ускорение его анодного растворения, то термическая обработка (отжиг), как правило, снижает скорость этого процесса. Термический диффузионный отжиг приводит к исчезновению нарушений в кристаллической решетке, которые произошли при механической деформации, но полной релаксации не происходит. Кроме того, и термообработка может привести к нарушению структуры металла.

Изменения структуры металла, вызванные термической обработкой, существенно влияют на скорость его растворения. Так, после термической обработки углеродистых сталей скорость растворения повышается с ростом содержания ферритного зерна и при переходе от пластинчатого перлита к зернистому. Возрастание скорости анодного растворения закаленных сталей по сравнению с отожженными объясняется, в частности, уменьшением содержания цементита, обладающего низкой анодной растворимостью.

5.7. Влияние структуры поверхностного слоя на скорость анодного процесса

Обработка металла резанием, шлифованием, полированием изменяет поверхностный слой металла на некоторую глубину в результате пластической деформации - наклепа. Наклепанный слой обладает несколько иными механическими и физико-химическими свойствами. Он имеет, например, более высокую микротвердость.

Глубина наклепа может быть довольно велика. Так, для стали после проточки - 0,5-1 мм, при фрезеровании - до 10 мкм, при обработке абразивом - 0,03-0,1 мм, т.е. зависит от режима обработки.

Таким образом, поверхностный слой металла, прошедшего механическую обработку, приобретает некоторые новые свойства, которые могут влиять на его коррозионное поведение.

Своеобразные и глубокие изменения происходят на поверхности при механическом полировании. Вследствие химического взаимодействия полируемой поверхности с полирующим составом, а также под влиянием механического воздействия нарушается расположение атомов в решетке - наружный слой оказывается весьма мелкокристаллическим и даже аморфным (только у очень пластичных металлов). Для хромоникелевой нержавеющей стали механическое полирование приводит к образованию измененного слоя толщиной около 250 Å. Вместе с тем обнаружено, что при полировании происходит превращение аустенита в феррит в поверхностном слое.

Срываемые абразивом высокодисперсные частицы металла могут легко окисляться кислородом воздуха, и слой, по-видимому, представляет собой смесь сильно измельченного металла и его оксидов. Несмотря на то, что энергия частиц металла в слое должна быть повышена, коррозионная стойкость полированной

поверхности часто выше, чем при обработке другими способами. Возможно, это объясняется сглаживанием микрорельефа поверхности и образованием более прочного и сплошного защитного слоя оксидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лактин Ю.Г. Основы металловедения. М.: Металлургия, 1988, - 319 с.
2. Промышленные деформируемые, спечённые и литейные алюминиевые сплавы. Справочное руководство. М.: Металлургия, 1972.
3. Журавлёв В.Н., Николаева О.И. Машиностроительные стали. Справочник. М.: Машиностроение, 1981.
4. Малаков А.И., Жуков А.П. Основы металловедения и теории коррозии. М.: Высшая школа, 1973. - 192 с.
5. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984. - 520 с.
6. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: Химия, 1973. - 365 с.
7. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия/ Под ред. А.Л. Ротиняна. - Л.: Химия, 1981. - 424 с.
8. Способы металлографического травления: Справ. изд. пер. нем., М. Беккерит, Х. Кхемм. 2-е изд. М.: Металлургия, 1988. - 400 с.
9. Марочник сталей и сплавов/ Сорокин В.Т., Волосникова А.В., Вяткин С.А. и др.; под общ. ред. Сорокина В.Г., - М.: Машиностроение, 1989. - 640 с.
10. Герасимов Я.И., Древинг В.И., Еремин Е.Н., Киселев А.В., Лебедев В.П., Панченко Г.М., Шлыгин А.Н, Курс физической химии.- Т.1., т.2. М.: Химия, 1969.
11. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1974. - 400 с.

**С. Н. Родников
В. А. Лихачев
С.В. Шишкина
В.М. Кондратов**

ВОПРОСЫ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ И КОРРОЗИИ

Учебное пособие

Горький 1990