Сибирский федеральный университет

Г. А. Меркулова

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЦВЕТНЫХ СПЛАВОВ

Учебное пособие

Красноярск
2008

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Г. А. Меркулова

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЦВЕТНЫХ СПЛАВОВ

Рекомендовано Учебно-методическим департаментом СФУ
в качестве учебного пособия

Красноярск
СФУ
2008

УДК 669.017 (075.8)
БКК 34.23
М52

Рецензенты:
Красноярский краевой фонд науки;
экспертная комиссия СФУ по подготовке учебно-методических комплексов дисциплин

Меркулова, Г. А.
М52 Металловедение и термическая обработка цветных сплавов: учеб. пособие / Г. А. Меркулова. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2008. – 312 с.

ISBN

В пособии изложены сведения о технологии термической обработки, структуре, свойствах и применении ряда цветных металлов и их сплавов. Рассмотрены медь, алюминий, магний, титан, вольфрам, молибден, ниобий, тантал, бериллий, никель, благородные металлы, торий, уран, плутоний и их сплавы.

Для студентов специальной и магистерской подготовки образовательного направления 150100 «Металлургия» специализации 150105 «Металловедение и термическая обработка металлов».

УДК 669.017 (075.8)
БКК 34.23

Учебное издание

Галина Александровна Меркулова

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЦВЕТНЫХ СПЛАВОВ

Учебное пособие

Редактор И. Н. Байкина
Компьютерная верстка И. В. Манченкова

Подп. в печать Формат 60×84/16 Бумага тип. № ... . печать.
Усл. печ. л. Уч.-изд. л. Тираж экз. Заказ

Сибирский федеральный университет;
660074, Красноярск, ……

ISBN © Сибирский федеральный университет, 2008

ВВЕДЕНИЕ

В глубокой древности люди вначале использовали металлы, которые встречались в чистом виде – медь и золото. Материалы определяли историческую эпоху: каменный, бронзовый, железный века.

По общепринятой классификации железо является черным металлом, а все остальные – цветными, которые можно разделить на легкие, тяжелые, тугоплавкие, а также благородные и радиоактивные.

Металлы входили в жизнь человека постепенно в течение некоторого переходного периода между каменным векам и веком металлов. Сотни тысяч лет назад люди пользовались «инструментами» из камня. Затем стали применять металлы, которые встречаются в природе в чистом виде – в самородках (золото, серебро). Вероятнее всего, первым металлом, который люди стали использовать, было золото. Более 100 кг золота пошло на саркофаг фараона Тутанхамона. Много золота было у древних инков.

Историки выделяют каменно-медный век, когда оружие и инструменты делали из меди, но еще использовали кремневые орудия. Первые мелкие медные изделия (наконечники для стрел и копий) ковали из найденных самородков. Люди обнаружили, что при холодной ковке медь не только принимает нужную форму, но становится тверже и прочнее.

Позже было выявлено, что упрочненный холодной ковкой металл можно снова сделать мягким, если нагреть его на огне. Прошло немало времени, и люди научились плавить медь и отливать ее в формы, а также паять медь серебряной проволокой. Однако знания о металлах и умение с ними обращаться не были всеобщим достоянием. Круг посвященных был узок.

При всех своих достоинствах медь имела и существенный недостаток: медные орудия и инструменты быстро затуплялись.

В бронзовом веке люди стали использовать сплав меди и олова – оловянную бронзу. Медь легировали также свинцом, мышьяком и сурьмой. Бронзы, по сравнению с медью, имеют лучшие литейные свойства, большую твердость и прочность, сильнее упрочняются в результате холодной деформации. Техника металлургии и металлообработки развилась довольно поздно, по сравнению с гончарным делом и ткачеством, и с самого начала находилась в руках специалистов. Считается, что в Египте бронзовые изделия стали изготавливать в начале II тысячелетия до н.э. Во II тысячелетии до н.э. стали использовать бронзу и в Европе. На среднем Востоке бронзовый век начался несколько раньше.

Большой спрос на ценную бронзу стимулировал развитие горного дела, а также торговли. Очаги бронзовой культуры возникали и развивались во многих уголках древнего мира.

Из бронзового века дошло до нас немало выдающихся изделий ремесла различных народов. Оружие, инструменты, украшения, посуда и другие предметы свидетельствуют об удивительном искусстве древних мастеров, которым были хорошо известны специфические свойства меди и ее сплава – бронзы.

Люди давно узнали также свинец, ртуть, сурьму. В период увлечения алхимией сурьма приобрела особое значение, прежде всего потому, что в расплавленном виде она хорошо растворяет многие другие металлы – «пожирает» их.

В древности ртуть широко применяли для золочения. Золото легко растворяется в ртути и образует с ней сплав – золотую амальгаму, которую наносят на обрабатываемое изделие. Затем его нагревают, ртуть испаряется, а на изделии остается слой золота. В наше время от такого процесса огневого золочения отказались, потому что пары ртути чрезвычайно вредны для здоровья.

Сплав меди с цинком называют латунью. По виду латунь напоминает золото. Латунь применяли еще во времена Гомера (VIII в. до н.э.). В древности сплавляли медь с цинковой рудой. И в Риме при императоре Августе (63 г. до н.э. – 14 г. н.э.) чеканили латунные монеты. Европа узнала о цинке только в XVIII в. Китайцам цинк был известен раньше.

Историки считают, что платину (благородный металл) обрабатывали в Египте еще в 1500 г. до н. э. Известно, что индейцы в Америке давно были знакомы с платиной и оттуда ее доставляли в Европу. Бронзовый век сменил век железный (железо – основа черных сплавов: стали и чугуна). Но работа с цветными сплавами продолжается[1].

Ученые всего мира вносят вклад в развитие науки о термической обработке цветных сплавов. Еще в 1900 г. А.А. Байков (1870–1946) на сплавах меди с сурьмой доказал, что способность к закалке присуща не только сталям, как это считали ранее, но и цветным сплавам. В 1903 г. в Германии был взят патент на «способ облагораживания алюминиевых сплавов нагреванием и закалкой». Было показано, что предел прочности литых сплавов алюминия с медью в результате закалки возрастает в 1,5 раза.

В 1906 г. немецкий инженер А. Вильм (1869–1937) на изобретенном им дуралюмине открыл старение после закалки – один из основных способов упрочнения сплавов. В 1919 г. американский металловед П. Мерика

[1] Беккерт М. Мир металла: пер. с нем. М., 1980.

(1889–1957 г.) вскрыл природу старения дуралюминов, связав упрочнение при старении с образованием дисперсных выделений в пересыщенном твердом растворе. Это было одним из наиболее выдающихся достижений в теории термической обработки: по диаграммам состояния с переменной растворимостью компонентов в твердом состоянии стало возможным предсказывать области составов сплавов, способных к дисперсионному твердению.

Начиная с 20-х гг. прошлого века с помощью новых методов анализа совершенствовались старые и разрабатывались новые способы термообработки, создавались новые термически упрочняемые сплавы.

Среди отечественных ученых, внесших большой вклад в теорию и практику термообработки цветных сплавов, необходимо отметить А.А Бочвара, Д.А. Петрова, С.М. Воронова, И.Ф. Колобнева, И.Н. Фриндляндера, И.И Новикова, В.И Елагина, В.А. Ливанова, Б.А. Колачева, Р.М. Габидуллина, А.П. Смирягина, М.В. Мальцева и др.

Из зарубежных ученых, работающих с алюминиевыми сплавами, особо следует выделить Л.Ф. Мондольфо.

В настоящее время роль сплавов на основе цветных металлов возрастает с каждым годом. Кроме металлургии, машиностроения, судостроения и других давно сложившихся областей техники, металлические материалы этой группы применяют в приборостроении, электронной, ядерной, криогенной технике, радиотехнике, авиации, космонавтике, медицине.

Предложенное учебное пособие написано в соответствии с учебной программой дисциплины «Металловедение и термическая обработка цветных сплавов» и предназначено студентам выпускного курса специальной подготовки, а также магистрантам. Поскольку студенты уже изучили такие дисциплины, как «Кристаллография и дефекты кристаллического строения металлов», «Материаловедение», «Теория термической обработки металлов», «Механические свойства металлов», и ознакомлены с маркировкой, структурой и свойствами ряда цветных сплавов, в данном пособии бóльшее внимание уделено технологии термической обработки.

Автор выражает большую благодарность и признательность за помощь в подготовке пособия Задворной Н.Г., Капковой А.В., Овсянниковой Л.С., Чивировой М.Г., Агапитову С.В., Бартош И.И.

1. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЦВЕТНЫХ СПЛАВОВ

Термическая обработка включает нагрев металла или сплава до выбранной температуры, выдержку при этой температуре в течение заданного времени и охлаждение по определенному режиму. В связи с этим выбор оптимального варианта термической обработки, обеспечивающего наилучшее сочетание механических и служебных свойств металла и сплава в данном конкретном применении, становится довольно сложной задачей.

Важное значение имеет обоснование не только температурно-временных параметров термической обработки, но и выбор способа нагрева, атмосферы печи, охлаждающей среды. Нагрев можно осуществлять конвекцией, излучением, электроконтактным и индукционным методами, в расплавленных солях.

Выбор атмосферы печи определяется интенсивностью взаимодействия металлов и сплавов с газами. Термическая обработка некоторых металлов на воздухе недопустима из-за интенсивного взаимодействия их с кислородом и парами воды.

Выбор охлаждающей среды обуславливается видом термообработки. При некоторых видах термообработки цветных металлов скорость охлаждения не играет существенной роли. В ряде случаев выбор допустимой скорости нагрева и охлаждения определяется геометрией и размерами изделия.

Выбирая режим упрочняющей термической обработки, необходимо учитывать прокаливаемость сплавов.

При выборе режимов термической обработки термически упрочняемых сплавов важное значение имеют диаграммы изотермических превращений. Они позволяют дать научное обоснование режимов закалки, старения, отжига.

Титановые сплавы, обладающие высокой склонностью к водородной хрупкости, подвергают вакуумному отжигу для снижения содержания водорода до безопасного уровня. Вакуумный отжиг можно ввести на заключительных этапах обработки давлением или на последней стадии получения готового изделия. Это зависит от типа сплава и технологии производства изделий.

1.1. Способы нагрева и охлаждения

Наиболее широко применяют ***печи электросопротивления и пламенного нагрева***, в которых тепло нагреваемому телу передается конвекцией и излучением.

При индукционном нагреве тело помещают в переменное магнитное поле, которое возбуждает в теле электрический ток вследствие электромагнитной индукции. Этот ток и нагревает тело. Применение индукционного способа нагрева наиболее целесообразно при термообработке деталей сравнительно простой формы при крупносерийном производстве.

При контактном нагреве заготовка нагревается проходящим через нее током большой силы. Быстрый и равномерный нагрев заготовок, исключающий сильное окисление и значительный рост зерна, делает этот способ наиболее высокопроизводительным и рациональным при нагреве длинномерных изделий.

При термической обработке цветных металлов широкое применение нашли ***печи-ванны***. В качестве нагревательной среды в них используют расплавы солей, щелочей, металлов, а также масла.

Выбор состава нагревательных жидких сред определяется режимом термообработки и в первую очередь температурой нагрева.

В зависимости от охлаждающей способности, ***охлаждающие среды*** делят на три группы: 1) *сильнодействующие охладители* (растворы NaOH в воде: 5 %-й, 10–15 %-е; вода при 15–30 ^{o}C; жидкий азот; гелий); 2) *среднедействующие охладители* (расплавленные соли, щелочи, металлы, растительные и минеральные масла); 3) *слабодействующие* (струи сухого воздуха и паро-воздушных смесей, вода при 80–90 ^{o}C; мыльная вода и др.).

Охлаждающая способность охладителя зависит от его скрытой теплоты испарения, теплоемкости и вязкости. При погружении изделия с высокой температурой в охлаждающую среду с низкой температурой кипения на поверхности изделия наблюдается паровая пленка. По мере понижения температуры паровая пленка разрывается, при этом интенсивно образуются пузырьки пара, и интенсивность охлаждения резко возрастает. При последующем охлаждении тепло передается конвекцией от поверхности изделия к охлаждающей среде.

Охлаждение в воде. Циркуляция воды повышает скорости охлаждения в области высоких температур. Повышение скоростей охлаждения в области низких температур приводит к увеличению остаточных напряже-

ний, и поэтому нагрев воды в закалочных баках ограничивается температурами 25–45 °С.

Охлаждение в водных растворах и эмульсиях. Незначительное количество примесей существенно изменяет охлаждающую способность воды. Это связано с влиянием примесей на устойчивость паровой пленки. При этом растворимые примеси уменьшают, а нерастворимые, наоборот, увеличивают стабильность паровой пленки.

Охлаждение в маслах. Температуры кипения масел на 150–300 °С выше, чем воды. Скорости охлаждения в масле при повышенных температурах в 5–8 раз меньше, чем в воде. Масла пониженной вязкости обладают более высокой охлаждающей способностью по сравнению с маслами повышенной и высокой вязкости.

Закалка в расплавленном свинце, *солях и щелочах*. Расплавленный свинец удовлетворяет требованиям теплотехники, но дефицитен, а испарения его вредны для обслуживающего персонала. Поэтому свинец заменяют другими средами. Расплавленные соли и щелочи и их смеси имеют ряд преимуществ перед свинцом: поверхность изделий после закалки в щелочах не окисляется, использование соляных и щелочных ванн позволяет осуществить внутренний электрический обогрев, легко автоматизировать регулирование температуры и просто решать проблемы перемешивания расплава.

Охлаждение на воздухе. При охлаждении на воздухе тепло передается излучением и конвекцией. Интенсивность конвективного теплообмена при вынужденном движении воздуха или газа зависит от скорости движения газа, его физических свойств и геометрии нагреваемых или охлаждаемых изделий.

1.2. Термические напряжения

Нагрев и охлаждение металла при термической обработке вызывают появление внутренних напряжений в изделии, которые называют *термическими напряжениями*. Величина и характер распределения этих напряжений изменяются в течение процесса нагрева или охлаждения. Напряжения в изделии, соответствующие определенному моменту времени нагрева или охлаждения, называют *временными*. После полного выравнивания температуры при охлаждении или нагреве в объеме сохраняются внутренние напряжения, которые называют *остаточными*.

Основная причина возникновения термических напряжений – неодинаковые скорости нагрева или охлаждения различных объемов изделия.

Если при термообработке сплава протекают фазовые превращения, связанные с объемными изменениями из-за разного удельного объема фаз, то это приводит к возникновению напряжений в том случае, когда превращения протекают неодновременно по всему объему изделий. Такие напряжения называют *структурными*, или *фазовыми*. Временные и остаточные структурные термические напряжения в ряде случаев ведут к образованию дефектов в изделиях, подвергающихся термообработке.

При симметричном нагреве тела простой конфигурации, например длинной пластины, скорость нагрева в начальный период времени в поверхностных слоях выше, чем в центральных. На конечных стадиях скорость нагрева центральных слоев превышает скорость нагрева периферийных слоев (рис. 1.1). Таким образом, максимальная величина временных напряжений соответствует моменту времени, когда скорости нагрева периферийных и центральных слоев выравниваются. Этому моменту времени соответствует и максимальный перепад температур периферии и центра.

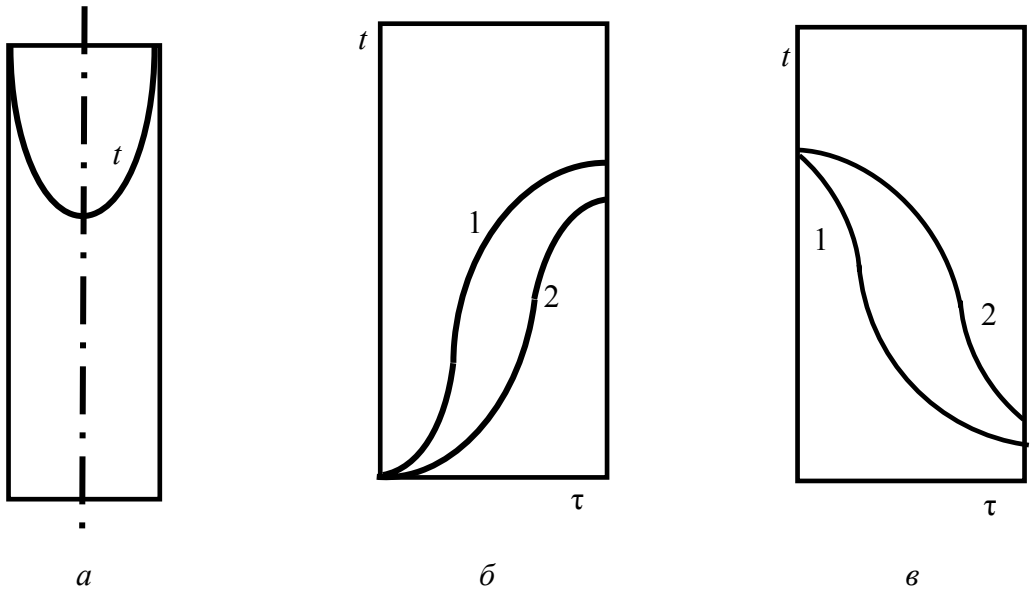


Рис. 1.1. Схема распределения температур по сечению тела (*а*) и температурные кривые нагрева (*б*) и охлаждения (*в*) поверхностных (1) и центральных (2) слоев

При охлаждении временные напряжения формируются аналогичным образом, но знак их изменяется по сравнению со случаем нагрева.

Рассмотрим теперь возникновение напряжений при нагреве и охлаждении тел сложной конфигурации в упругой области. На рис. 1.2 показаны разнотолщинное изделие и температурные кривые нагрева тонкого I и массивного II частей сечения. Тонкая часть сечения при всестороннем на-

греве нагревается быстрее, и массивная часть сопротивляется ее свободному расширению. Поэтому в тонкой части возникают напряжения сжатия, а в массивной – растяжения. При охлаждении температура в тонкой части сечения снижается быстрее и взаимодействие с массивной частью приводит к возникновению в тонкой части напряжений растяжения. Коробление в этом случае происходит в обратном направлении. После окончательного охлаждения форма изделия восстанавливается, а временные напряжения исчезают.

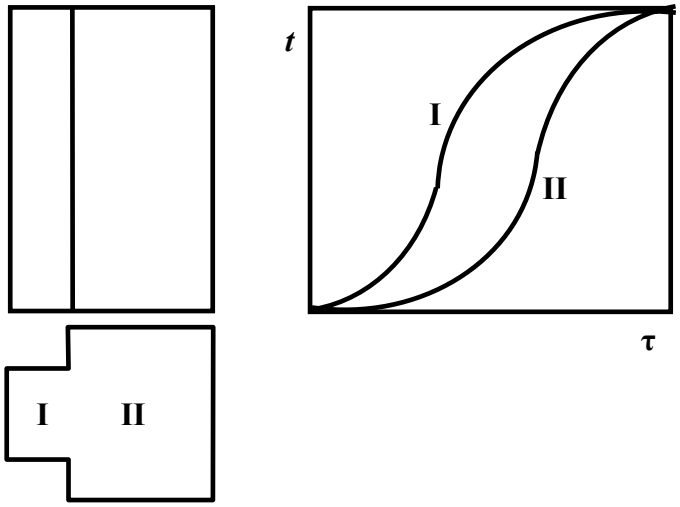


Рис. 1.2. Схема нагрева разнотолщинного тела

Для уменьшения *остаточных напряжений* применяют термические и механические методы.

Термический метод заключается в регулировании скоростей закалки. На практике этот метод используют при термообработке штамповок, поковок и отливок. Наибольший уровень напряжений вызывает закалка в холодной воде. Поэтому в ряде случаев для снижения остаточных напряжений целесообразно проводить закалку после предварительной механической обработки полуфабрикатов.

Также для уменьшения термических напряжений можно применять изотермическую закалку, при которой мягкая закалка совмещена со старением или отпуском. Сущность этой закалки заключается в нагреве до закалочных температур и охлаждении в закалочной среде с температурой, равной температуре старения или отпуска.

Для уменьшения величины остаточных напряжений используют отжиг. Отжиг для снятия напряжений приводит к разупрочнению материала и поэтому применим в тех случаях, когда приемлема относительно низкая прочность сплавов.

Величину напряжений можно уменьшить обработкой холодом. Этот метод заключается в охлаждении свежезакалённого изделия в жидком азоте или углекислоте при температурах –196 и –70 °С соответственно и в последующем быстром нагреве всей поверхности в высокоскоростной струе пара, кипящей воде, в масле или селитре. Чем ниже температуры охлаждения, тем эффективнее снижаются напряжения и повышается стабильность размеров изделий.

Механический метод. Этот метод заключается в том, что при небольшой пластической деформации (0,5–2 %), осуществляемой на растяжной машине, величина напряжений по всему сечению выравнивается. При последующей разгрузке снимается упругая деформация и полуфабрикат почти полностью освобождается от остаточных напряжений.

Для уменьшения величины остаточных напряжений широко применяют и холодное обжатие. Метод заключается в обжатии полуфабриката при комнатной температуре для достижения остаточной деформации сжатия заданной величины.

Для плоских и катаных полуфабрикатов применяют роликовую правку.

1.3. Взаимодействие металлов с газами

При выборе технологических параметров термической обработки цветных металлов и сплавов необходимо учитывать их возможное взаимодействие с газами при нагреве, выдержке и охлаждении.

Состав газовой среды, окружающей металл, определяется прежде всего способами нагрева и применяемым для нагрева оборудованием.

В состав воздуха входит, % (по массе): 75,60 азота; 23,10 кислорода; 1,286 аргона; 0,030 углекислого газа; 0,002 гелия, неона, криптона, ксенона, радона и водорода; 0,2–4 водяного пара.

Проникновение газа в металл и распределение составляющих его молекул и атомов в объёме металла называют *абсорбцией*, или *окклюзией*. В зависимости от знака теплового эффекта, различают *эндотермическую* (с поглощением тепла) и *экзотермическую* (с выделением тепла) абсорбцию.

При переходе металлов из твёрдого состояния в жидкое резко изменяется растворимость газа.

Кислород отличается большой активностью по отношению ко многим металлам. Медь, титан, цирконий, ванадий и др. растворяют свои окислы, а магний, молибден, вольфрам дают окислы, практически нерастворимые в металле.

Азот. Небольшой термодинамической устойчивостью обладают нитриды железа, молибдена, марганца, а наиболее устойчивы нитриды циркония и титана. Железо, молибден, хром, цирконий, титан растворяют свои нитриды, а алюминий и магний – нет.

Водород. Металлы, абсорбирующие водород по эндотермической реакции (алюминий, магний, медь, железо и др.), не образуют с водородом гидридов. Металлы, абсорбирующие водород по экзотермической реакции (титан, цирконий, ванадий, ниобий, тантал), образуют с водородом гидриды. Общее содержание водорода в этих металлах обычно превышает растворимость, так как он может находиться в растворе в пересыщенном состоянии, заполнять несплошности разного вида, сегрегировать на различных включениях, в частности на поверхности окислов. Наибольшее количество водорода поглощают переходные металлы IIIA группы. При увеличении номера группы общее количество водорода, поглощаемого металлами, уменьшается.

Образующиеся в результате реакции металлов с газами продукты взаимодействия оказывают разнообразное влияние на механические свойства металлов. Кислород и азот образуют нитриды и окислы. Они концентрируются в поверхностном слое изделия. Слой, образованный окислами и (или) нитридами, а также переходный, обогащенный кислородом и (или) азотом, называют *газонасыщенным слоем.*

Газонасыщенные слои способствуют возникновению поверхностных микро- и макротрещин при деформации, сварке, вызывают в ряде случаев снижение коррозионной стойкости и даже приводят иногда к возгоранию изделий в среде активных реагентов. Окисные, нитридные и переходные слои резко снижают пластичность полуфабрикатов и изделий тонкого сечения. Однако в некоторых случаях окисные, нитридные и переходные слои могут и положительно влиять на служебные свойства металла, например, они могут повышать антифрикционные свойства. Именно с этой целью проводят химико-термическую обработку (ХТО) металла.

В отличие от азота и кислорода, водород практически всегда отрицательно влияет на служебные свойства металлов и сплавов, хотя иногда и наблюдается водородное пластифицирование.

Водород приводит ко многим нежелательным изменениям механических свойств металлов, которые условно называют *водородной хрупкостью* металлов, хотя в большинстве случаев чисто хрупкое разрушение не развивается. Различают два рода водородной хрупкости, возникающей в

металле: ***хрупкость первого рода*** (виды 1–4), обусловленную источниками, которые имеются в исходном металле до какого-либо приложения напряжений; ***хрупкость второго рода*** (виды 5–8), обусловленную источниками, которые развиваются в металле под действием приложенных или внутренних напряжений.

К водородной хрупкости *первого вида* относятся такие явления, как водородная болезнь металлов и водородная коррозия стали.

Хрупкость *второго вида* обусловлена молекулярным водородом. Она чаще всего развивается в металлах, эндотермически поглощающих водород (железо, алюминий, магний).

Гидридная хрупкость (хрупкость *третьего вида*) характерна для металлов, которые абсорбируют водород по экзотермической реакции. Эта хрупкость в наибольшей степени развивается в том случае, когда гидриды или образуют непрерывную сетку по границам зерен, или пронизывают зерна от одной границы до другой.

Хрупкость *четвертого вида* развивается в металлах и сплавах, в которых водород растворяется в больших количествах без образования гидридов. Основная причина этой хрупкости – блокирование растворенными атомами водорода источников дислокаций во вторичных плоскостях скольжения и увеличение инертности подвижных дислокаций.

Водородная хрупкость *пятого вида* наблюдается в том случае, когда в образцах фиксируется пересыщенный относительно водорода твердый раствор. Она развивается при содержаниях водорода больше той концентрации, начиная с которой проявляется водородная хрупкость первого рода.

Обратимая водородная хрупкость *шестого вида* относится к наиболее сложным явлениям, связанным с влиянием водорода на механические и служебные свойства металла. Водородная хрупкость шестого вида развивается при температурах, ниже некоторой критической $T_к$, когда водород может образовывать на дислокациях атмосферы Коттрелла.

Обратимая водородная хрупкость *седьмого вида* обусловлена направленной диффузией водорода в поле напряжения.

Водородная хрупкость *восьмого вида* обусловлена водородом, образующимся при реакциях в процессе коррозионного растрескивания.

Водородная хрупкость может быть обратимой и необратимой. *Обратимая* – когда после снятия предварительно приложенных напряжений почти полностью восстанавливается пластичность наводороженного металла. *Необратимая* – когда снятие напряжений после длительного их действия не приводит к восстановлению пластичности металлов.

Во избежание водородной хрупкости в технических условиях на сплавы оговаривают максимально допустимые содержания водорода в изделиях и конструкциях.

1.4. Способы защиты от газонасыщения

Для защиты цветных металлов и их сплавов от газонасыщения применяют контролируемые атмосферы, защитные покрытия, проводят термическую обработку в вакууме.

Применительно к цветным металлам и сплавам ***контролируемые атмосферы*** можно разбить на две группы: а) *защитные*, применяемые для уменьшения газонасыщения металла; б) *специальные*, предназначенные для осуществления процессов химико-термической обработки.

На поверхности таких металлов, как алюминий, хром, бериллий, имеющих большое родство к кислороду, образуются плотные, медленно растущие окисные пленки, обладающие высоким электросопротивлением. Эта окисная пленка надежно защищает металл от проникновения кислорода в глубь изделия. Поскольку толщина окисной пленки на поверхности металла невелика, обычно не возникает необходимости ни ее удаления, ни защиты металла от окисления. На магнии окисная пленка рыхлая, следовательно, для магния и его сплавов целесообразно принимать меры защиты от окисления. Довольно плотная окисная пленка, образующаяся на титане и цирконии, растет сравнительно быстро. К тому же окислы титана и циркония растворяются в металле, образуя более протяженный газонасыщенный слой. Поэтому термическую обработку тонких изделий предпочтительно проводить в защитной атмосфере или в вакууме. Все тугоплавкие металлы, кроме хрома, дают столь неустойчивые окислы или так интенсивно окисляются, что их термическая обработка без специальных мер защиты от окисления становится невозможной.

По характеру взаимодействия с цветными металлами и сплавами на их основе *газы*, *составляющие атмосферу печи*, можно разделить на следующие группы:

1) окисляющие: кислород, пары воды, двуокись углерода;

2) восстанавливающие: водород, окись углерода, предельные и непредельные углеводороды;

3) науглероживающие: окись углерода, углеводороды;

4) насыщающие металл азотом: аммиак, азот;

5) нейтральные: аргон, гелий.

Технологию отжига в защитных атмосферах в каждом отдельном случае следует корректировать для конкретного сплава или группы сплавов в соответствии с особенностями используемого печного оборудования.

Защитные покрытия наносят на металлы для уменьшения газонасыщения при нагреве под обработку давлением, в процессе обработки давлением и охлаждения после неё, при термической обработке.

Для приготовления покрытий применяют основные и вспомогательные материалы. *Основные материалы*: стеклообразные и стеклокристаллические (эмалевые фритты, силикатные стёкла и ситаллы); керамические (окисные, силикатные и бескислородные); металлические материалы и интерметаллиды (тонкие порошки металлов: алюминия, титана, железа, ферроалюминия). К *вспомогательным материалам* относят глину.

Вакуум в термических печах и установках создают главным образом в двух целях: а) для уменьшения содержания водорода в металле до безопасного уровня, гарантирующего отсутствие водородной хрупкости; б) для предотвращения взаимодействия металлов с газами, составляющими атмосферу обычной печи.

Температура вакуумного отжига должна быть достаточно высокой для удаления водорода из металла.

При выборе режимов вакуумного отжига таких активных металлов, как титан, ниобий, молибден и др., следует учитывать, что нельзя полностью исключить окисление этих металлов, поэтому для них необходим чрезвычайно высокий вакуум.

Таким образом, при разработке технологии термической обработки цветных сплавов нужно обращать внимание на способ нагрева, правильно обосновать температуру и время термической обработки, уметь выбрать охлаждающую среду, принять меры к уменьшению остаточных напряжений, выбрать способ защиты от газонасыщения [1–4].

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите способы нагрева, применяемые при термической обработке цветных металлов и сплавов.
2. Какие охлаждающие среды используют при термической обработке цветных металлов и сплавов?
3. Как уменьшают остаточные напряжения в изделиях из цветных металлов и сплавов?
4. Поясните, как взаимодействуют металлы с газами.
5. Объясните влияние водорода на свойства сплавов. Укажите виды водородной хрупкости.
6. Перечислите виды контролируемых атмосфер, используемых при термической обработке цветных металлов и сплавов.
7. Охарактеризуйте назначение и виды защитных покрытий.
8. С какой целью создают вакуум в термических печах?

2. МЕДЬ И ЕЕ СПЛАВЫ

В настоящее время различают следующие медные сплавы: латуни, бронзы, медно-никелевые сплавы, специальные медные сплавы (бронзы с особыми свойствами).

Медные сплавы подразделяются на деформируемые и литейные, а также на термически упрочняемые и термически неупрочняемые.

Латуни – сплавы *меди*, в которых главным легирующим элементом является *цинк*. Их маркируют буквой Л и числами, характеризующими среднее содержание легирующих элементов. Так, латунь Л80 содержит 80 % Cu и 20 % Zn. Если латунь легирована, помимо цинка, другими элементами, после буквы Л ставят условное обозначение этих элементов: С – свинец; О – олово; Ж – железо; А – алюминий; К – кремний; Мц – марганец; Н – никель. Цифры после букв указывают среднее содержание каждого легирующего элемента в латуни, кроме цинка. Содержание цинка определяется по разности от 100 %. Так, в латуни ЛАН-59-3-2 содержится 59 % Cu, 3 % Al, 2 % Ni и 36 % Zn. В марке литейной латуни приводят не содержание меди, а содержание цинка, причем содержание легирующих элементов указывают не в конце марки, а после буквы, обозначающей элемент.

Бронзами называют сплавы меди с оловом, с алюминием, кремнием, бериллием и другими элементами. В настоящее время бронзами называют все сплавы меди, кроме латуней и медно-никелевых сплавов. По основным легирующим элементам их подразделяют на оловянные, алюминиевые, бериллиевые, свинцовые, кремнистые и т.д.

Бронзы маркируют буквами Бр, а затем указывают основные легирующие элементы и их содержание в сплаве так же, как для латуней. Цинк в бронзах маркируют буквой Ц, фосфор – Ф, бериллий – Б, хром – Х. Так, деформируемая бронза БрАЖМц-10-3-1,5 легирована 10 % A1, 3 % Fe и 1,5 % Mn; остальное – медь. Если составы литейной и деформируемой бронз перекрываются, то в конце марки литейной латуни стоит буква Л, например БрА9Ж3Л.

Медно-никелевыми называют сплавы на основе меди, в которых основным легирующим элементом является никель. В марках легированных сплавов встречаются буквы, которые обозначают следующие элементы: М – медь, Н – никель, Ц – цинк, Мц – марганец, Ж – железо, А – алюминий.

Для меди и медных сплавов проводят отжиг, закалку и старение.

Медь и ее сплавы хорошо свариваются, легко паяются, обрабатываются давлением при высоких температурах и вхолодную. Из них получают различные полуфабрикаты: плиты, листы, ленты, поковки, штамповки, трубы, профили, проволоку.

2.1. Принципы выбора режимов отжига меди и ее сплавов

При разработке технологии термической обработки меди и ее сплавов приходится учитывать две особенности: высокую теплопроводность и активное взаимодействие меди с газами при нагреве. При нагреве тонких изделий и полуфабрикатов теплопроводность имеет второстепенное значение. При нагреве массивных изделий высокая теплопроводность меди является причиной более быстрого и равномерного их прогрева по всему сечению, по сравнению, например, с титановыми сплавами.

В связи с высокой теплопроводностью при упрочняющей термической обработке медных сплавов не возникает проблемы прокаливаемости. При используемых на практике габаритах полуфабрикатов и изделий они прокаливаются насквозь.

Медь и сплавы на ее основе активно взаимодействуют с кислородом и парами воды при повышенных температурах, по крайней мере, более интенсивно, чем алюминий и его сплавы. В связи с этим, при термической обработке полуфабрикатов и изделий из меди и ее сплавов часто применяют защитные атмосферы, в то время как в технологии термической обработки алюминия защитные атмосферы используют редко.

Отжиг меди и ее сплавов проводят с целью устранения тех отклонений от равновесной структуры, которые возникли в процессе затвердевания или в результате механического воздействия либо предшествующей термической обработки.

Гомогенизационный отжиг заключается в нагреве слитков до максимально возможной температуры, не вызывающей оплавления структурных составляющих сплавов. Ликвационные явления в меди и латунях развиваются незначительно, и нагрев слитков под горячую обработку давлением достаточен для их гомогенизации. Основными сплавами меди, нуждающимися в гомогенизационном отжиге, являются оловянные бронзы, так как составы жидкой и твердой фаз в системе Cu–Sn сильно отличаются, в связи с чем развивается интенсивная дендритная ликвация.

В результате гомогенизационного отжига повышается однородность структуры и химического состава слитков. Гомогенизационный отжиг – одно из условий получения качественного конечного продукта.

Рекристаллизационный отжиг – одна из распространенных технологических стадий производства полуфабрикатов меди и сплавов на ее основе.

Температуру начала рекристаллизации меди интенсивно повышают такие элементы, как Zr, Cd, Sn, Sb, Cr, в то время как Ni, Zn, Fe, Co оказывают слабое влияние.

На температуру рекристаллизации латуней также влияет предшествующая обработка, в первую очередь степень холодной деформации и величина зерна, сформировавшегося при этой обработке. Так, например, время до начала рекристаллизации латуни Л95 при температуре 440 °С составляет 30 мин при степени холодной деформации 30 % и 1 мин при степени деформации 80 %.

Величина исходного зерна действует на процесс рекристаллизации противоположно повышению степени деформации. Например, в сплаве Л95 с исходным зерном 30 и 15 мкм отжиг после 50 % деформации при температуре 440 °С приводит к рекристаллизации через 5 и 1 мин соответственно. В то же время величина исходного зерна не влияет на скорость рекристаллизации, если температура отжига превышает 440 °С.

При одинаковых условиях деформации и отжига с увеличением содержания цинка величина зерна уменьшается, достигает минимума, а затем растет. Так, например, после отжига при 500 °С в течение 30 мин величина зерна составляет: в меди 0,025 мм; в латуни с содержанием 15 % Zn – 0,015 мм, а в латуни с 35 % Zn – 0,035 мм. В α-латунях зерно начинает расти при относительно низких температурах и растет вплоть до температур солидуса. В двухфазных (α + β)- и специальных латунях рост зерна, как правило, происходит лишь при температурах, при которых остается одна β-фаза. Например, для латуни Л59 значительное увеличение зерна начинается при отжиге выше температуры 750 °С.

Температуру отжига латуней выбирают примерно на 250–350 °С выше температуры начала рекристаллизации (табл. 2.1).

При отжиге сплавов меди с содержанием 32–39 % Zn при температурах выше α ↔ (α + β)-перехода выделяется β-фаза, что вызывает неравномерный рост зерна. Отжиг таких сплавов желательно проводить при температурах, не превышающих линию α ↔ (α + β)-равновесия системы Cu–Zn. В связи с этим латуни, лежащие по составу вблизи точки максимальной растворимости цинка в меди, следует отжигать в печах с высокой точностью регулировки температуры и большой однородностью распределения ее по объему печи.

На рис. 2.1 приведены оптимальные режимы отжига простых латуней по результатам обобщения технологических рекомендаций, накопленных в отечественной и мировой практике. Обнаруживается тенденция к повышению температуры полного отжига латуни с увеличением содержания в них цинка.

Таблица 2.1

Режимы отжига меди и сплавов на ее основе*

Марка сплава	Температура, °С		
	начала рекристаллизации	полного отжига	отжига для уменьшения остаточных напряжений
Медь (МІ, М2, М3, М06)	180–230	500–700	180–230
Л96	300	450–600	300
Л90, Л85, Л70	335–3370	650–720	200
Л68, ЛМш68-0,05	300–370	520–650	260–270
Л63 (кроме тонких лент)	350–370	600–700	300
Л59	350–370	600–670	–
ЛА77-2, ЛАМц77-2-0,05	–	600–650	300
ЛАН59-3-2, ЛН65-5	–	600–650	350
ЛЖМц59-1-1, ЛМц58-2, ЛМКА58-2-1-1, ЛМцАЖН59-3,5-2,5-0,5-0,4, ЛМцСКА58-2-2-1-1	–	600–650	–
ЛО90-1	–	650–720	–
ЛО70-1, ЛОМш70-1-0,05	–	560–580	400–500
ЛО62-1, ЛО60-1	–	550–650	400–500
ЛС74-3, ЛС60-1	400	600–650	–
ЛС64-2, ЛС63-3	–	620–670	–
ЛС59-1	360	600–650	285
БрО6,5-0,4, БрО4-0,25	350–360	600–650	250–260
БрОЦ4-3, БрОЦ-4-2,5	400	600	250
БрА5	–	600–700	–
БрА7, БрАМц9-2	–	650–750	275
БрАЖ9-4, БрАЖН10-4-4, БрМцО7-3, БрМц5	–	700–750	–
БрБ2, БрБНТ-l,7	–	550	–
БрКМц3-1	350	600–680	275
МНЖМц30-1-1	450	780–810	250–300
МНl9	420	600–780	
МНЦ15-20		700–750	250–300
МН95-5, МНЖ5-1	350	650	–

*По А.П. Смирягину и др.

При выборе режимов рекристаллизационного отжига латуней следует учитывать, что сплавы, лежащие вблизи фазовой границы α / (α + β) (рис. 2.1), из-за переменной растворимости цинка в меди могут термически упрочняться. Закалка латуней, содержащих более 34 % Zn, делает их склонными к старению, причем способность к упрочнению при старении растет с увеличением содержания цинка до 42 %. Практического применения этот вид термического упрочнения латуней не нашел. Тем не менее скорость охлаждения латуней типа Л63 после рекристаллизационного отжига

влияет на их механические свойства. Возможность распада пересыщенных растворов в α-латунях, содержащих более 34 % Zn, и в (α + β)-латунях следует также учитывать при выборе режимов отжига для уменьшения напряжений. Сильная холодная деформация может ускорять распад пересыщенных α- и β-растворов при отжиге.

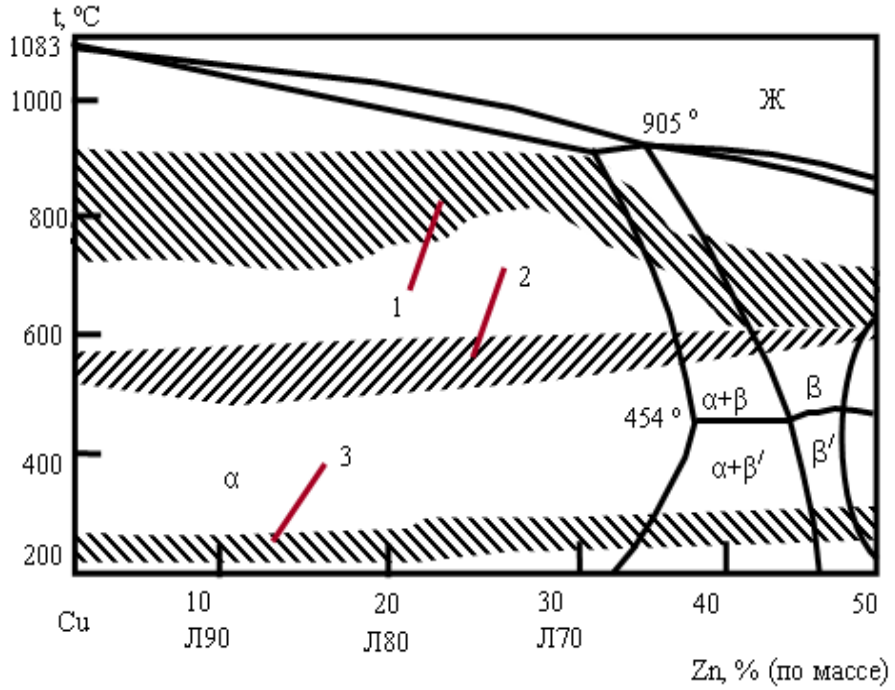


Рис. 2.1. Диаграмма состояния системы Cu–Zn и температурные интервалы: 1 – нагрева под обработку давлением; 2 – рекристаллизационного отжига; 3 – отжига для уменьшения остаточных напряжений

Температура начала рекристаллизации латуни Л63 колеблется от 250 до 480 °С. Наиболее мелкозернистая структура в сплаве Л63 образуется после отжига при температурах 300–400 °С. Чем выше степень предшествующей холодной деформации, тем меньше величина рекристаллизованного зерна и больше твердость (при одинаковых условиях отжига).

Качество отожженного материала определяется не только его механическими свойствами, но и величиной рекристаллизованного зерна. Величина зерна в полностью рекристаллизованной структуре довольно однородна. При неправильно установленных режимах рекристаллизационного отжига в структуре четко обнаруживаются две группы зерен различной величины. Эта так называемая двойная структура особенно нежелательна при операциях глубокой вытяжки, гиба или полировки и травления изделий.

С увеличением размеров зерна до определенного предела штампуемость латуней улучшается, но качество поверхности ухудшается. На поверхности изделия при величине зерна более 40 мкм наблюдается характерная шероховатость – «апельсиновая корка».

Этапы эволюции деформированной структуры значительно растянуты во времени, и поэтому представляется возможным получение частично или полностью рекристаллизованной структуры с мелким зерном путем варьирования времени отжига. Полуфабрикаты с не полностью рекристаллизованной структурой с очень малым размером зерна штампуются без образования «апельсиновой корки».

Неполный отжиг, продолжительность которого определяется степенью предварительной деформации, проводят в интервале 250–400 °С. Для соблюдения точного технологического режима такой отжиг следует выполнять в протяжных печах, где строго контролируется рабочая температура и продолжительность выдержки (скорость протяжки).

Неполный отжиг применяют преимущественно с целью уменьшения остаточных напряжений, которые могут приводить к так называемому «*сезонному растрескиванию*». Этот вид коррозии, присущий латуням с содержанием более 15 % Zn, заключается в постепенном развитии межкристаллитных трещин при одновременном воздействии напряжений (остаточных и приложенных) и специфических химических реагентов (например, растворы и пары аммиака, растворы ртутных солей, влажный серный ангидрид и т.д.). Считается, что чувствительность латуней к сезонному растрескиванию обусловлена скорее неоднородностью напряжений, чем их абсолютной величиной.

Отжиг для уменьшения остаточных напряжений проводят в температурном интервале ниже температуры начала рекристаллизации с тем, чтобы заметно не снижались механические свойства, полученные нагартовкой. Обычно этот интервал температур лежит между 250 и 330 °С, а продолжительность отжига колеблется от 1 до 2 ч. Такая операция значительно снижает остаточные напряжения и, как правило, выравнивает их по объему изделия. (Режимы отжига латуней для уменьшения остаточных напряжений даны в табл. 2.1.)

2.2. Принципы выбора режимов закалки и старения дисперсионно-твердеющих сплавов

Дисперсионно-твердеющие сплавы претерпевают фазовые превращения в твердом состоянии и подвергаются закалке без полиморфного превращения. *Закалка*, или *обработка на твердый раствор*, преследует

две цели: подготовить сплав к старению и добиться максимальной пластичности для дальнейшей деформации.

В табл. 2.2 представлены марки и режимы термической обработки основных промышленных дисперсионно-твердеющих сплавов на медной основе.

Таблица 2.2

Режимы закалки и старения промышленных дисперсионно-твердеющих сплавов на медной основе

Марка сплава	Температура нагрева под закалку, °С	Старение	
		Температура, °С	Время, ч
ЛАНКМц75-2-2,5-0,5-0,5	820±10	450	2
БрАЖН10-4-4	980	400	2
БрБ2	760–780	320	2
БрБНТ-1,9	760–780	320	2
БрБНТ-1,7	760–780	320	2
БрБ2,5	800	300	2
БрХ0,5	950–980	400	6
БрЦр0,4	920	450	3
БрЦрХ0,8-0,6	950±I0	450	2
МНА13-3	900	500	2
МНА6-1,5	900	500	2

Температура нагрева под закалку должна обеспечивать как можно более полное растворение избыточных фаз в матричной фазе и находиться в двойной системе между линиями сольвуса и солидуса. Хотя процессы растворения избыточных фаз значительно ускоряются с повышением температуры, нагрев в непосредственной близости к линии солидуса технологически нерационален. В этом случае из-за возможного перепада температур в садке и неточности теплового контроля возникает опасность пережога изделия. Отсюда вытекает строгое требование контролировать температуру в закалочных печах с точностью ± 10 °С. Слишком высокие температуры нагрева под закалку могут привести также к росту зерна до недопустимых размеров.

Время выдержки определяется полнотой процессов растворения избыточных фаз. Чем дисперснее избыточная фаза, тем быстрее она растворяется. Деформированные сплавы выдерживают меньшее время, чем литые. Если избыточная фаза полностью не растворена, то получить оптимальные свойства после старения не представляется возможным. Длительные нагревы, помимо задолженности печей, приводят к росту зерна, сильному окалинообразованию и нежелательному увеличению диффузионной зоны, состоящей из окислов легирующего элемента.

Продолжительность выдержки деформированных полуфабрикатов и изделий из них при температурах нагрева под закалку, оцененная с учетом кинетики изотермического растворения избыточных фаз, невелика и составляет 30–40 с при 810–830 °С для сплава ЛАНКМц75-2-2,5-0,5-0,5; 10–15 с при 770–790 °С для бериллиевых бронз и 5 мин при 1030 °С для хромовых, циркониевых и хромциркониевых бронз. Основной лимитирующий фактор при нагреве под закалку – время прогрева полуфабрикатов до заданной температуры. Практически продолжительность нагрева выбирают из расчета примерно 1 ч на 25 мм сечения полуфабриката. Это время зависит от способа нагрева, атмосферы печи, геометрии полуфабриката и массы садки. Полосы и ленты толщиной более 2 мм обычно нагревают в садочных печах, ленты толщиной менее 2 мм – в протяжных.

Охлаждение при закалке должно быть достаточно резким, чтобы исключить распад пересыщенного матричного раствора в процессе охлаждения. Закалка в воде дает большие остаточные термические напряжения и вызывает поводку и коробление изделия. Поэтому при выборе закалочных сред следует учитывать критические скорости.

Качество закаленного металла контролируют металлографически либо по величине удельной электропроводности.

Температуру и продолжительность *старения* определяют экспериментально в каждом отдельном случае с учетом требуемых свойств конкретного полуфабриката или изделия. В зависимости от режима, структурных изменений и получаемого комплекса свойств, старение подразделяют на *полное*, *неполное* и *стабилизирующее*.

Дополнительное повышение прочности медных сплавов и твердости можно получить холодной деформацией независимо от того, когда ее вести – между закалкой и старением или после них. В обоих случаях при одинаковой степени деформации достигаются одинаковые твердость и прочность. Деформация после старения не представляет затруднений, так как материал достаточно пластичен. При необходимости получения наибольшей электропроводности деформация между закалкой и старением более целесообразна.

Рассмотрим более детально принципы выбора *упрочняющей термической обработки бериллиевых бронз*. Растворимость бериллия в меди при 870 °С составляет приблизительно 2,3 % (по массе) и падает до 0,2 % при комнатной температуре. При закалке с высоких температур в бериллиевых бронзах фиксируется пересыщенный твердый раствор, и они приобретают способность к старению. Из-за опасности роста зерна сплавы БрБ2и БрБ2,5 нагревают под закалку до температуры 770–790 °С, а сплавы БНТl,9 и БНТl,7 – до 760–780 °С. Повышение температуры нагрева под закалку способствует пересыщению твердого раствора бериллием и вакан-

сиями. Оба эти фактора ускоряют распад при последующем старении. Однако пластичность сплавов при старении снижается и ухудшается штампуемость.

Критическая скорость охлаждения бериллиевых бронз составляет 30–60 °С/с. Слишком медленное охлаждение при температурах ниже 580 °С приводит к образованию по межзеренным границам сетки γ′-фазы. Замедленное охлаждение между 580 и 260 °С обусловливает преждевременное выделение из твердого раствора фазы-упрочнителя и, следовательно, уменьшает способность к последующему старению. Введение в бериллиевую бронзу никеля и кобальта заметно замедляет фазовые превращения и, соответственно, уменьшает критическую скорость охлаждения. Дисперсионное твердение бериллиевых бронз дает возможность получать широкую гамму свойств.

Обычно бериллиевые бронзы подвергают НТМО. В табл. 2.3 приведены оптимальные режимы старения полосы БрБ2 толщиной 0,5 мм, обжатой после закалки на 40 %.

Таблица 2.3

Оптимальные режимы старения бронзы БрБ2

Температура старения, °С	Время	Временное сопротивление, МПа	Температура старения, °С	Время	Временное сопротивление, МПа
315	5 ч	1400	410	6 мин	1220
345	1 ч	1365	435	3 мин	1120
370	10 мин	1300	455	2 мин	1050
400	8 мин	1260	510	1 мин	850

Режимы старения выбирают в зависимости от требуемых физико-механических свойств. На рис. 2.2 показано влияние времени старения бериллиевой бронзы на временное сопротивление при разных температурах старения.

Полное искусственное старение, обеспечивающее максимальную прочность, проводится при температуре (320 ±10) °С в течение двух часов.

Режимы *неполного* искусственного старения, определяющие заданный уровень свойств (пунктир на рис. 2.2), соответствуют восходящим ветвям кривых.

Режимы старения проводят или при сравнительно низких температурах и длительных выдержках (режим 1 – 290 °С; 2-3 ч), или при температуре полного старения, но укороченных выдержках (режим 3 – 320 °С; 30–50 мин), или, наконец, при повышенных температурах и коротких выдержках (режим 4 – 370 °С; 7–10 мин). Старение по режиму 1 легко кон-

тролируется, но экономически невыгодно из-за большой длительности процесса. Режим 3 не требует больших выдержек и прост в технологии в противоположность режиму 4, где контроль затруднителен. *Перестаривание*, обеспечивающее тот же уровень свойств, проводят при температурах выше температур полного старения и длительном времени (режим 2 – 370 °С, 1–24 ч). Режимы перестаривания соответствуют нисходящей ветви кривой (рис. 2.2). Длительное перестаривание – легко контролируемый процесс, но требует много времени.

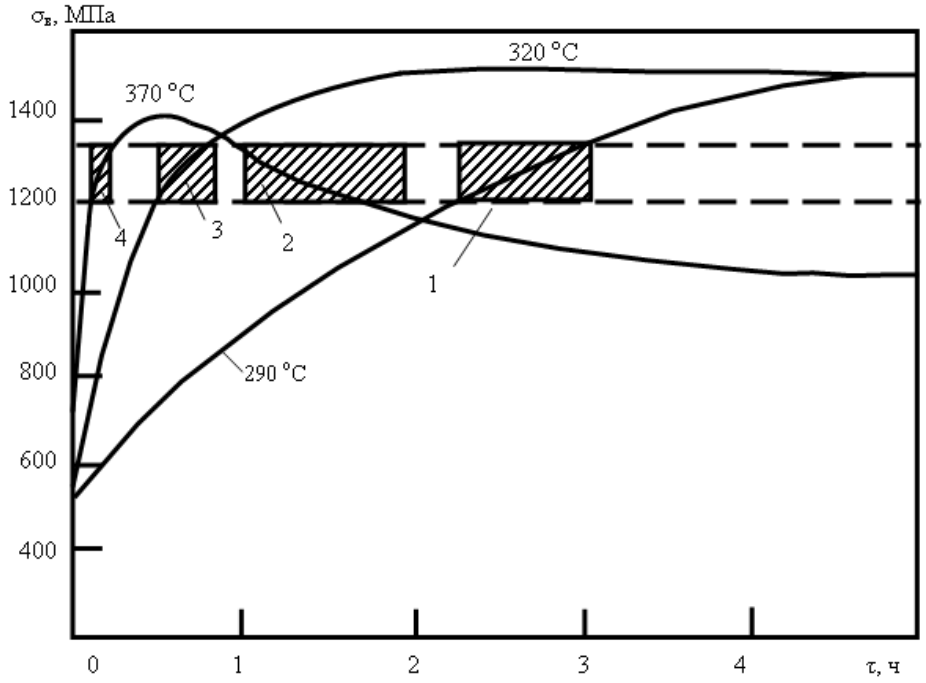


Рис. 2.2. Зависимость временного сопротивления бронзы БрБ2 от времени старения при температурах 290, 320 и 370 °С (штриховкой указаны рекомендуемые длительности старения при разных температурах): 1 – длительное неполное старение; 2 – перестаривание; 3 – промежуточное неполное старение; 4 – кратковременное неполное старение

При решении вопроса, какому режиму старения – неполному старению или перестариванию – отдать предпочтение, следует учитывать то, какие свойства являются определяющими в эксплуатации данного изделия. Это может быть повышенная ударная вязкость, удовлетворительная способность к формоизменению после старения, стабильность в работе, повышенная электро- или теплопроводность, минимальное коробление и деформация при старении, высокая коррозионная стойкость и т.д.

Неполное старение приводит к большей пластичности при заданном уровне прочности. Технологическое время при неполном старении относительно невелико, и в ряде случаев требуется тщательный его контроль.

Перестаривание облегчает контроль при длительных выдержках, так как свойства полуфабриката не слишком сильно зависят от времени. Большая полнота выделения упрочняющей фазы обусловливает более высокий уровень электропроводности, минимальный уровень остаточных напряжений, сравнительно высокий модуль упругости и повышенную пластичность.

В большинстве случаев термическая обработка продолжительностью более 2 ч экономически невыгодна, а менее 10 мин – не позволяет осуществлять эффективный контроль.

Ступенчатое, или *двойное*, старение можно проводить по двум схемам:

неполное старение с последующим повторным старением. Такой процесс позволяет легко контролировать пластичность, прочность и твердость и заключается в длительном нагреве ниже 320 ^{o}C или кратковременном выше 320 ^{o}C с последующим непродолжительным старением выше первоначальной температуры;

старение на максимальную прочность при высокой температуре в интервале 320–360 ^{o}C с последующим длительным старением (8–24 ч) при 260–290 ^{o}C. При такой обработке выделяется несколько большее количество упрочняющей γ-фазы, в результате чего повышаются прочность, твердость, электропроводность. Скорость охлаждения после старения не лимитируется.

Остаточные напряжения после старения можно уменьшить *низкотемпературным отжигом* без изменения прочности и твердости. Изделие нагревают до 150–200 ^{o}C в течение 15–30 мин. Эту обработку часто используют для снятия машинных, правочных или формирующих напряжений, таким образом стабилизируют форму и размер изделия.

2.3. Взаимодействие меди и ее сплавов с газами. Применение защитных атмосфер

При термической обработке *медь* и *ее сплавы* могут *взаимодействовать* с кислородом, водородом, парами воды и другими соединениями (CH_4 и т.п.). При нагреве слитков и полуфабрикатов в восстановительной среде H_2, H_2O, CH_4 и другие содержащие водород соединения диссоциируют, образующийся атомарный водород быстро диффундирует внутрь металла, поскольку коэффициент диффузии водорода в меди довольно велик.

Водород взаимодействует с находящейся в меди закисью меди по реакции $CuO + H_2 = 2Cu + 2H_2O$. Выделяющиеся пары воды нерастворимы в меди и создают высокое давление, приводящее к несплошностям по границам зёрен и пустотам в теле зерна. Несплошности затем развиваются в трещины, что особенно сильно проявляется при горячей обработке давлением. Это явление называют *водородной болезнью*. Водородная болезнь развивается не только вследствие взаимодействия водорода с закисью меди по границам зерен. Атомарный водород, диффундирующий с поверхности в глубь металла по границам зерен, может взаимодействовать с атомарным, сегрегированным на границах зерен кислородом, образуя пары воды достаточно высокого давления. Безопасное содержание кислорода в меди не превышает 0,001 % (по массе). Оно не обнаруживается металлографически, так как при комнатной температуре кислород при этих концентрациях полностью находится в твердом растворе.

При отжиге кислородсодержащей меди в водороде он диффундирует внутрь металла даже при 150 ^oC, хотя охрупчивание не наступает в течение 10 лет, так как давление паров воды при этой температуре невелико. Повышение температуры до 200 ^oC сокращает время до разрушения до 1,5 лет. Заметное охрупчивание наступает лишь после нагрева до температур выше 374 ^oC (критическая температура для воды, выше которой она непрерывно переходит из жидкого состояния в газообразное). Нагрев при 400 ^oC вызывает хрупкость через 70 ч.

Отжиг изделий из бескислородной меди в окислительной атмосфере вызывает диффузию кислорода внутрь изделия в таких количествах, что при последующем нагреве в присутствии водорода наблюдается (до определенной глубины) водородная болезнь.

На практике выполняют пробу на отсутствие кислорода в меди. С этой целью изготавливают микрошлиф, на полированном шлифе при 75-кратном увеличении не должно быть видно закиси меди. После этого шлиф нагревают в сухом водороде при 850 ^oC в течение 40 мин и охлаждают в этой среде до 20 ^oC. При допустимом содержании кислорода такая процедура не должна приводить к образованию газовых пузырей, вздутия, мелкозернистой зоны на краю образца или к растравливанию по границам зерен.

Медь не рекомендуется нагревать выше 1000 ^oC во избежание *пережога* – сильного межкристаллитного окисления или оплавления по границам зерен. Кислород менее вреден, чем другие малорастворимые в меди примеси, так как он располагается в медной матрице в виде мелких обособленных включений Cu_2O. Практически кислород в количествах до 0,1 % (по массе) не очень ухудшает качество металла. При более высоких содержаниях кислород охрупчивает медь на холоде и при повышенных

температурах. При высоких температурах он диффундирует по границам зерен и вызывает пережог.

Медь, взаимодействуя с кислородом печной атмосферы, окисляется, образуя, в зависимости от температуры, два окисла: окись CuO и закись Cu_2O. При низких температурах (~ 100 °С) на поверхности меди появляется пленка окиси меди черного цвета. При высоких температурах (выше 600 °С) скорость окисления сильно возрастает, причем при этих температурах образуется плотная пленка закиси меди красного цвета.

Таким образом, при термической обработке меди и ее сплавов целесообразно *применение защитных атмосфер*, при использовании которых безвозвратные потери металла практически отсутствуют. Медные сплавы, в соответствии с требованиями к составу защитных атмосфер, можно разбить на следующие группы:

1. Медь, бронзы оловянные, оловянно-цинковые, оловянно-фосфористые, латуни Л96-Л90, медно-никелевые сплавы типа мельхиора.

2. Бронзы, легированные бериллием, хромом, цирконием, марганцем, кремнием, алюминием и титаном.

3. Сплавы меди, содержащие более 20 % Zn (латуни, нейзильберы).

Для любого сплава определенной группы оптимальной будет одна и та же защитная атмосфера (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Сводная таблица составов защитных атмосфер

Атмосфера	Состав* защитных газов, %			Температура точки росы, °С	Рекомендуемые обрабатываемые сплавы
	CO_2	CO	H_2		
Сырой экзогаз	3–10	0,5–1,0	0,5– 1,5	+25	Медь, бронзы, мельхиор
Осушенный экзогаз	3–10	0,5–1,0	0,5–1,5	(–18)–(–60)	То же
Экзомоногаз	0–1	0,5–2,0	0,5–25	(–18)–(–60)	Латуни и прочие сплавы
Моногаз (из азота или диссоциированного аммиака)	–	–	4,0–25	(–50)–(–70)	Нейзильбер, латуни
Диссоциированный аммиак	–	–	75	–40	Никель, нейзильбер

*Остальное – азот. В экзогазе может также содержаться до 1 % CH_4.

Светлый отжиг меди и бонз при температурах 500–600 °С можно вести даже в атмосферах, содержащих избыточное количество CO_2 и H_2O.

Поэтому в защитных средах эндо- и экзотермического газов можно получить светлую неокисленную поверхность.

Латуни при повышенных температурах не только окисляются с поверхности, но и образуют зону внутреннего окисления из-за диффузии кислорода внутрь изделия. Реагируя со свободным и связанным кислородом (пары воды, углекислый газ), пары цинка превращаются в распыленный окисел, который осаждается на холодных поверхностях в виде дисперсного порошка белого цвета.

Чем больше цинка содержится в сплаве, тем выше требования к составу газовой среды и режиму светлого отжига. При взаимодействии с воздухом на латуни уже при 300 ^{o}C образуется окисная пленка лимонно-желтого цвета, которая с повышением температуры переходит в белесовато-серую, характерную для окиси цинка и состоящую из кристаллов вытянутой игольчатой формы.

С увеличением температуры и продолжительности нагрева возгонка цинка в средах восстановительного действия резко возрастает, уменьшение в массе достигает иногда 30 % от первоначального. В двухфазных латунях поверхностный слой значительно обедняется цинком, вплоть до исчезновения β-фазы, иногда на глубину до 1 мм (рис. 2.3). Например, при отжиге в атмосфере 96 % N_2 и 4 % H_2 латуни после трехчасовой выдержки приобретают блестящую поверхность розоватого цвета меди вследствие возгонки цинка. Это явление весьма нежелательно, так как приводит при дальнейшей прокатке к образованию трещин и рябизне поверхности (красные пятна). Поэтому для светлого отжига латуней в садочных печах даже слабовосстановительные атмосферы не могут применяться.

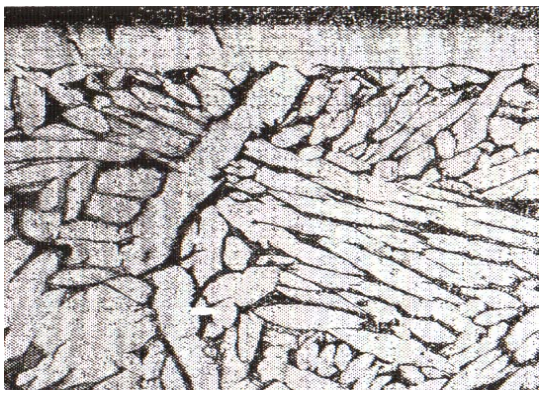


Рис. 2.3. Зона обесцинкования в латуни Л63 после нагрева в атмосфере экзогаза при 600 ^{o}C, 4 ч. х200 (И.В. Наумкина)

Наиболее приемлемая атмосфера – азот, но присутствие в техническом азоте 0,01 % O_2 уже достаточно для окисления латуней.

Таким образом, для светлого отжига медно-цинковых сплавов следует использовать в качестве защитной среды газы с большой плотностью –

типа азота, содержащего менее 0,001 % O_2, с точкой росы около минус 60 °С; в рабочем пространстве давление газа должно быть более 1000 Па.

Эффективность защитных сред, применяемых при термообработке, зависит от большого числа факторов, которые влияют на взаимодействие металлов с газами. В производственных условиях одной из основных характеристик, определяющих качество поверхности, является расход защитной атмосферы; обычно при отжиге распушенных рулонов он составляет 3 $м^3$/ч на печь (свободный объем муфеля 1,5 $м^3$).

Отклонения от установленных газовых параметров влияют на качество поверхности металла после отжига, но это не единственная причина. Другой причиной потускнения поверхности при длительных отжигах в садочных печах с применением защитных атмосфер является образование продуктов неполного сгорания смазки, остающейся на поверхности после прокатки. Особенно сильно это проявляется при отжиге тонкой ленты в рулонах с плотной намоткой, когда суммарная поверхность отжигаемого металла велика и, следовательно, значительно количество смазки, а условия ее удаления из объема рулона затруднены. Рекомендуется использовать смазки такого состава, которые имеют небольшое коксовое число.

Совмещение вакуумирования объема печи с введением защитной атмосферы способствует получению более чистой поверхности. Откачка объема печи до разрежения около 10^{-2} МПа уже обеспечивает значительное улучшение чистоты поверхности. Подобные меры, безусловно, необходимы, если отжиг является конечной операцией.

При непрерывных скоростных процессах, когда материал находится в зоне высоких температур не более 2 мин, требования к составу защитных атмосфер могут быть менее жесткими. В частности, при отжиге латунной ленты в протяжных печах можно использовать пар.

Легкое окисление поверхности (матовость или интенсивная желтизна), характерное для латуни при отжиге в неосушенном экзотермическом газе, устраняется при прохождении ленты через жидкостный затвор печи. В качестве жидкости рекомендуют воду, подкисленную до pH = l; концентрация серной кислоты ~0,15–0,25 %, или 1,5–2,5 г/л. Последующая струйная промывка и быстрая сушка обеспечивают получение лент со светлой неокисленной однородной поверхностью. В случае нагрева без защитной атмосферы травление нужно осуществлять в растворах обычной концентрации.

При использовании в процессе прокатки эмульсии не допускается длительный интервал времени (больше одной смены) между прокаткой и отжигом, так как это приводит к коррозии поверхности полуфабриката (точки, тусклые пятна), последствия которой не удаляются травлением.

Циркуляция защитной атмосферы значительно уменьшает неравномерность нагрева и способствует получению более однородных механических свойств, а она является также эффективным средством повышения производительности печей. Коэффициент полезного теплоиспользования печей, работающих с применением экзогаза, составляет 0,60, в то время как для однотипных печей без циркуляции он равен лишь 0,24.

2.4. Травление полуфабрикатов из меди и ее сплавов после термической обработки. Виды брака

На поверхности отожженных в окислительной атмосфере полуфабрикатов имеется окисный слой – окалина. На практике окалиной называют только плотный, хорошо различимый слой, поэтому стоит пользоваться термином «слой окислов».

На меди слой окислов состоит из закиси меди (внутренний слой) и окиси меди (наружный). Богатые цинком латуни (выше 20 % Zn) окисляются, образуя на поверхности только окисел цинка ZnO. На поверхности свинцовых латуней имеются окислы меди, цинка и свинца, а в медно-никелевых сплавах – окислы меди и никеля. Толщина слоя окислов определяется температурой и временем окисления, а также количеством окислителя (если защитный газ неочищенный).

Обычно окисленные полуфабрикаты из меди и ее сплавов травят в растворах серной кислоты. Чем выше температура раствора, тем быстрее идет процесс травления, но при этом ускоряется коррозия травильных ванн. В заводской практике ***травление*** обычно проводят при температурах раствора 50–60 ^{o}C. Интенсифицировать травление можно за счет повышения температуры до 70–80 ^{o}C. Однако в этом случае необходимо обеспечить достаточную стойкость травильной ванны.

При термической обработке меди и сплавов на ее основе возможны следующие ***виды брака***: недогрев, неравномерный отжиг, перегрев, пережог, неполная закалка, поводка и искривление длинномерных изделий, цвета побежалости.

Недогрев наблюдается обычно при садочном отжиге. Трубы, находящиеся в середине садки, не успевают принять требуемую температуру. Брак исправим повторной операцией отжига.

Неравномерный отжиг по длине полуфабриката возникает из-за больших температурных градиентов по длине печи и может быть исправлен повторным отжигом.

Перегрев обусловлен завышением температуры нагрева. Он приводит к снижению относительного удлинения и временного сопротивления. При этом полуфабрикаты сильно окисляются. Незначительный перегрев исправляется последующей деформационной обработкой.

Пережог возникает при сильном завышении температуры. Относительное удлинение и временное сопротивление значительно занижены. При дальнейшей обработке наблюдается разрушение по границам зерен. Поверхность изделия сильно окислена. Брак неисправим.

Неполная закалка обусловлена недогревом, замедленным охлаждением после нагрева при переносе в закалочную ванну, использованием подогретой воды. Прочностные свойства занижены. Этот вид брака исправим повторной закалкой.

Поводка и искривление длинномерных изделий при закалке – результат неравномерного погружения в закалочную ванну.

На трубах из мельхиоров встречаются *цвета побежалости*. В результате небольшого окисления на поверхности изделия образуется тонкий слой окислов голубого или синего цвета. Этот слой окислов устраняют травлением в 5–10 %-м водном растворе с добавкой хромпика [4].

2.5. Свойства меди. Легирующие элементы и примеси в меди

Медь относится к подгруппе IB Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Ее порядковый номер 29, атомная масса 63,54. Медь плавится при 1083 ^{o}C и кипит при 2540 ^{o}C. В меди не обнаружено полиморфных превращений, во всем интервале температур ниже точки плавления она имеет ГЦК решетку, период которой при 20 ^{o}C равен 0,36153 нм. Медь относится к тяжелым металлам, ее плотность при 20 ^{o}C – 8,94 г/см^{3}. В земной коре содержится 0,01 % меди.

Электропроводность меди почти такая же, как и у серебра. Примеси снижают ее электропроводность. Наиболее сильно повышают электрическое сопротивление меди P, As, Al, Fe, Sb, Si. Кислород в небольших коли-

чествах повышает электропроводность меди, поскольку он способствует удалению при плавке окисляющихся примесей из расплава.

Чистейшая медь обладает небольшой прочностью и высокой пластичностью. При пластической деформации меди, как и других металлов с ГЦК структурой, происходит скольжение преимущественно по плоскостям {111} в направлениях <110>. Временное сопротивление разрыву чистейшей меди составляет примерно 200 МПа, предел текучести – 40–80 МПа; поперечное сужение – 80–95 %, относительное удлинение – 35 %.

Химическая активность меди сравнительно невелика. Медь растворяется в минеральных кислотах, в частности в азотной и горячей концентрированной серной. В отсутствии кислорода и других окислителей разбавленные соляная и серная кислоты на медь не действуют.

При обычной температуре сухой воздух и вода порознь не действуют на медь и она сохраняет свой розовато-красный цвет. Во влажном воздухе медь тускнеет из-за образования на ее поверхности темно-красного оксида Cu_2O. В присутствии во влажной атмосфере CO_2 образуется зеленый налет основного карбоната $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$.

При температурах 800–900 ^oC и 10-минутном нагреве кислород проникает в медь на глубину до 1,6 мм.

Взаимодействие меди с легирующими элементами и примесями

Медь образует непрерывные твердые растворы с соседними по таблице Д.И. Менделеева элементами: золотом, никелем, палладием, платиной, родием, а также с марганцем. Серебро не обладает непрерывной растворимостью в твердой меди. Из металлов, обладающих в меди непрерывной растворимостью, для легирования используют лишь никель и марганец; остальные – редки, дефицитны и дороги. Элементы, сильно отличающиеся по строению и свойствам от меди (Hg, Na, S, V, Pb, Se, Te), полностью не смешиваются с ней даже в жидком состоянии.

В сплавах меди встречаются три типа электронных соединений (фаз Юм-Розери), которые отличаются той электронной концентрацией, при которой они образуются:

Тип соединения	β-латуни	γ-латуни	ε-латуни
Электронная концентрация	3/2	21/13	7/4
Тип решетки	ОЦК	Сложная кубическая	ГП

В сплавах на основе меди соединения с электронной концентрацией 3/2 обычно имеют объемно-центрированную кубическую структуру. Класси-

ческим представителем этой группы является соединение CuZn, которому соответствуют β-латуни (рис. 2.4). В этом соединении на 1 валентный электрон меди и 2 валентных электрона цинка приходится два атома, так что электронная концентрация равна 3/2. К этому же типу соединений относятся CuBe, Cu_3A1, Cu_5Si, Cu_5Sn и ряд других.

Соединения типа γ-латуни, образующиеся при электронной концентрации 21/13, имеют сложную кубическую решетку с 52 атомами на элементарную ячейку. К таким соединениям принадлежат Cu_5Zn_8, Cu_5Cd_8, $Cu_{31}Zn_8$, Cu_9Al_4.

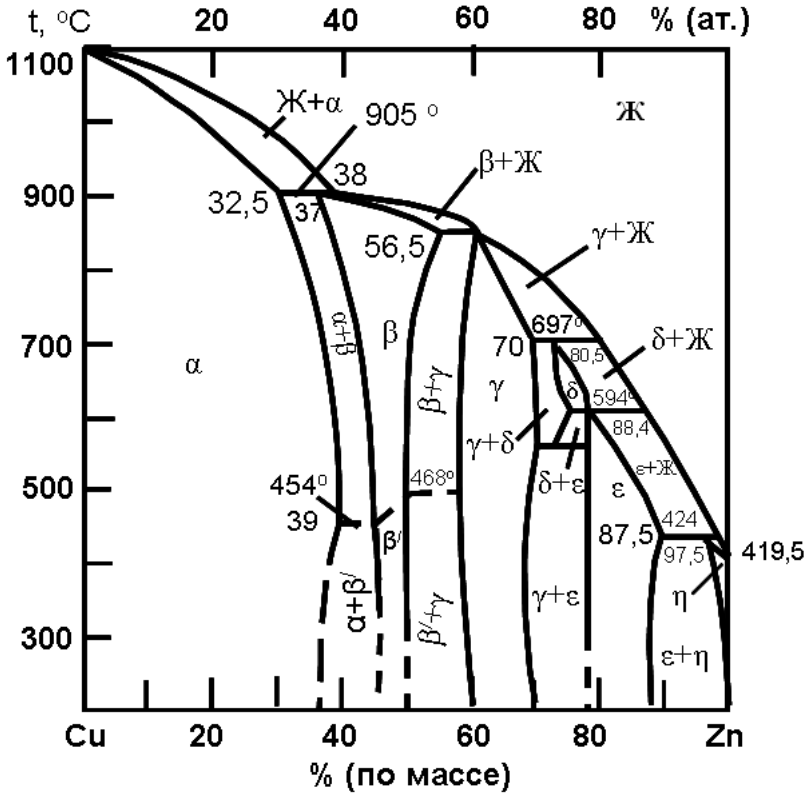


Рис. 2.4. Диаграмма состояния системы Cu–Zn

Электронные соединения типа ε-латуни, образующиеся при электронной концентрации 7/4, имеют плотноупакованную гексагональную структуру. К электронным соединениям этого типа относятся $CuZn_3$, $CuCd_3$, Cu_3Sn, Cu_3Si.

Влияние примесей на структуру и свойства меди

Примеси в меди можно разделить на три группы. К *первой группе* относятся металлы, растворимые в твердой меди (Al, Fe, Ni, Zn, Ag, Au, Pt, Cd, Sb). *Вторая группа* представлена элементами, практически не растворимыми в меди в твердом состоянии и образующими с ней легкоплавкие эвтектики (Bi, Pb). *Третью группу* составляют полуметаллические и неметаллические элементы, образующие с ней химические соединения (O, S, P, Se, Te, As и др.).

Элементы первой группы не влияют на свойства меди в тех количествах, которые характерны для металла технической чистоты. В больших количествах они оказывают благоприятное влияние на свойства меди и поэтому применяются для легирования.

Примеси, нерастворимые в меди, обычно отрицательно влияют на ее механические и технологические свойства. Наиболее вредное влияние оказывает висмут. В системе Cu–Bi (рис. 2.5) образуется легкоплавкая эвтектика, состав которой почти совпадает с чистым висмутом (99,6 % Bi). Эвтектика кристаллизуется практически при той же температуре, что и висмут (270 °C). Растворимость висмута в меди ничтожно мала и не превышает 0,001 %. Поэтому эвтектические выделения почти чистого висмута по границам зерен появляются при малых его количествах. Висмут – хрупкий металл, и его прослойки по границам зерен приводят к хладноломкости меди и ее сплавов. При температурах горячей прокатки легкоплавкая эвтектика по границам зерен меди и ее сплавов, состоящая по существу из чистого висмута, плавится, связь между зернами нарушается и возникают трещины. Следовательно, висмут вызывает и хладноломкость, и горячеломкость меди и ее сплавов.

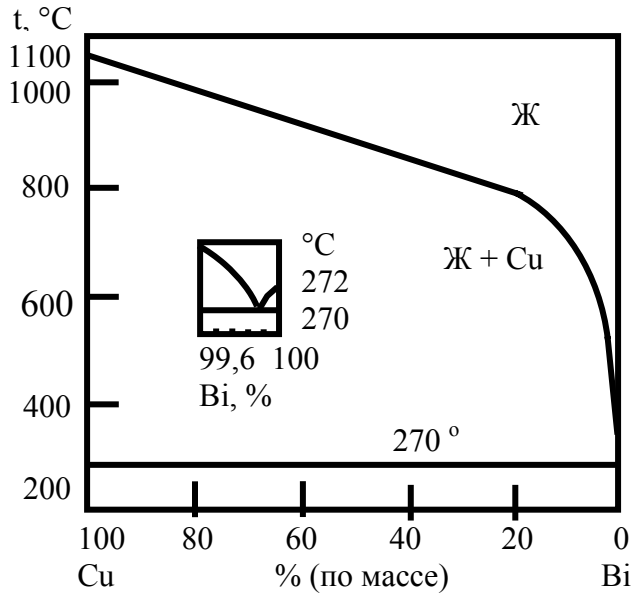


Рис. 2.5. Диаграмма состояния системы Cu–Bi

Аналог висмута – сурьма из-за заметной ее растворимости в меди оказывает значительно менее вредное влияние, но она сильно уменьшает электро- и теплопроводность меди.

Для сплавов свинца с медью характерно монотектическое превращение при 953 °С и эвтектическое при 326 °С (рис. 2.6). Эвтектика в системе Cu–Pb по составу почти совпадает с чистым свинцом (99,96 % Pb). Растворимость свинца в меди ничтожно мала, поэтому эвтектические выделения свинца по границам зерен появляются при очень небольших его содержаниях, но свинец не приводит к хладноломкости меди и ее сплавов, так как он пластичен, однако из-за низкой точки плавления эвтектики вызывает горячеломкость. Свинец облегчает обработку меди и ее сплавов резанием, потому что делает стружку более ломкой. Помимо этого, свинец повышает антифрикционные свойства меди и ее сплавов.

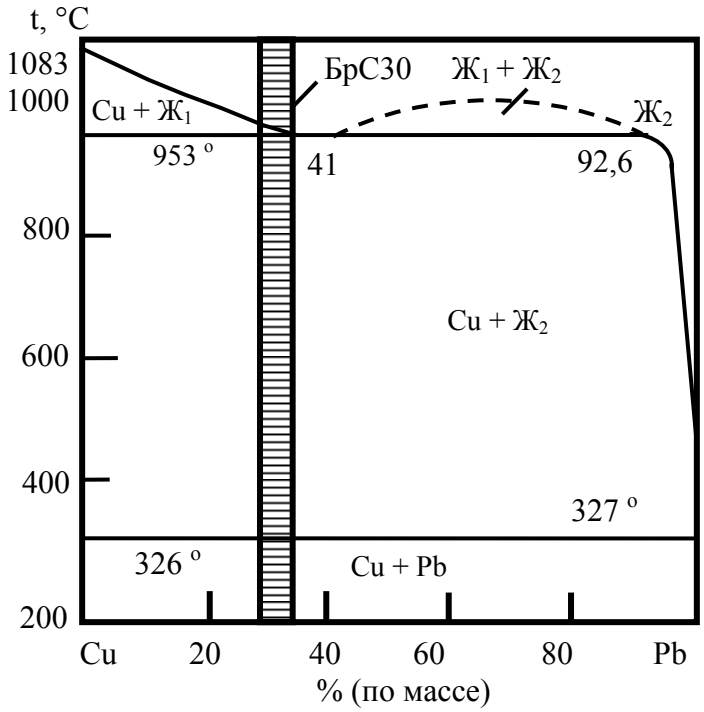


Рис. 2.6. Диаграмма состояния системы Cu–Pb

Кислород присутствует в меди в виде оксида Cu_2O, который образует с ней эвтектику при 3,4 % Cu_2O или 0,38 % O (рис. 2.7). Температура плавления эвтектики в этой системе (1065 °С) выше температур горячей прокатки меди, поэтому кислород не вызывает ее горячеломкости. Растворимость кислорода в меди мала и составляет при 1065 °С всего 0,011 % (по мас-

се). При весьма малых концентрациях кислорода в меди появляется эвтектика Cu + Cu_2O. Оксид меди Cu_2O оказывает неблагоприятное влияние на пластические свойства, технологичность и коррозионную стойкость меди. Кислород затрудняет также пайку, сварку и лужение меди.

Сера образует соединение Cu_2S, которое в твердой меди практически не растворяется. При самых малых добавках серы в меди формируется хрупкая эвтектика Cu + Cu_2S. Эта эвтектика не вызывает горячеломкости, так как она плавится при высоких температурах, но приводит к хладноломкости и снижает технологическую пластичность при горячей обработке давлением.

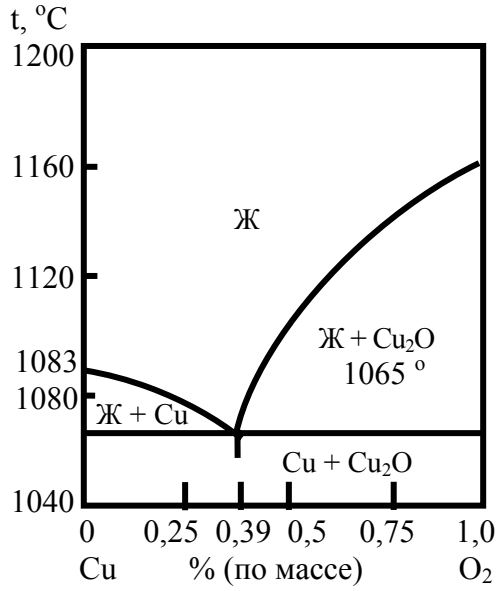


Рис. 2.7. Диаграмма состояния системы Cu–Cu_2O

Водород при содержаниях, больших его растворимости, приводит к пористости отливок. Особенно сильное отрицательное влияние оказывает водород на медь, содержащую кислород. При повышенных температурах водород диффундирует в медь и реагирует с расположенным по границам зерен оксидом меди, образуя пары воды высокого давления. Под давлением паров воды внутри металла возникают микротрещины, а на поверхности – вздутия (пузыри). Это явление называют *водородной болезнью* (см. также п. 2.3).

Техническая медь

Основные примеси в меди – висмут, сурьма, свинец, сера и кислород. В зависимости от чистоты медь подразделяют на несколько сортов:

М00к, М0к, М1к, М00б, М00, М0, М0б, М1ф, М1, М1р, М2, М2р, М3, М3р (к – катодная медь, б – бескислородная медь, р – раскисленная медь). Содержание примесей наименьшее в меди марки М00б (99,99 % Cu) и наибольшее в М3 (99,50 % Cu).

В меди марок М1, М2, М3 содержание кислорода составляет 0,05–0,08 %. Раскисленная медь отличается от обычных марок пониженным содержанием кислорода (не более 0,01 %), хотя его и больше, чем в бескислородной меди (менее 0,001 % О).

Временное сопротивление разрыву меди разных марок составляет 220–250 МПа, предел текучести 40–50 МПа, относительное удлинение 40–60 %. Предел выносливости при базе $3 \cdot 10^8$ циклов составляет 70–100 МПа, т.е. 30–40 % от временного сопротивления разрыву.

С повышением температуры прочностные свойства меди уменьшаются (рис. 2.8). Относительное удлинение и поперечное сужение остаются неизменными до 200 °С, при более высоких температурах резко уменьшаются и лишь при нагреве выше 600 °С вновь начинают увеличиваться. Этот провал пластичности обусловлен примесями.

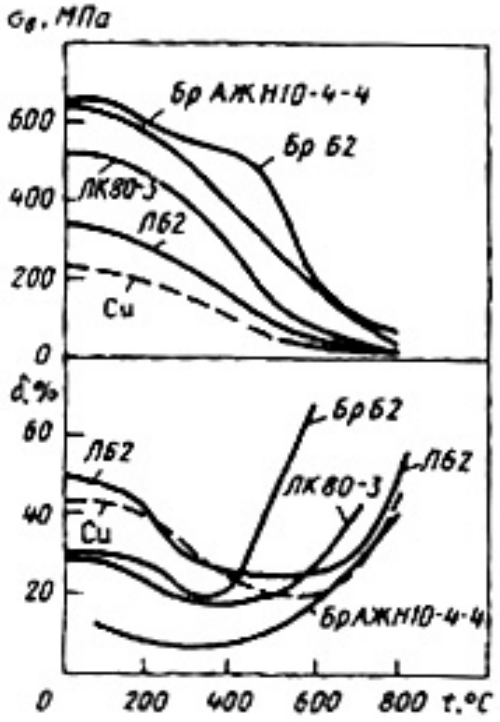


Рис. 2.8. Влияние температуры испытаний на механические свойства меди и ее сплавов

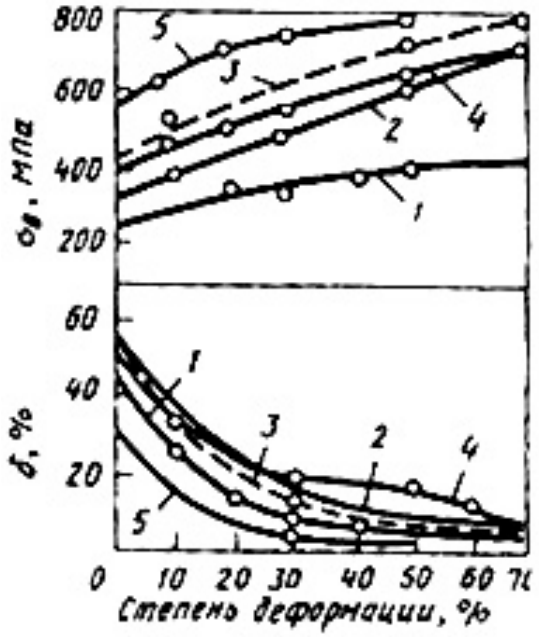


Рис. 2.9. Влияние степени деформации на механические свойства меди и латуней: 1 – Cu; 2 – Л68; 3 – ЛО70-1; 4 – ЛАН59-3-2; 5 – ЛМцА57-3-1

В результате пластической деформации медь нагартовывается, и при достаточно высокой степени деформации ее временное сопротивление разрыву достигает 400–450 МПа при одновременном падении относительного удлинения до 2–4 % (рис. 2.9).

2.6. Латуни

Латуни имеют широкое применение благодаря сочетанию их высоких механических и технологических свойств. В промышленности используют двойные и легированные (специальные) латуни.

Двойные латуни

Структуру двойных латуней можно определить по диаграмме состояния Cu–Zn (см. рис. 2.4). На ней наблюдается пять перитектических превращений, в результате которых образуются пять фаз: β, γ, δ, ε и η. Растворимость цинка в меди очень велика, она имеет температурную зависимость: с понижением температуры растворимость цинка в меди возрастает и составляет 32,5 и 39 % (по массе) при температурах 905 и 454 °С соответственно, при дальнейшем понижении температуры растворимость уменьшается (до 35 % при комнатной температуре). Фаза β – это соединение переменного состава, которое при достаточно низких температурах приобретает упорядоченную структуру (см. β'-фазу на рис. 2.4).

С увеличением содержания цинка прочность возрастает (рис. 2.10). Поперечное сужение снижается, особенно резко при переходе от α к (α + β)-структуре.

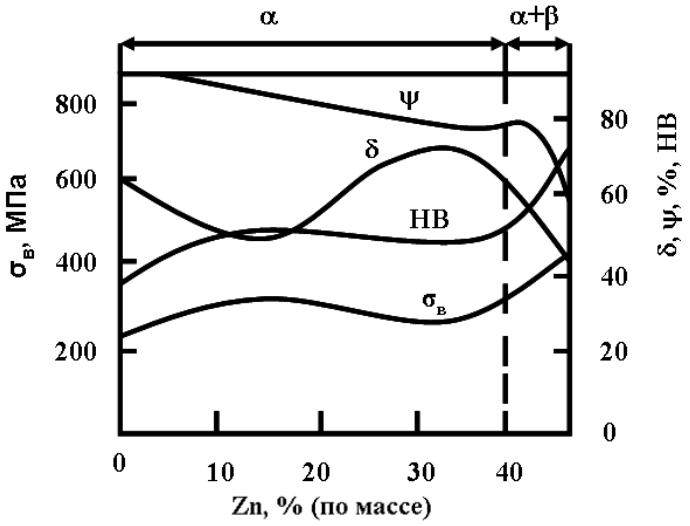


Рис. 2.10. Влияние содержания цинка на механические свойства меди (А.П. Смирягин)

Относительное удлинение достигает максимального значения при 30–32 % Zn, а затем резко уменьшается, особенно в β'-фазе. Временное сопротивление разрыву возрастает до 47–50 % Zn, но как только β'-фаза полностью сменяет α-фазу, оно резко снижается. Пониженная пластичность β'-фазы обусловлена упорядоченным расположением атомов. Когда при нагреве β'-фаза переходит в неупорядоченную β-фазу, ее пластичность резко возрастает, и она становится пластичнее α-фазы.

По структуре сплавы системы Cu–Zn разделяют на α-; (α + β)- и β-латуни; упорядочение β-фазы в этой классификации не учитывается.

Латуни со структурой α-фазы пластичны, имеют высокую технологичность и легко поддаются горячей и холодной обработке давлением. В температурном интервале 300–700 °С α-латуни, как и медь, обнаруживают провал пластичности, и этого интервала температур при обработке давлением надо избегать (см. рис. 2.8). Пластичность β-латуней при комнатной температуре очень мала, и при содержании около 50 % Zn и более они не поддаются холодной обработке давлением. Поэтому в промышленном масштабе применяют лишь α- и (α + β)-латуни. Однако β-латуни представляют интерес в качестве основы сплавов с памятью формы и материалов с высоким пределом упругости («сверхупругостью»).

Наиболее широко применяют двойные латуни марок Л90, Л68, Л63 (табл. 2.5). Латунь Л90 называют *томпаком*; она обладает высокой стойкостью против коррозии и имеет красивый золотистый цвет, в связи с чем ее применяют для изготовления знаков отличия и фурнитуры. Латунь Л68 называют *патронной*, из нее изготавливают изделия холодной штамповкой и глубокой вытяжкой, в частности гильзы патронов. Латунь Л63 называют *торговой*, так как она среди всех латуней занимает первое место по объему производства.

Таблица 2.5

Механические свойства отожженных деформируемых латуней

Марка латуни	Структура	Механические свойства	
		$\sigma_в$, МПа	δ, %
Л96	α	216–255	45–55
Л90	α	230–340	≥ 36
Л80	α	260–370	≥ 40
Л68	α	290–390	≥ 42
Л63	α	290–400	≥ 38
Л60	α + β	360–410	40–50
ЛА77-2	α	340–440	42–52
ЛАН59-3-2	α + β	440–540	40–50

ЛАНКМц75-2-2,5-0,5-,05	α	530	48
ЛК80-3	α + β	275–335	53–60
ЛН65-5	α	370–440	45–65
ЛМц58-2	α + β	380–490	≥30
ЛЖМц59-1-1	α + β	450	50

Продолжение табл. 2.5

Марка латуни	Структура	Механические свойства	
		$\sigma_в$, МПа	δ, %
ЛМцА57-3-1	α + β	550	35
ЛО90-1	α	245–304	42–50
ЛО70-1	α	314–370	55–65
ЛО62-1	α	400	40
ЛС74-3	α	295–390	40–55
ЛС63-3	α	350	42
ЛС60-1	α + β	340–390	45–55
ЛС59-1	α + β	340–490	45

Холодная деформация приводит к существенному повышению прочности латуней при одновременном очень резком снижении пластичности (см. рис. 2.9). Отжиг нагартованной латуни при температурах выше 400 ^oC снимает наклеп.

Отрицательное свойство латуней заключается в их склонности к самопроизвольному коррозионному растрескиванию, которое происходит во влажной атмосфере при сохранении в сплаве после деформации остаточных напряжений. Развитию растрескивания способствует присутствие в атмосфере следов аммиака, аммонийных солей, сернистых газов. Это явление называют еще *сезонной болезнью*, так как оно чаще всего происходит весной и осенью, когда влажность воздуха повышена.

Растрескивание происходит из-за предпочтительной коррозии латуней по границам зерен в зоне неравномерного распределения напряжений. Это явление усиливается с увеличением содержания цинка и развивается особенно интенсивно при содержаниях его более 30 %. Для устранения склонности к растрескиванию достаточно отжечь деформированные полуфабрикаты при температурах ниже температуры рекристаллизации. При таком отжиге эффективно снимаются остаточные напряжения и сохраняется высокая прочность, обусловленная нагартовкой.

Специальные (легированные) латуни

Для улучшения свойств латуни дополнительно легируют алюминием, марганцем, железом, никелем, оловом, свинцом, кремнием, которые вводят в небольших количествах (1-2 %, в редких случаях до 4 %). Специальные латуни называют по основному дополнительному элементу: алюминиевые, кремниевые, марганцевые, никелевые, оловянные, свинцовые.

Введение в латуни каждого нового элемента (кроме никеля) уменьшает растворимость цинка в меди и способствует появлению и увеличению количества β-фазы. При содержании легирующих элементов в количествах, больших предельной их растворимости в α- и β-фазах, в структуре латуней появляются новые фазы. Железо и свинец практически нерастворимы в меди, так что прямые линии на рис. 2.11 для этих элементов соответствуют границе раздела фазовых областей α + Fe/α + β + Fe и α + Pb/α + + β + Pb.

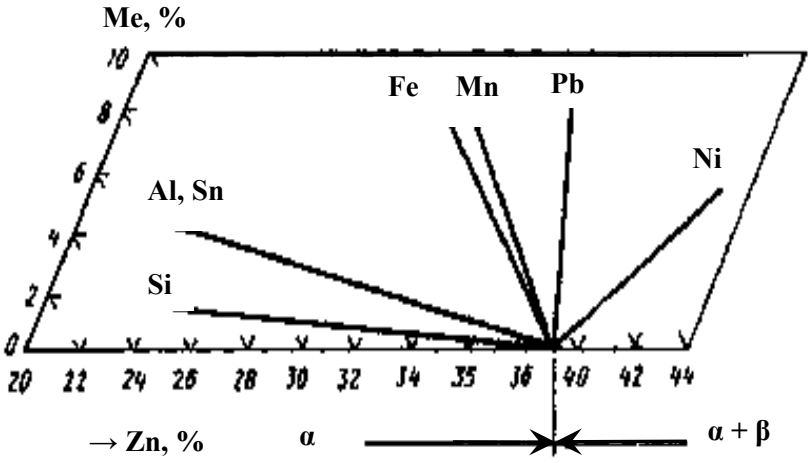


Рис. 2.11. Изотермы растворимости легирующих элементов в α-латуни при температуре 400 °С

Только никель увеличивает растворимость цинка в меди. При введении никеля в (α + β)-латуни количество β-фазы уменьшается и при достаточном его содержании исчезает совсем; сплав становится α-латунью.

Гийе установил, что введение в латунь указанных выше элементов (кроме никеля) равноценно увеличению содержания в них цинка. Им же были установлены коэффициенты для вычисления в специальной латуни «кажущегося» содержания цинка, при котором структура сложных сплавов идентична структуре сплавов двойной системы Cu–Zn.

Комплексное легирование специальных латуней позволяет получить более высокие, по сравнению с двойными сплавами системы Cu–Zn, механические свойства, лучшую коррозионную и кавитационную стой-

кость. Удается сохранить достаточно хорошую обрабатываемость давлением при высоких температурах и несколько меньшую при низких.

Временное сопротивление разрыву латуней наиболее эффективно повышают *алюминий* и *олово* и в меньшей степени *марганец*. Введение *свинца* приводит к снижению прочности латуней. Относительное удлинение латуней увеличивается при введении *железа* и небольших количеств *марганца* (до 2-3 %), остальные элементы уменьшают относительное удлинение латуней.

Железо практически нерастворимо в латунях и присутствует в них в свободном виде. Частицы железа увеличивают скорость образования центров при кристаллизации и рекристаллизации, а также тормозят последующий рост зерен и поэтому способствуют измельчению структуры. Уменьшение размеров зерна при легировании латуней железом является причиной отмеченного выше повышения относительного удлинения латуней, содержащих железо.

Алюминий, *марганец*, *олово* и *никель* повышают коррозионную стойкость латуней; никель вместе с тем уменьшает склонность латуней к коррозионному растрескиванию. Благоприятное действие этих элементов на коррозионную стойкость связано с образованием на поверхности латуней плотной оксидной защитной пленки.

В промышленном масштабе применяют *деформируемые* и *литейные* латуни.

Деформируемые специальные латуни

Механические свойства некоторых деформируемых специальных латуней приведены в табл. 2.5.

Алюминиевые латуни имеют высокую прочность. Наибольшее распространение получили богатые медью α-латуни, содержащие до 4 % A1 (ЛА85-0,5, ЛА77-2), которые имеют однофазную структуру и поэтому хорошо обрабатываются давлением.

Для *никелевой* латуни ЛН65-5 характерны высокие технологические свойства, она отлично обрабатывается в горячем и холодном состоянии.

Марганцевая латунь ЛЖМц59-1-1 обладает высокой прочностью и повышенной вязкостью за счет мелкозернистой структуры, обусловленной легированием сплава железом. *Оловянные* латуни отличаются высокой коррозионной стойкостью в морской воде, поэтому их называют морскими латунями. *Алюминиевая* α-латунь ЛАМш77-2-0,05, благодаря микролегированию мышьяком, хорошо сопротивляется обесцинкованию в морской воде.

Свинцовые латуни хорошо обрабатываются резанием. Эти латуни – наилучший материал для деталей, вытачиваемых на станках-автоматах. В от-

личие от α-латуней свинец в (α + β)-латунях не является вредной примесью, так как в результате превращения β → α в процессе охлаждения (см. рис. 2.4) он располагается не по границам зерен, а внутри кристаллов α-фазы, образующихся на включениях свинца как на зародышах. Свинец делает стружку ломкой, что облегчает обрабатываемость резанием. В то же время свинец повышает антифрикционные свойства.

Латунь ЛАНКМц75-2-2,5-0,5-0,5 – это единственный дисперсионно твердеющий сплав на основе системы Cu–Zn. Дисперсионное упрочнение обеспечивают соединения на основе кремния, никеля и марганца, обладающие в меди переменной растворимостью. В закаленном состоянии эта латунь отличается высокой пластичностью ($\sigma_в$ = 540 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 224 МПа, δ = 48 %, ψ = 61 %), а после старения приобретает высокую прочность ($\sigma_в$ = 700 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 466 МПа; δ = 25 %; ψ = 41 %). Еще более высокие прочностные и упругие свойства достигаются при старении этой латуни после деформации в закаленном состоянии (НТМО): $\sigma_в$ = 1030 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 1010 МПа; δ = 3,5 %; ψ = 11 %.

Прочностные свойства латуней можно существенно повысить нагартовкой (см. рис. 2.9). Временное сопротивление разрыву латуней при наклепе увеличивается на 250–300 МПа. Вместе с тем наклеп большинства латуней, как простых, так и специальных, обусловливает развитие в них самопроизвольного растрескивания.

Основной вид термической обработки латуней – *отжиг*, который проводят для смягчения материала перед дальнейшей обработкой давлением, получения в готовых полуфабрикатах нужных свойств, а также для устранения склонности к сезонному растрескиванию. Однофазные α-латуни подвергают отжигу первого рода, основанному на рекристаллизационных процессах. Температура рекристаллизации α-латуней выше, чем у меди, поскольку все легирующие элементы ее повышают. В промышленных условиях отжиг латуней проводят при 600–700 °С.

Литейные специальные латуни

Благодаря своим достоинствам (табл. 2.6) литейные латуни широко применяют в современной технике.

Состав и свойства некоторых литейных специальных латуней приведены в табл. 2.7. Литейные латуни маркируют так же, как деформируемые; если их составы одинаковы, то к марке латуней, использующихся для фасонного литья, добавляют букву Л. В литейных латунях допускается большее количество примесей, чем в деформируемых, по следующим при-

чинам: а) при фасонном литье нет необходимости обеспечивать высокую деформируемость; б) многие литейные латуни готовят из лома и отходов.

Наиболее прочной литейной латунью является ЛЦ23А6ЖЗМц2 с кажущимся содержанием цинка 46,5 % (по Гийе), что соответствует почти однофазной β-структуре. Высокому комплексу механических свойств этой латуни способствует ее легирование железом, которое сильно измельчает зерно β-фазы при кристаллизации.

Таблица 2.6

Достоинства и недостатки литейных латуней

Достоинства	Недостатки
Латуни обладают небольшой склонностью к газонасыщению благодаря самозащитному действию паров цинка с достаточно высокой упругостью, что обеспечивает получение плотного литья Латуни мало склонны к ликвационным явлениям, так как линии ликвидус и солидус очень близки Благодаря малому интервалу кристаллизации, латуни обладают хорошей жидкотекучестью и небольшой усадочной рассеянной пористостью Специальные литейные латуни отличаются высокими механическими свойствами Поверхность специальных латуней после обработки резанием, шлифовки и полировки приобретает красивый цвет и блеск Многие литейные латуни обладают высокими антифрикционными свойствами	При плавке теряются большие количества цинка из-за большой его летучести (для устранения этого недостатка приходится применять защитные покрытия) При кристаллизации в отливках образуются крупные усадочные раковины, для выведения которых приходится применять большие прибыли и переводить довольно много металла в отходы Литейные латуни с большим количеством β-фазы склонны к сезонному саморастрескиванию при наличии остаточных напряжений. Для устранения этого недостатка отливки надо отжигать при низких температурах

Таблица 2.7

Механические и литейные свойства специальных литейных латуней

Марка латуни	Механические свойства при литье в кокиль			Литейные свойства	
	$\sigma_в$, МПа	δ, %	KCU, МДж/м^2	Жидкотекучесть, см	Линейная усадка, %
ЛЦ30А3	390	15	–	–	–

ЛЦ23А6Ж3Мц2	705	7	–	–	–
ЛЦ16К4	340	15	1,2	80	1,7
ЛЦ38Мц2С2	340	10	0,7	–	1,8
ЛЦ40Мц3Ж	490	10	–	60	1,6
ЛЦ40С	215	20	0,26	51	2,2
Л40Мц1,5	370	20	–	–	–
ЛЦ40Мц3А	440	15	–	–	–

2.7. Бронзы

Бронзами раньше (много веков назад) называли сплавы меди с оловом. Позднее появились сплавы меди с алюминием, кремнием, бериллием и другими элементами, которые также назвали бронзами.

Оловянные бронзы

Оловянные бронзы применяют с древнейших времен. Они хорошо освоены промышленностью. Их структура определяется диаграммой состояния Cu–Sn (рис. 2.12). На основе меди образуется α-твердый раствор с большой областью гомогенности. С понижением температуры растворимость несколько увеличивается от 13,5 % при 798 °С до 15,8 % Sn в интервале температур 590–520 °С. При дальнейшем понижении температуры растворимость олова в меди уменьшается, особенно сильно при температурах ниже 400 °С. Промежуточные β-, δ- и ε-фазы относятся к соединениям электронного типа с электронной концентрацией 3/2, 21/13 и 7/4 соответственно. В классификации Юм-Розери δ-фазе соответствует обозначение γ.

В сплавах системы Cu–Sn развивается значительная внутридендритная ликвация, вследствие чего в производственных условиях неравновесная β-фаза появляется при концентрациях более 6–8 % Sn вместо 13,5 % по диаграмме состояния. При последующем охлаждении она испытывает эвтектоидный распад $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$, который затем сменяется эвтектоидным превращением $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$. Эвтектоидный распад β- и γ-фаз происходит быстро, обычно эти фазы не фиксируются при комнатной температуре. Эвтектоидное превращение $\delta \rightarrow \alpha + \varepsilon$, напротив, протекает очень медленно и δ-фаза сохраняется до комнатной температуры даже при довольно медленном охлаждении. В производственных условиях сплавы ведут себя так, как если бы растворимость олова в меди была постоянной и не менялась с температурой (пунктир на рис. 2.12).

Бронзы отличаются невысокой жидкотекучестью из-за большого интервала кристаллизации. По этой же причине в бронзе не образуется концентрированная усадочная раковина, а возникает рассеянная мелкая пористость. Линейная усадка у оловянных бронз очень невелика и составляет 0,8 % при литье в песчаную форму и 1,4 % при литье в кокиль. Такие свойства бронз облегчают получение отливок, от которых не требуется высокая герметичность.

Бронзы с литой структурой обладают невысокой пластичностью, что обусловлено включениями твердой δ-фазы. В то же время включения твердого эвтектоида обеспечивают высокую стойкость бронз против истирания. Поэтому оловянные бронзы с достаточно высоким содержанием эвтектоида являются отличным анифрикционным материалом.

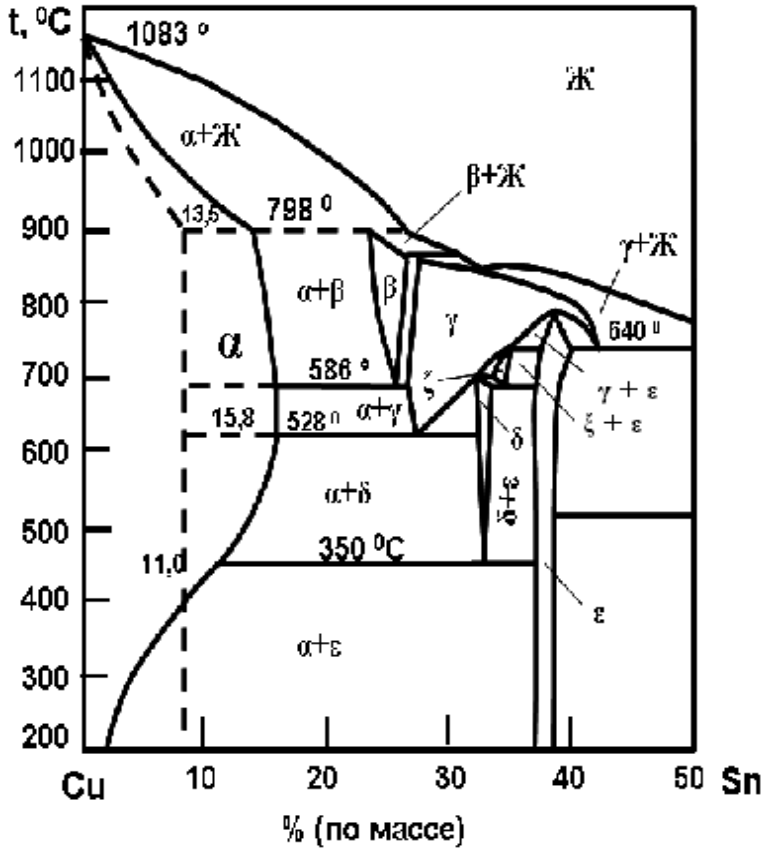


Рис. 2.12. Диаграмма состояния системы Cu–Sn

Для повышения пластичности бронзы гомогенизируют при 700–750 °С.

Пластичность бронз начинает резко снижаться при содержании более 8 % олова, когда в структуре появляется значительное количество δ-фазы. Временное сопротивление разрыву бронз повышается с увеличением содержания олова до 24 %, но при его больших концентрациях резко

снижается. Из-за появления слишком большого количества δ-фазы сплавы становятся хрупкими.

Оловянные бронзы по коррозионной стойкости в морской воде превосходят медь и медно-цинковые сплавы.

В оловянные бронзы часто вводят *фосфор*. Во-первых, он раскисляет медь и уменьшает содержание водорода в расплаве; во-вторых, повышает прочностные свойства; в-третьих, улучшает жидкотекучесть бронз и позволяет получать отливки сложной формы с тонкими стенками, в частности качественное художественное литье. Фосфор в бронзах с небольшим количеством олова повышает сопротивление износу из-за появления в структуре твердых частичек фосфида меди Cu_3P. Однако фосфор ухудшает технологическую пластичность бронз, поэтому в деформируемые сплавы вводят не более 0,5 % Р.

Оловянные бронзы легируют *цинком* в больших количествах, но в пределах растворимости. При таких содержаниях цинк благоприятно влияет на свойства оловянных бронз:

1) снижает склонность бронз к ликвации и повышает жидкотекучесть, поскольку он уменьшает температурный интервал кристаллизации сплавов;

2) способствует получению более плотного литья;

3) раскисляет расплав и уменьшает содержание в нем водорода;

4) улучшает прочностные свойства бронз.

Никель повышает прочностные свойства и улучшает пластичность и деформируемость бронз, повышает их коррозионную стойкость, плотность, уменьшает ликвацию. Бронзы с никелем термически упрочняются закалкой и старением.

Свинец повышает жидкотекучесть и плотность бронз, их антифрикционные свойства.

Желательно применять дешевые недефицитные легирующие элементы. По этой причине в литейных бронзах стремятся уменьшать содержание олова за счет дополнительного легирования другими элементами.

По назначению оловянные бронзы можно разделить на несколько групп (табл. 2.8).

Литейные стандартные бронзы (первая группа) предназначены для получения разных деталей машин методами фасонного литья. К этим бронзам, помимо высоких литейных свойств, предъявляются следующие требования: а) хорошая обрабатываемость резанием; б) высокая плотность отливок; в) достаточная коррозионная стойкость; г) высокие механические свойства.

Литейные нестандартные бронзы ответственного назначения (вторая группа) обладают высокими антифрикционными свойствами и хо-

рошим сопротивлением истиранию. Эти сплавы применяют для изготовления подшипников скольжения и других деталей, работающих в условиях трения. Наибольшей прочностью в сочетании с высокими антифрикционными свойствами обладает бронза Бр010Ф1, что обусловлено высоким содержанием олова и легированием фосфором

Деформируемые бронзы (третья группа) отличаются от литейных более высокой прочностью, вязкостью, пластичностью, сопротивлением усталости. Основные легирующие элементы в деформируемых бронзах – олово, фосфор, цинк и свинец, причем олова в них меньше, чем в литейных бронзах. Деформируемые бронзы можно разделить на сплавы, легированные оловом и фосфором (БрОФ6,5-0,4; БрОФ6,5-0,15; БрОФ4-0,25), и сплавы, не содержащие фосфора (БрОЦ4-3 и БрОЦС4-4-2,5). Из этих бронз наилучшая обрабатываемость давлением у бронзы БрОЦ4-3. Бронза БрОЦС4-4-2,5, содержащая свинец, совсем не обрабатывается давлением в горячем состоянии из-за присутствия в ней легкоплавкой эвтектики. Эта бронза предназначена для изготовления деталей, работающих в условиях трения, поэтому она легирована свинцом.

Таблица 2.8

Механические свойства оловянных бронз

Группа	Бронза	Механические свойства*, не менее	
		$\sigma_в$, МПа	δ, %
Литейные стандартные	БрО3Ц12С5	210	5
	БрО5Ц5С5	170	4
	БрО4Ц4С17	150	12
	БрО4Ц7С5	180	4
	БрО3Ц7С5Н1	210	5
Литейные ответственного назначения	БрО10Ф1	250	3
	БрО10Ц2	230	10
	БрО8Ц4	200	10
	БрО6Ц6С3	180	4
	БрО10С10	200	6
	БрО5С25	140	6
Деформируемые	БрОФ8-0,3	400	55
	БрОФ6,5-0,4	300	60
	БрОФ6,5-0,15	300	38
	БрОФ4-0,25	300	40
	БрОЦ4-3	300	38
	БрОЦС4-4-2,5	320	35

*Для литейных сплавов – при литье в кокиль; для деформируемых сплавов – для отожженного листа.

Сплавы художественного литья – БХ1, БХ2, БХ3 (четвертая группа) наиболее подходят для изготовления художественных изделий. Бронза достаточно жидкотекуча, хорошо заполняет самые сложные формы, обладает очень небольшой усадкой при затвердевании и поэтому хорошо передает форму изделия. Эти бронзы отличаются красивым цветом, сохраняющимся благодаря их высокой коррозионной стойкости достаточно долгое время. На поверхности бронз под воздействием естественной среды образуется патина – тончайшая оксидная пленка различных цветовых оттенков, от зеленого до темно-коричневого. Патина придает бронзовым скульптурам и декоративным изделиям красивую ровную окраску.

Найдены бронзовые статуи, отлитые 5 тыс. лет назад. В древнем Египте зеркала делали из бронз. И в настоящее время металлические зеркала в ответственных оптических инструментах делают из зеркальной бронзы. Сплав Cu–9–11 % Sn–2 % Zn называли пушечной бронзой.

Основные виды термической обработки бронз – гомогенизация и промежуточный отжиг. Основная цель этих операций – облегчение обработки давлением. Гомогенизацию проводят при 700–750 ^{o}C с последующим быстрым охлаждением. Для снятия остаточных напряжений в отливках достаточно 1 ч отжига при 250 ^{o}C. Промежуточный отжиг при холодной обработке давлением проводят при температурах 550–700 ^{o}C.

Алюминиевые бронзы

Алюминиевые бронзы по распространенности в промышленности занимают одно из первых мест среди медных сплавов. В меди растворяется довольно большое количество алюминия (рис. 2.13): 7,4 % при 1035 ^{o}C; 9,4 % при 565 ^{o}C и около 9 % при комнатной температуре. Фаза β представляет соединение Cu_3A1 электронного типа с электронной концентрацией 3/2. Эта фаза является аналогом β-латуни и имеет ОЦК решетку. При температуре 565 ^{o}C β-фаза претерпевает эвтектоидный распад $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$, где γ_2 – это фаза на основе электронного соединения Cu_9A1_4 с электронной концентрацией 21/13.

С увеличением содержания алюминия прочностные свойства сплавов повышаются. Сплавы с α-структурой хорошо обрабатываются давлением как при высоких, так и при низких температурах, но их прочность невелика. Фаза γ_2 имеет очень высокую твердость и ничтожную пластичность, поэтому, когда в структуре сплавов появляется γ_2-фаза, прочность резко возрастает, а пластичность начинает падать.

Из-за ликвационных явлений снижение пластичности, обусловленное γ_2-фазой, проявляется несколько раньше (начиная с 8 % A1), чем это

следует из равновесной диаграммы состояния. Оптимальными механическими свойствами обладают сплавы, содержащие 5–8 % A1. Наряду с повышенной прочностью они сохраняют высокую пластичность.

Алюминиевые бронзы, по сравнению с оловянными, имеют определенные *преимущества*: меньшую склонность к дендритной ликвации; большую плотность отливок; лучшую жидкотекучесть, а также более высокие прочность, жаропрочность и стойкость (коррозионную и противокавитационную).

Кроме того, алюминиевые бронзы обладают меньшей склонностью к хладноломкости и не дают искр при ударе.

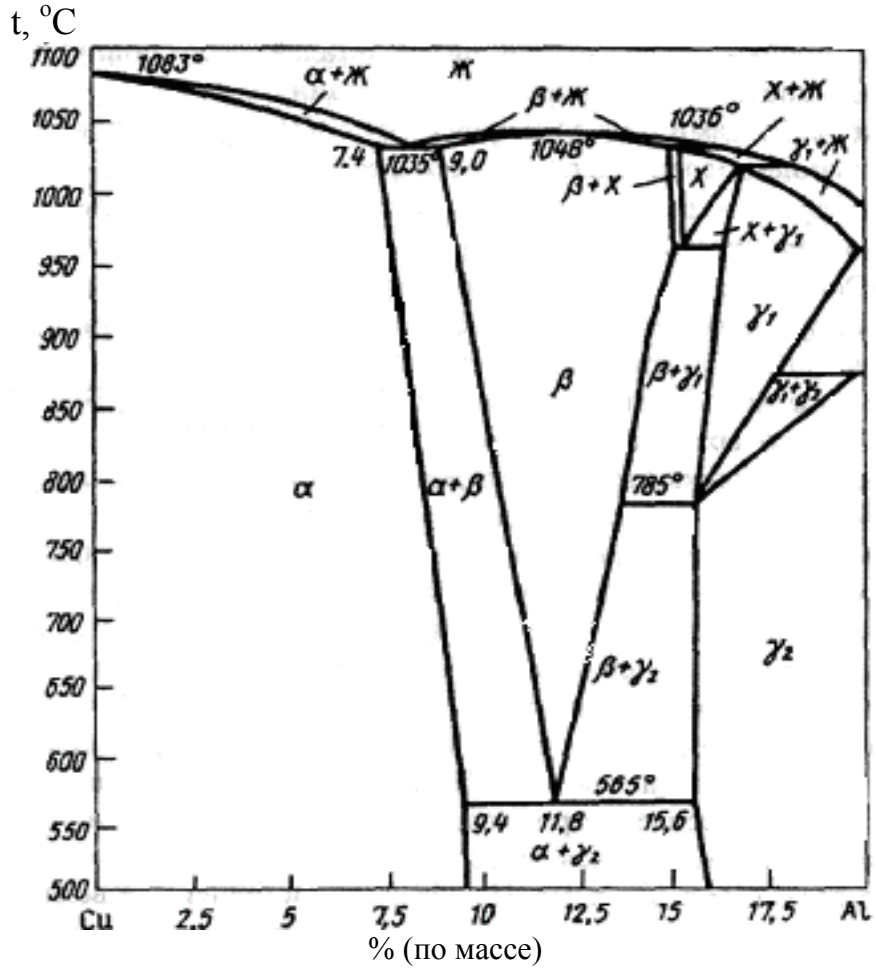


Рис. 2.13. Диаграмма состояния Cu–Al

К *недостаткам* алюминиевых бронз относят значительную усадку при кристаллизации; склонность к образованию крупных столбчатых кристаллов; сильное окисление в расплавленном состоянии, при котором образуются оксиды алюминия, приводящие к шиферному излому в деформированных полуфабрикатах. Отрицательными качествами алюминиевых бронз также считают вспенивание расплава при заливке в форму; труд-

ность пайки твердыми и мягкими припоями; недостаточную коррозионную стойкость в перегретом паре.

Для устранения указанных недостатков алюминиевые бронзы дополнительно легируют марганцем, железом, никелем, свинцом.

В сплавах Cu–Al–Fe со стороны меди растворяется до 4 % Fe. При одновременном легировании алюминиевых бронз никелем и марганцем растворимость железа в α-фазе снижается и при меньших его содержаниях появляется железистая составляющая. *Железо* повышает прочностные свойства алюминиевых бронз при некотором снижении их пластичности, сильно измельчает зерно при кристаллизации и рекристаллизации. При медленном охлаждении в сплавах, содержащих 8–11 % A1, эвтектоидный распад β-фазы приводит к (α + γ_2)-структуре с крупными кристаллами γ_2-фазы, что вызывает хрупкость. Железо замедляет эвтектоидный распад β-фазы и тем самым препятствует развитию хрупкости.

Сплавы меди, легированные *алюминием* и *железом*, наиболее пластичны после нормализации с 600–700 ^{o}C, которая уменьшает количество эвтектоида в структуре. После закалки с 950 ^{o}C сплавы также отличаются высокой пластичностью, так как их структура представлена α- и β-фазами. Последующее старение при 250–300 ^{o}C приводит к распаду β-фазы с образованием тонкодисперсной эвтектоидной смеси, что сопровождается повышением прочности и уменьшением пластичности.

Марганец растворяется в алюминиевых бронзах в больших количествах (до 10 %). Марганец повышает прочность бронз, их пластичность, коррозионную стойкость, антифрикционные свойства, способность к холодной обработке давлением. Двойные сплавы меди с алюминием не обрабатываются давлением в холодном состоянии, если содержание алюминия превышает 7 %. Тройная бронза БрАМ9-2 хорошо обрабатывается давлением как в горячем, так и в холодном состоянии.

Никель сильно уменьшает растворимость алюминия в меди при понижении температуры. Поэтому медные сплавы, одновременно легированные алюминием и никелем, существенно упрочняются при термической обработке, состоящей из закалки и старения, из-за выделения интерметаллидов Ni_3A1 и NiA1. Никель улучшает механические свойства и коррозионную стойкость алюминиевых бронз, повышает температуру их рекристаллизации и жаропрочные свойства. Сплавы меди, легированные алюминием и никелем, хорошо обрабатываются давлением, имеют высокие антифрикционные свойства и не склонны к хладноломкости.

Небольшие содержания *титана* увеличивают плотность отливок и их прочность. Благоприятное влияние титана на свойства бронз обусловлено его действием как дегазатора, уменьшающего газонасыщенность расплава, и модификатора, измельчающего зерно.

Цинк заметно снижает антифрикционные и технологические свойства алюминиевых бронз и поэтому является нежелательной примесью.

Механические свойства некоторых алюминиевых бронз приведены в табл. 2.9, 2.10.

Наиболее пластичная и наименее прочная бронза – БрА5. Она легко деформируется при всех видах обработки давлением. Меньшей, но достаточно высокой обрабатываемостью давлением отличаются бронзы БрА7 и БрАМц9-2, предназначенные для получения прутков, листов и лент. Остальные бронзы (БрАЖ9-4, БрАЖМц10-3-1,5, БрАЖН10-4-4) деформируются только в горячем состоянии, так как в их структуре довольно много эвтектоида (до 30–35 %). Вместе с тем, благодаря эвтектоиду и железистым включениям, антифрикционные свойства и прочность этих бронз выше, чем у перечисленных выше сплавов.

Таблица 2.9

Типичные механические свойства деформируемых безоловянных бронз и медно-никелевых сплавов*

Сплавы	Марка	Механические свойства		
		$\sigma_в$, МПа	δ, %	KCU, МДж/м^2
Алюминиевые бронзы	БрА5	380	65	1,1
	БрА7	420	70	–
	БрАМц9-2	420	25	–
	БрАЖ9-4	550	40	–
	БрАЖМц10-3-1,5	600	20	0,6
	БрАЖН10-4-4	650	35	0,42
Кремнистые бронзы	БрКМцЗ-1	400	60	1,5
	БрКН1-3	350	30	–
Марганцевая бронза	БрМц5	300	40	–
Мельхиор	МНЖМц30-1-1	400	25	–
Мельхиор	МН19	400	35	–
Нейзильбер	МНЦ15-20	415	40	–
Нейзильбер свинцовый	МНЦС-16-29-1,8	400	40	–
Куниаль А	МНА13-3	380	13	0,5
Куниаль Б	МНА6-1,5	360	28	1,2

*В отожженном состоянии.

Таблица 2.10

Механические свойства литейных безоловянных бронз*

Марка сплава	$\sigma_в$, МПа	δ, %
	не менее	
БрА9Мц2Л	390	20
БрА10Мц2Л	490	12
БрА9ЖЗЛ	490	12

БрА10Ж3Мц2	490	12
БрА11Ж6Н6	590	2
БрА10Ж4Н4Л	590	6
БрА9Ж4Н4Мц1	590	12
БрА7Мц15Ж3Н2Ц2**	610	18
БрС30	60	4
БрС60Н2,5	30	5

*Литье в кокиль.
**Литье в песчаную форму.

Из всех медно-алюминиевых сплавов наибольшим временным сопротивлением разрыву обладает бронза БрАЖ 10-4-4, которую применяют и как деформируемую, и как литейную. Она жаропрочна и сохраняет удовлетворительную прочность до 400–500 °С (см. рис. 2.8). При температурах до 250–400 °С у бронзы БрАЖН10-4-4 наименьшая ползучесть по сравнению с другими алюминиевыми бронзами.

Деформируемые полуфабрикаты применяют в состоянии поставки или подвергают дорекристаллизационному либо рекристаллизационному отжигу. Дорекристаллизационный отжиг алюминиевых бронз приводит к повышению их упругих свойств. Большинство алюминиевых бронз относится к термически неупрочняемым сплавам. Исключение составляет бронза БрАЖН 10-4-4, которая эффективно упрочняется закалкой с 980 °С с последующим старением при 400 °С, 2 ч.

Бериллиевые бронзы

Бериллий обладает в меди уменьшающейся с понижением температуры растворимостью (рис. 2.14), поэтому бериллиевые бронзы термически упрочняются.

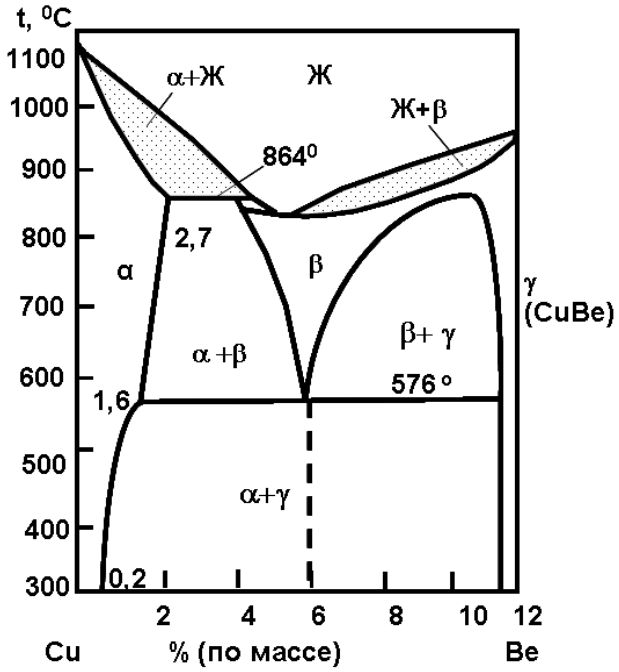


Рис. 2.14. Диаграмма состояния системы Cu–Be

После закалки с температур, соответствующих α-области, структура бериллиевых бронз становится пересыщенным α-твердым раствором. В закаленном состоянии бериллиевые бронзы отличаются высокой пластичностью и технологичностью, достаточной для холодной обработки давлением.

Распад пересыщенного α-твердого раствора начинается с обогащения плоскости (100) атомами бериллия, в результате чего образуются зоны Гинье-Престона в форме диска, которые затем переходят в когерентные по отношению к матрице тонкие пластинчатые образования промежуточных γ''- и γ'-фаз, параллельные плоскостям $(100)_\alpha$. Фаза γ' характеризуется тетрагональной ОЦК решеткой с упорядоченным расположением атомов. По мере развития процесса старения размеры выделений γ'-фазы увеличиваются, а тетрагональность ее решетки уменьшается. На определенной стадии старения при повышенных температурах γ'-фаза теряет когерентность с матрицей, тетрагональность ее решетки приближается к единице, и она превращается в стабильную γ-фазу на основе интерметаллида CuBe. Наибольшее упрочнение при старении обеспечивают выделения γ'-фазы в форме пластинок толщиной 5–10 нм. Оптимальные размеры выделений γ'-фазы формируются в результате старения при 320–340 °С в течение 2–5 ч.

На рис. 2.15 приведена зависимость свойств сплавов Cu–Be от содержания бериллия после закалки с 780 °С и старения при 300 °С в течение 3 ч. Оптимальными свойствами обладают сплавы, содержащие 2–2,5 % Be. При дальнейшем увеличении содержания бериллия прочность сплавов повышается мало, а пластичность становится чрезмерно малой. Как и другие дисперсионно-твердеющие сплавы, бериллиевые бронзы обладают наи-

лучшим комплексом свойств при содержании легирующих элементов, близком к максимальной растворимости.

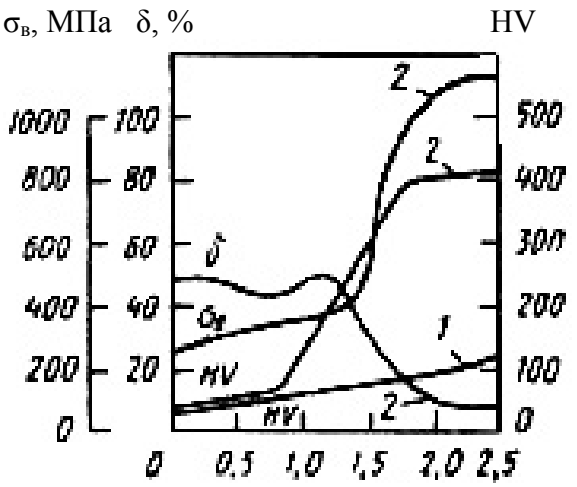


Рис. 2.15. Влияние бериллия на свойства сплавов Cu–Be после закалки с 780 °С (1) и старения при 300 °С, 3 ч (2)

Пересыщенный α-твердый раствор в интервале температур 500–380 °С распадается очень быстро. Поэтому скорость охлаждения бериллиевых бронз при закалке должна быть достаточно большой (обычно их закаливают в воду). Нерезкое охлаждение в интервале температур 500–380 °С приводит к частичному прерывистому распаду пересыщенного раствора с образованием пластинчатых перлитообразных структур. Прерывистый распад нежелателен по двум причинам: а) сплавы охрупчиваются из-за локализации прерывистого распада по границам зерен; б) при последующем старении уменьшается упрочнение, обусловленное непрерывным распадом пересыщенного раствора, а эффект упрочнения от прерывистого распада меньше, чем от непрерывного.

Бериллиевые бронзы дополнительно легируют *никелем* и *титаном*. Никель образует малорастворимый бериллид никеля NiBe и уменьшает растворимость бериллия в меди. Он замедляет фазовые превращения в бериллиевых бронзах и облегчает их термическую обработку, так как отпадает необходимость в крайне высоких скоростях охлаждения. Никель задерживает рекристаллизационные процессы в сплавах Cu–Be, способствует получению более мелкого рекристаллизованного зерна, повышает жаропрочность. Титан образует соединения $TiBe_2$ и Cu_3Ti, которые обеспечивают дополнительное упрочнение.

Бериллиевые бронзы отличаются высоким сопротивлением малым пластическим деформациям из-за сильного торможения дислокаций дисперсными частицами. С увеличением этого сопротивления уменьшаются обратимые и необратимые микропластические деформации при приложенном напряжении и, следовательно, релаксация напряжений. Все это приво-

дит к повышению релаксационной стойкости сплавов – основной характеристики, которая определяет свойства упругих элементов.

Наибольшее распространение получили бронзы Бр Б2, БрБНТ1,7 и БрБНТ1,9 (табл. 2.11). После упрочняющей термической обработки они характеризуются высокими прочностными и пружинящими свойствами, а также удовлетворительным сопротивлением ползучести и хорошей коррозионной стойкостью. Они обладают отличной износостойкостью, сохраняют высокую электро- и теплопроводность. Эти сплавы мало склонны к хладноломкости и могут работать в интервале температур от –200 до +250 °С.

Таблица 2.11

Механические свойства бериллиевых бронз*

Марка бронзы	Закалка		Закалка и старение по оптимальному режиму		
	$\sigma_в$, МПа	δ, %	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
БрБНТ1,9	400–500	38–45	1150–1250	700	4–6
БрБ2	400–500	38–40	1150–1250	600	4–6
БрБ2,5	400–500	–	–	650	–
БрБНТ1,7	300–400	45–50	1000–1100	400	5–7

*По Ж.П. Пастуховой и А.Г. Рахштадт.

Сплавы меди с бериллием отличаются уникальным благоприятным сочетанием высоких прочностных и упругих свойств, высокой электро- и теплопроводности, высокого сопротивления разрушению и коррозионной стойкости. Пружина из бериллиевой бронзы выдерживает 20 млн сжатий, а стальная пружина выходит из строя после 1 млн сжатий. Применяют ее, в частности, в часовой промышленности. Бериллиевую бронзу используют в подшипниках для самолетных шасси, для подводных океанических телефонных кабелей, в качестве изложниц для тонкого прецизионного литья при изготовлении пластмассовой мебели, в авиационных скорострельных пулеметах, в автомобилях и т.д.

Бериллий – дорогой, дефицитный и токсичный. Это мешает широкому применению бериллиевых бронз, несмотря на их уникальные свойства.

Кремнистые бронзы

Кремний растворяется в меди в довольно больших количествах: 5,3 % при 842 °С; 4,65 % при 356 °С и около 3,5 % при комнатной температуре. Поскольку вторая фаза γ сильно уменьшает технологичность сплавов системы Cu–Si, то в кремнистые бронзы вводят не более 3 % Si. При увеличении содержания кремния до 3,5 % повышается не только временное сопротивление разрыву меди, но и относительное удлинение.

Двойные сплавы системы Cu–Si не применяют; их дополнительно легируют никелем и марганцем, которые улучшают механические и коррозионные свойства кремнистых бронз. При введении в сплавы меди, содержащие до 3 % Si, менее 1,5 % Mn, упрочнение происходит только за счет растворного механизма.

Кремнистые бронзы отличаются высокими пружинящими и антифрикционными свойствами, хорошей коррозионной стойкостью. Они отлично обрабатываются давлением как в горячем, так и в холодном состоянии. Эти сплавы хорошо свариваются с бронзой и сталью, легко паяются мягкими и твердыми припоями. Кремнистые бронзы не дают искр при ударе; обладают довольно высокой жидкотекучестью. Недостатком этих сплавов является большая склонность к поглощению газов.

В промышленном масштабе используют бронзы БрКМц3-1 и БрКН1-3 (см. табл. 2.9). Бронза БрКМц3-1 имеет однофазную структуру и отличается высокими технологическими, механическими, пружинящими и коррозионными свойствами. Эту бронзу применяют как деформируемую. Бронза БрКН1-3 термически упрочняется; после закалки с 850 ^{o}C временное сопротивление разрыву составляет около 350 МПа при относительном удлинении 30 %, а после старения при 450 ^{o}C в течение 1 ч – 700 МПа при относительном удлинении 8 %.

Марганцевые бронзы

Марганцевые бронзы с содержанием до 22 % Mn имеют однофазную структуру во всем интервале температур до линии солидуса, так как марганец растворяется в твердой меди в больших количествах (рис. 2.16). Марганец раскисляет сплавы во время плавки, снижает температуры ликвидус и солидус, что облегчает процессы деформирования, улучшает литейные характеристики, обеспечивает увеличение свариваемости. Марганец существенно повышает прочность меди при сохранении высокой пластичности, а также ее коррозионную стойкость. Благодаря однофазной структуре, марганцевые бронзы хорошо обрабатываются давлением как в горячем, так и в холодном состоянии. Марганец сильно повышает температуру рекристаллизации меди (на 150–200 ^{o}C), улучшает жаропрочные свойства. Наибольшее промышленное распространение получила бронза БрМц5 (табл. 2.9), которая отличается повышенной коррозионной стойкостью и жаропрочностью.

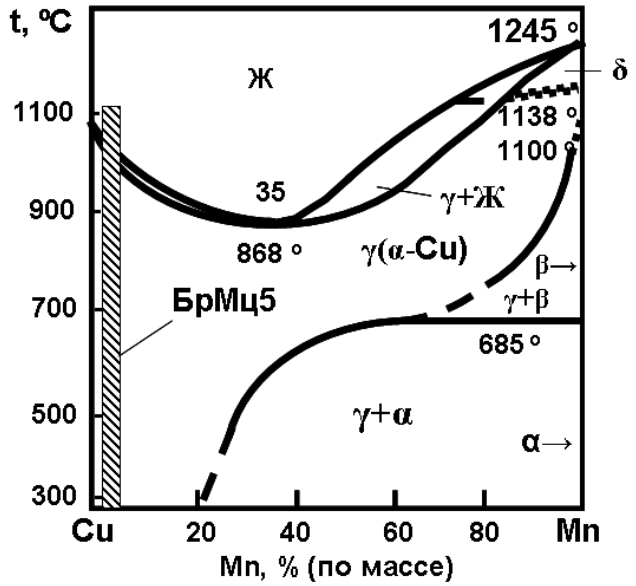


Рис. 2.16. Диаграмма состояния системы Cu–Mn

На основе системы Cu–Mn разработаны сплавы с большим внутренним трением, которые называют *сплавами высокого демпфирования*. Эти сплавы обладают большой способностью гасить колебания, возникающие в деталях машин и конструкций при их эксплуатации. Применение этих сплавов приводит к снижению вибраций деталей и шума, уменьшает опасность разрушения изделий из-за резонансных явлений.

Сплавы высокого демпфирования содержат от 60 до 85 % Mn. Наилучшие демпфирующие свойства они приобретают после закалки из γ-области (рис. 2.16) и старения при температурах примерно 450 °С; при этом одновременно возрастает прочность и сохраняется достаточно высокая пластичность ($\sigma_в$ = 620–770 МПа; δ = 20–25 %).

При закалке с температур γ-области (рис. 2.16) в сплавах с содержанием 60–82 % Mn сохраняется ГЦК решетка, при содержании 82–86 % Mn, ГЦК фаза частично переходит в мартенсит с тетрагональной гранецентрированной структурой, а при содержаниях марганца более 86 % ГЦК фаза полностью превращается в мартенсит. При последующем старении в сплавах, содержащих 60–86 % Mn, ГЦК фаза переходит в мартенсит. При мартенситном превращении в тетрагональной фазе образуются макродвойники с относительно стабильными границами, а внутри них микродвойники с подвижными границами. Микродвойники и обеспечивают высокие демпфирующие свойства, так как их границы легко перемещаются под действием напряжений. При наложении механических колебаний на марганцево-медный сплав происходит возвратно-поступательное движение границ микродвойников, на что и тратится энергия колебаний.

Свинцовые бронзы

Свинцовые бронзы обладают наилучшими антифрикционными свойствами по сравнению с другими сплавами на основе меди и поэтому наиболее широко применяются для изготовления подшипников скольжения. К подшипниковым материалам предъявляются следующие требования:

1) хорошая начальная прирабатываемость;

2) небольшой коэффициент трения;

3) способность работать при достаточно высоких нагрузках, скоростях вращения и температурах без выдавливания, размягчения; выкрашивания;

4) способность образовывать самосмазывающие или легко притирающиеся коллоидные продукты истирания;

5) более низкая, чем у шейки вала, твердость;

6) высокая теплопроводность, достаточная для интенсивного отвода тепла от зоны трения;

7) высокая ударная вязкость в случае работы при ударных нагрузках.

Подшипниковые материалы должны быть дешевыми.

Идеальная структура антифрикционного сплава – пластичная основа, в которую вкраплены твердые зерна. Твердые кристаллы обусловливают малый коэффициент трения, небольшой износ и воспринимают нагрузку, а пластичная основа обеспечивает хорошую прирабатываемость и смягчение ударов. Наиболее благоприятны условия работы подшипников скольжения при мелкозернистой однородной структуре.

Классическую структуру подшипникового материала имеет бронза БрСН60-2,5 (рис. 2.17), мягкая (темная фаза) составляющая которой представлена свинцом, а твердая – медью (светлая фаза). Никель в этой бронзе способствует образованию тонкоразветвленных дендритов из первичных кристаллов меди, которые затрудняют ликвацию меди и свинца по плотности. Ликвацию по удельному весу можно также подавлять быстрым охлаждением. Мягкая свинцовистая составляющая образует в металле буферный слой между шейкой вала и более твердыми первичными кристаллами меди (или кристаллическим скелетом).

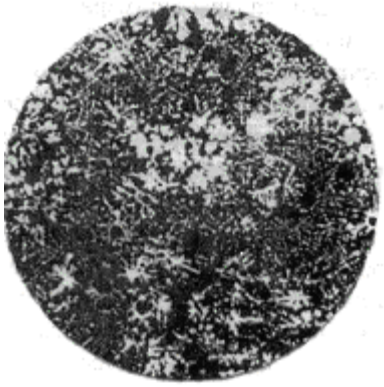


Рис. 2.17. Микроструктура бронзы БрСН60-2,5. х100

Шейка вала сильнее истирает соприкасающуюся с ней мягкую свинцовистую составляющую, чем более твердые первичные кристаллы или дендритный скелет. Выступающие твердые кристаллы принимают на себя давление вала и толчки, неизбежные при работе подшипника, и постепенно вдавливаются в свинцовистую составляющую. Свинцовистая составляющая вновь вступает в контакт с вращающейся шейкой вала, давление на твердые кристаллы в итоге понижаются. Мягкая составляющая начинает истираться и снова выступают твердые кристаллы. Этот процесс повторяется многократно, и кольцевой зазор между шейкой вала и подшипником постепенно заполняется массой, состоящей из мелкодисперсных частиц и смазки.

Из-за большого интервала кристаллизации, малой вязкости расплава и значительной разницы в плотности меди и свинца (8,94 и 11,34 г/см^3 соответственно) свинцовые бронзы очень склонны к ликвации по удельному весу. Для борьбы с ликвацией применяют большие скорости охлаждения или вводят дополнительные легирующие элементы.

Для широко распространенной двойной свинцовой бронзы БрС30 не характерна классическая структура подшипника. Свинец не образует в ней пластичной матрицы, а присутствует в виде включений внутри меди. Тем не менее эта бронза обладает высокими антифрикционными свойствами, так как медь сама достаточно пластична, чтобы обеспечивать хорошую прирабатываемость. По сравнению с оловянными подшипниковыми бронзами, теплопроводность свинцовых бронз в четыре раза больше, благодаря чему они хорошо отводят тепло, возникающее при трении. Прочность и твердость свинцовых бронз невысока (табл. 2.10), поэтому их наплавляют на стальные трубы или ленты.

2.8. Медно-никелевые сплавы

Сплавы меди с никелем имеют большое значение в технике, так как они отличаются хорошими механическими свойствами, высокой коррозионной стойкостью и уникальными электрическими и термоэлектрическими свойствами, хорошо обрабатываются давлением в горячем и холодном состоянии.

Медь образует с никелем непрерывные твердые растворы (рис. 2.18). Никель существенно упрочняет медь.

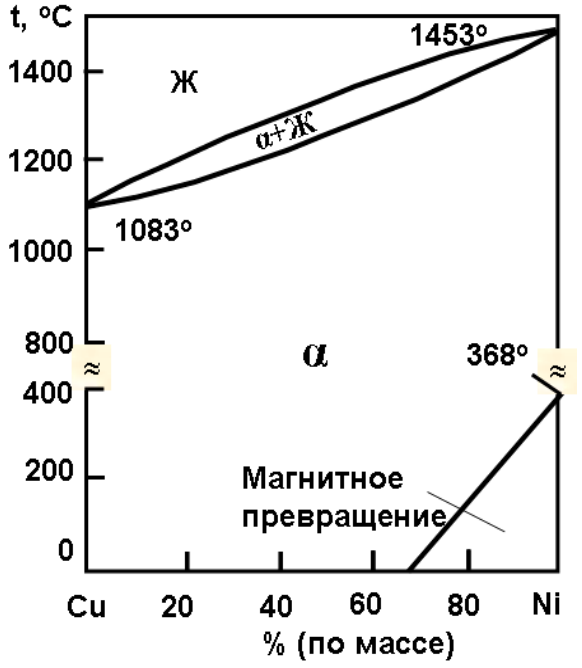


Рис. 2.18. Диаграмма состояния системы Cu–Ni

Медно-никелевые сплавы разделяют на две группы: коррозионностойкие и электротехнические.

К ***коррозионно-стойким*** сплавам относят мельхиор, нейзильбер, куниали. *Мельхиорами* называют двойные и более сложные сплавы на основе меди, основным легирующим элементом которых является никель. Сплав назван в честь его изобретателей – французов Майо (Maillot) и Шорье (Chorier). Мельхиоры имеют однофазную структуру и поэтому хорошо обрабатываются давлением в горячем и холодном состоянии. Дополнительное легирование железом и марганцем сплавов меди с никелем обеспечивает высокую коррозионную стойкость в пресной и морской воде и паре. Наиболее распространены мельхиоры МНЖМц30-1-1 и МН19 (см. табл. 2.9).

Нейзильберы принадлежат к тройной системе Cu–Ni–Zn и содержат 5–35 % Ni и 13–45 % Zn. Слово нейзильбер происходит от немецкого Neusilber – новое серебро. В системе Cu–Ni–Zn наблюдается обширная область

твердых растворов. Сплавы указанных составов (кроме высокоцинковых) лежат в области α-твердого раствора и имеют однофазную структуру. Нейзильберы, по сравнению с мельхиорами, характеризуются более высокой прочностью из-за дополнительного легирования цинком. Они легко поддаются горячей и холодной обработке давлением. Нейзильберы отличаются красивым серебристым цветом, не окисляются на воздухе и устойчивы в растворах солей и органических кислот. Некоторые сплавы этого типа для улучшения обрабатываемости резанием легируют свинцом. Из нейзильберов наиболее широко применяют МНЦ15-20. Из свинцового нейзильбера МНЦС16-29-1,8 изготавливают лишь детали часовых механизмов.

Куниалями называют сплавы тройной системы Cu–Ni–Al. Никель и алюминий при высоких температурах растворяются в меди в больших количествах, но с понижением температуры растворимость резко уменьшается. По этой причине сплавы системы Cu–Ni–A1 эффективно упрочняются закалкой и старением. Сплавы под закалку нагревают до 900–1000 °С, а затем подвергают старению при 500–600 °С. Упрочнение при старении обеспечивают дисперсные выделения фаз Ni_3A1 и NiA1. Еще более высокую прочность можно получить нагартовкой закаленных сплавов перед старением (НТМО).

В промышленности применяют куниаль *А* (МНА13-3) и куниаль *Б* (МНА6-1,5) (см. табл. 2.9). Они отличаются высокими механическими и упругими свойствами, коррозионной стойкостью, удовлетворительно обрабатываются давлением в горячем состоянии. Куниали не склонны к хладноломкости. При понижении температуры растет не только прочность, но и пластичность этих сплавов. Так, при комнатной температуре у куниаля *Б* в состаренном состоянии временное сопротивление разрыву составляет 638 МПа и поперечное сужение 50 %, а при температуре –180 °С эти характеристики равны 700 МПа и 67 % соответственно.

К ***электротехническим*** сплавам относят копель, константан, манганин.

Копель – сплав Cu (основа) с Ni (43 %) и Mn (≈ 0,5 %), *константан* – сплав Cu (основа) с Ni (≈ 40 %) и Mn (≈ 1,5 %), а также *манганин* – сплав Cu (основа) с Mn (11–13,5 %) и Ni (2,5–3,5 %) относятся к сплавам с высоким удельным электрическим сопротивлением, мало зависящим от температуры. Рабочая температура копеля около 600 °С, константана – 500 °С, а манганина – от 15 до 35 °С. Копель (например, МНМц43-0,5) и константан (например, МНМц40-1,5) идут на производство проволоки для измерительных и нагревательных приборов, термопар, компенсационных проводов, точных резисторов. Манганин (МНМцЗ-12) характеризуется сочетанием низкого термического коэффициента электросопротивления и очень малой

термоЭДС в паре с медью, что обусловливает его применение в электротехнических измерительных приборах и резисторах.

2.9. Специальные медные сплавы

Благодаря высокой электропроводности, медь является незаменимым материалом в электротехнике. Основной ее недостаток – относительно малую прочность – преодолевают наклепом, легированием, термической и термомеханической обработкой.

Холодной деформацией можно практически удвоить прочностные характеристики меди (см. рис. 2.9); электросопротивление при этом возрастает всего на 3 %. Однако наклеп можно использовать для упрочнения меди лишь в условиях работы при невысоких температурах, так как выше примерно 200 ^{o}C начинается рекристаллизация.

Для применения в рассматриваемых областях медь можно легировать лишь элементами, которые значительно повышают прочность без существенного снижения электропроводности. Из сопоставления данных о влиянии легирующих элементов на прочностные характеристики и электропроводность меди следует, что целесообразно легировать проводниковые сплавы серебром, кадмием, хромом, цирконием и магнием. Так, при введении в медь 1 % Zr или Cr твердость повышается в 2,5 раза, а электропроводность уменьшается всего на 20–30 %. Наилучшее сочетание прочности и электропроводности достигается при легировании меди не одним, а двумя или тремя элементами, причем содержание этих элементов можно подобрать таким образом, что снижение электропроводности при совместном легировании будет меньше, чем при введении одного компонента в том же количестве, что и в многокомпонентном сплаве.

Растворное упрочнение для рассматриваемых сплавов малоприемлемо, так как растворение большинства легирующих элементов в количествах, достаточных для эффективного упрочнения меди, приводит к существенному повышению ее электросопротивления. Лишь серебро дает заметное растворное упрочнение меди без существенного снижения электропроводности.

Более эффективно дисперсионное упрочнение меди, причем системы легирования должны быть подобраны так, чтобы заметная растворимость легирующих элементов в меди при высоких температурах уменьшалась почти до нуля при пониженных температурах. В этом случае матрица

отожженного или состаренного сплава будет представлена практически чистой медью с высокой электропроводностью и второй фазой меньшей электропроводности.

Иногда, в частности для электродов контактной сварки, требуются материалы, которые наряду с высокой тепло- и электропроводностью характеризуются достаточной жаропрочностью. Обычные способы повышения жаропрочности в данном случае не применимы. Усложнение состава сплавов, положенное в основу обычных принципов легирования жаропрочных сплавов, неизбежно приводит к резкому падению тепло- и электропроводности.

Повысить жаропрочность при сохранении высокой тепло- и электропроводности можно при соблюдении следующих условий:

1) высокая температура линии солидус;

2) высокая температура начала рекристаллизации;

3) малая растворимость легирующих элементов в твердой меди;

4) достаточное количество малорастворимых в меди дисперсных выделений тугоплавких фаз.

Из элементов, не слишком сильно увеличивающих электросопротивление меди, слабо снижает температуру линии солидус лишь хром, а никель даже повышает ее. Температуру рекристаллизации меди сильно повышают цирконий, гафний и титан. Наиболее эффективно действуют тысячные и сотые доли процента указанных элементов.

Высокие прочностные и жаропрочные свойства обеспечивают такие не содержащие меди интерметаллиды, как NiBe, Ni_3Ti, Ni_3A1, Ni_2Si, Co_2Si, CoBe. Прирост прочностных свойств сплавов систем Cu–Ni–Si; Cu–Co–Si; Cu–Co–Be; Cu–Ni–Be в результате старения составляет 250–300 % по сравнению с закаленным состоянием. Указанные выше интерметаллиды мало склонны к коагуляции при весьма высоких температурах по двум причинам:

а) они обладают небольшой растворимостью в меди;

б) для укрупнения этих частиц необходимы одновременная диффузия и встреча в нужном месте атомов двух различных компонентов, концентрация которых в меди мала.

Вместе с тем сплавы квазибинарных разрезов типа Cu–A_xB_y (A_xB_y – не содержащий меди интерметалид) отличаются большей электропроводностью по сравнению со сплавами двойных систем.

Это обусловлено тем, что растворимость интерметаллидов типа A_x-B_y в меди в рассматриваемых тройных системах значительно меньше, чем чистых компонентов A и B в двойных системах.

Состав и свойства некоторых промышленных бронз высокой электропроводности приведены в табл. 2.12. В бронзы этой группы вводят не более 1–3 % (по массе) легирующих элементов. Структура таких сплавов

представлена твердыми растворами или имеет небольшую гетерогенность, обусловленную мелкодисперсными избыточными фазами.

Таблица 2.12

Химический состав и свойства бронз высокой электропроводности и прочности*

Марка	Химический состав**, % (по массе)	$\sigma_в$, МПа	δ, %	Электросопротивление, мкОм·см
Медь	–	220	45	1,72
БрСр	0,1 Ag	440	14	1,85
БрКд	1,0 Cd	420	17	2,28
БрМг0,3	0,3 Mg	530	3	2,0
БрМг0,5	0,5 Mg	540	–	3,0
БрМг0,8	0,8 Mg	650	–	3,7
БрХ	0,7 Cr	450	19	2,03
БрЦр0,4	0,4 Zr	480	17	2,08
БрХЦр	0,7 Cr; 0,05 Zr	500	24	2,04
БрНБТ	1,5 Ni; 0,3 Be; 0,1 Ti	820	5	3,97
БрНХК	2,5(Co + Ni); 0,7 Cr; 0,7 Si	800	17	3,72

*По А.К. Николаеву, В.М. Розенбергу, А.П. Смирягину и др.
**Остальное Cu.

Бронзы высокой электропроводности по типу упрочнения разбивают на две группы:

а) упрочняемые холодной деформацией (термически неупрочняемые сплавы);

б) термически упрочняемые сплавы.

К первой группе принадлежат сплавы систем Cu–Ag, Cu–Cd и Cu–Mg. Бронза БрСр, содержащая 0,07–0,12 % Ag, однофазна, так как серебро растворяется в меди в больших количествах. Высокой прочностью и электропроводностью отличается кадмиевая бронза, содержащая 0,9–1,20 % Cd. Растворимость кадмия в меди составляет 3 % при 549 °С и уменьшается до 0,5 % при комнатной температуре. Однако упрочнение кадмиевой бронзы выделениями β-фазы ($CdCu_2$) незначительно. Кадмиевая бронза характеризуется способностью к искрогашению и поэтому применяется для изготовления контактных проводов электрифицированного транспорта, коллекторных шин, электродов сварочных машин, разрывных контактов и других изделий.

Растворимость магния в меди уменьшается от 2,8 % при эвтектической температуре (722 °С) до 1,2 % при 400 °С. Выделяющаяся при распаде твердого раствора фаза Cu_2Mg сильно ухудшает деформируемость сплавов при холодной обработке и исключает возможность эффективного наклепа. Поэтому магниевые бронзы содержат до 1 % Mg (табл. 2.12). Магниевую бронзу БрМг0,3 рекомендуют как заменитель кадмиевой бронзы в производстве контактных колец и коллекторных пластин. Бронзы БрМг0,5 и БрМг0,8 применяют для изготовления кабелей и троллейных проводов.

Остальные приведенные в табл. 2.12 бронзы относят к термически упрочняемым. Хромовые бронзы, содержащие обычно от 0,4 до 1,0 % Cr, обладают высокой электропроводностью после закалки и старения. Хром мало растворим в меди: 0,65 % Cr при 1072 °С и 0,02 % Cr при 400 °С; поэтому после старения структура хромовых бронз будет представлена почти чистой медью и небольшим количеством выделений хрома. При такой структуре сохраняется высокая электропроводность, составляющая около 80 % от электропроводности меди. Хромовые бронзы имеют высокое сопротивление ползучести, хорошо сопротивляются износу. Они широко применяются для изготовления электродов аппаратов контактной сварки и коллекторов электромоторов.

Хорошими свойствами обладают сплавы, легированные 0,10–0,8 % циркония. Еще более высоким сочетанием свойств отличаются бронзы, одновременно легированные и хромом и цирконием. Введение сотых долей процента циркония в сплавы меди с 0,4–1,0 % хрома приводит к существенному повышению температуры рекристаллизации, прочности и жаропрочности. Структура этих сплавов в состаренном состоянии состоит из матрицы, представленной почти чистой медью, и выделений хрома. Находящийся в твердом растворе цирконий уменьшает диффузионную подвижность хрома, что и обусловливает высокую жаропрочность сплавов Cu–Cr–Zr. Благодаря высокой тепло- и электропроводности в сочетании с высокой жаропрочностью хромоциркониевая бронза БрХЦр (табл. 2.12) – наиболее распространенный материал для электродов контактной сварки.

К сплавам с интерметаллидным упрочнением относятся бронзы БрНБТ, БрКБ и БрНКХ. У этих бронз самые высокие прочностные характеристики, но вместе с тем и в 1,5–2 раза большее удельное электросопротивление по сравнению с медью, серебряной, кадмиевой и хромоциркониевой бронзами (табл. 2.12). К этой же группе принадлежат сплавы Мц2 и Мц3. Высокая жаропрочность сплава Мц2 обусловлена интерметаллидом Ni_2Si, а сплава Мц3 – NiBe.

Все дисперсионно-твердеющие бронзы высокой электропроводности применяют в термически упрочненном состоянии. Их закаливают с

температур 930–1000 °С (выдержка 2 ч в воде), а затем подвергают старению при 440–500 °С в течение 2–6 ч. В некоторых случаях используют НТМО, вводя между закалкой и старением холодную деформацию.

2.10. Области применения меди и ее сплавов

Чистую *медь* и малолегированные сплавы с высокой электропроводностью широко используют в электротехнике. Большое количество меди расходуется на провода высоковольтных линий электропередач и воздушных линий связи. Из медных сплавов делают коллекторные шины для электромашин, токоподводящие шины и другие изделия высокой электропроводности.

Высокая теплопроводность меди обусловила ее применение в различного рода теплообменниках, конструкциях печей для дуговой плавки таких активных металлов, как титан, цирконий, тугоплавкие металлы. Из меди делают водоохлаждаемые изложницы, поддоны, кристаллизаторы, которые обеспечивают интенсивный отвод тепла от расплава.

Высокотехнологичные *латуни* применяют для получения изделий, требующих глубокой вытяжки: гильзы, патроны, стаканы снарядов. Из этих латуней изготавливают радиаторные и конденсаторные трубки, сильфоны, гибкие шланги, трубы, ленты.

Латуни, имеющие красивый золотистый блеск, хорошо воспринимающие эмалировку и золочение, используют для изготовления знаков отличия, фурнитуры и художественных изделий.

Многокомпонентные, или специальные, латуни, обладающие достаточно высокой прочностью и коррозионной стойкостью, применяют в судостроении, электромашиностроении, теплотехнике.

Из латуней, легированных свинцом, изготавливают детали, работающие в условиях трения. Их используют в часовом производстве, автотракторной промышленности, типографском деле.

Об областях применения *оловянных бронз* свидетельствуют сами названия: пушечная бронза (Cu + 10 % Sn + 2 % Zn), колокольная бронза (~22 % Sn). Бронзы этого типа до сих пор применяют в машиностроении. С древних времен и до настоящего времени из оловянных бронз отливают художественные изделия (статуи, барельефы, кронштейны, люстры и т.п.).

Оловянные бронзы с фосфором из-за высоких антифрикционных свойств и хорошей коррозионной стойкости применяют также в машиностроении для изготовления подпятников тяжелых кранов и разводных мостов, прокладок подшипников и втулок, гаек ходовых винтов, шестерен, червячных колес и других деталей, работающих на трение. Некоторые бронзы, в частности, легированные фосфором, с высокими упругими свойствами применяют для изготовления круглых и плоских пружин.

Наибольшее распространение получили *алюминиевые бронзы*. Алюминиевые бронзы используют, прежде всего, как заменители оловянных. Они распространены в морском судостроении, общем машиностроении, авто- и авиастроении. Из высокопрочных алюминиевых бронз изготавливают ответственные детали: шестерни, втулки, седла клапанов, гайки нажимных винтов, подшипники, пружины и пружинящие детали, детали электрооборудования.

Бериллиевую бронзу используют для наиболее ответственных назначений: плоские пружины, мембраны, детали точного приборостроения, пружинящие элементы электронных приборов и устройств, электроды сварочных машин. На менее ответственные пружины идут *кремнистые бронзы*. Поскольку бериллиевые бронзы не дают искр при ударе, из них делают инструмент для работы во взрывоопасных условиях. Из-за высокой коррозионной стойкости в морской воде бериллиевые бронзы применяют при прокладке кабелей по морскому дну. *Свинцовые бронзы* – один из лучших подшипниковых материалов. Из них изготавливают опорные и шатунные подшипники мощных турбин, авиационных моторов, дизелей и других быстроходных машин.

Коррозионно-стойкие *медно-никелевые сплавы*, в частности мельхиоры, и некоторые специальные бронзы применяют в установках для опреснения морской воды, в морском судостроении (конденсаторные трубы), для изготовления медицинского инструмента и деталей точных приборов. Хорошо известны мельхиоровые изделия широкого потребления (ножи, вилки, ложки, подстаканники и т.п.).

Медные сплавы применяют также в химической, нефтехимической, текстильной промышленности [1–14].

Контрольные вопросы и задания

1. Укажите, какие особенности меди и ее сплавов необходимо учитывать при термообработке.

2. Как необходимо выбирать режим гомогенизационного отжига меди и ее сплавов?

3. Как выбирают режим рекристаллизационного отжига?

4. Для чего и как проводят неполный отжиг?

5. Как выбирают режим закалки медных сплавов?

6. Какие виды старения применяют для медных сплавов?

7. Перечислите виды брака при термической обработке меди и ее сплавов.

8. Как взаимодействует медь и ее сплавы с газами при термической обработке?

9. Какие защитные атмосферы используют при термообработке меди и ее сплавов?

10. Охарактеризуйте основные свойства меди.

11. Какие примеси могут быть в меди и как они влияют на структуру и свойства меди?

12. Объясните, что такое «техническая медь» и где ее применяют.

13. Поясните, что такое «латунь» и какие латуни бывают.

14. Охарактеризуйте структуру и виды термической обработки латуней.

15. Каковы особенности термической обработки α-, ($\alpha + \beta$)-, β-латуней?

16. Как добавка алюминия влияет на свойства деформируемой латуни? Охарактеризуйте структуру, режим термообработки, маркировку и применение алюминиевых латуней.

17. Опишите структуру, свойства, маркировку, режимы термообработки, применение деформируемых алюминиево-никелевых латуней.

18. Охарактеризуйте структуру, свойства, маркировку, режимы термообработки, применение деформируемых кремнистых латуней.

19. Опишите структуру, свойства, маркировку, режимы термообработки, применение деформируемых кремнесвинцовистых латуней.

20. Приведите структуру, свойства, маркировку, режимы термообработки, применение деформируемых марганцовистых латуней.

21. Охарактеризуйте структуру, свойства, маркировку, режимы термообработки, применение деформируемых железомарганцовистых латуней.

22. Приведите структуру, свойства, маркировку, режимы термообработки, применение деформируемых никелевых латуней.

23. Опишите структуру, свойства, маркировку, режимы термообработки, применение деформируемых оловянистых латуней.

24. Приведите структуру, свойства, маркировку, режимы термообработки, применение деформируемых свинцовистых латуней.

25. Каковы характерные особенности литейных латуней, обрабатываемых давлением?

26. Чем легируют литейные латуни?

27. Охарактеризуйте структуру, свойства, режимы термообработки, применение, маркировку оловянных бронз.

28. Приведите структуру, свойства, режимы термообработки, применение, маркировку алюминиевых бронз.

29. Опишите структуру, свойства, режимы термообработки, применение, маркировку свинцовых бронз.

30. Приведите структуру, свойства, режимы термообработки, применение, маркировку марганцовистых бронз.

31. Охарактеризуйте структуру, свойства, режимы термообработки, применение, маркировку кремнистых бронз.

32. Приведите структуру, свойства, режимы термообработки, применение, маркировку бериллиевых бронз.

33. Что такое «мельхиор», каковы его структура, свойства, термообработка, применение, маркировка?

34. Что такое «нейзильбер», каковы его структура, свойства, термообработка, применение, маркировка?

35. Объясните, что такое «куниаль», каковы его структура, свойства, термообработка, применение, маркировка.

36. Что такое «манганин», каковы его структура, свойства, термообработка, применение, маркировка?

37. Что такое «термоэлектродный сплав», каковы его структура, свойства, термообработка, применение, маркировка?

38. Объясните, что такое «жаропрочный медный сплав», каковы его структура, свойства, термообработка, применение, маркировка.

39. Что такое «специальный медный сплав», каковы его структура, свойства, термообработка, применение, маркировка?

40. Поясните, какие сплавы относят к электротехническим.

41. Объясните, как можно повысить жаропрочность меди при сохранении высокой тепло- и электропроводности.

42. Какие бронзы имеют высокую электропроводность и прочность? Охарактеризуйте их режим термической обработки.

3. АЛЮМИНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

Термическая обработка слитков и деформированных полуфабрикатов оказывает существенное воздействие на их структуру и свойства.

Большое разнообразие структур, которые могут быть получены в алюминиевых сплавах после различной термообработки, есть результат различной степени отклонения сплавов от термодинамически равновесного состояния при комнатной температуре.

Равновесная структура промышленных алюминиевых сплавов, суммарное содержание легирующих компонентов в которых, за редким исключением, не превышает 15–18 %, представляет собой твердый раствор с низким содержанием легирующих компонентов (десятые доли процента) с включениями интерметаллидных фаз Al_2Cu, Al_2CuMg, $MgZn_2$, Mg_2Si и т.д.

При таком фазовом составе сплавы, как правило, обладают низкой прочностью и очень высокой пластичностью. Самой неустойчивой при комнатной температуре структурой в алюминиевых сплавах, имеющих фазовые превращения в твердом состоянии (термически упрочняемых сплавах), является пересыщенный твердый раствор легирующих компонентов в алюминии, концентрация которых может в десятки раз превышать равновесную. При такой структуре алюминиевые сплавы также пластичны, но значительно прочнее, чем в равновесном состоянии.

Для достижения максимальной прочности термически упрочняемых сплавов необходимо за счет регламентированных нагревов получить некоторую промежуточную структуру, которая соответствует начальным стадиям распада пересыщенного твердого раствора.

Для алюминиевых сплавов широкое распространение в металлургическом производстве получили три основных вида термообработки: отжиг, закалка, старение [1].

3.1. Отжиг

Отжиг слитков или деформированных полуфабрикатов применяется в тех случаях, когда возникшее по тем или иным причинам неравновесное состояние сплава обусловливает появление нежелательных свойств, чаще всего пониженной пластичности.

Применительно к алюминиевым сплавам наиболее распространены три разновидности неравновесных состояний:

▪ *Неравновесное состояние*, *свойственное литым сплавам*. Скорость охлаждения сплавов при кристаллизации слитков значительно превышает скорости охлаждения, необходимые для равновесной кристаллизации. Особенности литой структуры деформируемых алюминиевых спла-

вов, в частности неравновесная эвтектика по границам дендритных ячеек в виде почти непрерывных ободков интерметаллидных фаз (рис. 3.1), обусловливают пониженную пластичность слитков, особенно из высокопрочных (высоколегированных) сплавов, а отсюда трудности их деформирования.

▪ *Неравновесное состояние*, *вызванное пластической деформацией, особенно холодной*.

▪ *Неравновесное состояние, являющееся результатом предыдущей упрочняющей обработки* (*закалки и старения*). Основная особенность такого состояния – присутствие в сплаве более или менее пересыщенного (легирующими компонентами) твердого раствора с дисперсными выделениями интерметаллидных фаз. Между этим неравновесным состоянием и двумя вышерассмотренными имеется принципиальное *различие:* оно может быть получено только в сплавах, претерпевающих фазовые превращения в твердом состоянии, т.е. в термически упрочняемых сплавах, в то время как два других состояния наблюдаются и в сплавах без фазовых превращений в твердом состоянии, и в сплавах с такими превращениями.



Рис. 3.1. Микроструктура слитка сплава Al + 4,0 % Cu. x 250

В соответствии с тремя рассмотренными выше разновидностями неравновесных состояний, различают *три разновидности отжига*:

гомогенизирующий отжиг слитка, или гомогенизация;

рекристаллизационный и дорекристаллизационный отжиг деформированных изделий после обработки давлением;

гетерогенизационный отжиг, как правило, термически упрочненных полуфабрикатов (дораспад пересыщенного твердого раствора и коагуляция выделившихся интерметаллидов) с целью разупрочнения.

Гомогенизация – разновидность отжига, которая применяется при производстве деформированных полуфабрикатов. Гомогенизация слитка является первым этапом термической обработки в технологическом процессе.

Слиток с неоднородной, термодинамически неустойчивой структурой подвергают отжигу, в результате которого его структура становится гомогенной, пластичность повышается, что позволяет значительно интенсифицировать последующую обработку давлением (прессование, прокатка) и уменьшить технологические отходы. Во многих случаях гомогенизация дает возможность также улучшить свойства деформированных полуфабрикатов.

Рассмотрим сущность гомогенизации и принципы выбора режима гомогенизации на примере двойного сплава А1–4 % Cu (рис. 3.2).

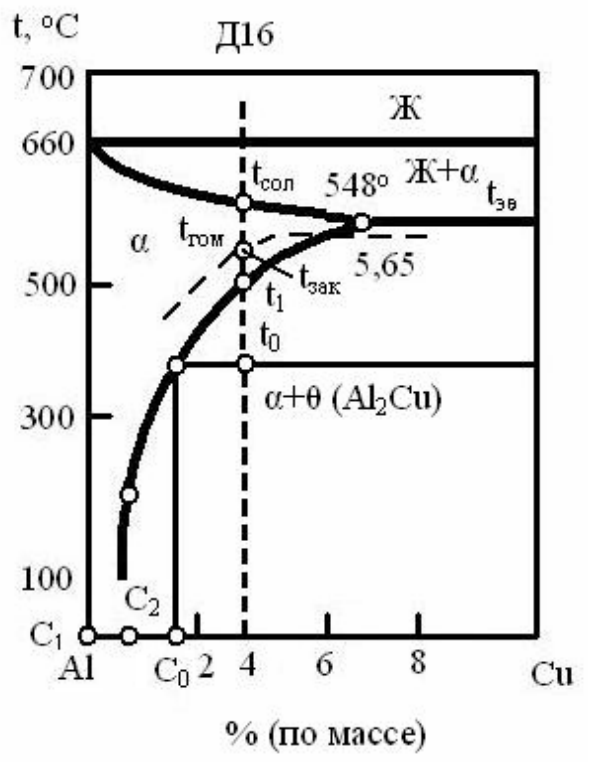


Рис. 3.2. Алюминиевый угол диаграммы состояния системы Al–Cu

Хотя равновесная структура сплава представляет собой обедненный медью твердый раствор и вторичные выделения θ-фазы ($A1_2Cu$), в слитках в результате неравновесной кристаллизации образуется неравновесная эвтектика, интерметаллидный ободок по границам дендритных ячеек (рис. 3.1) состоит из эвтектических (достаточно грубых) включений θ-фазы ($A1_2Cu$). Если сплав нагреть до температуры выше температуры сольвуса и выдержать при этой температуре, то эвтектические включения θ-фазы (Al_2Cu) растворятся, выравнивается концентрация меди по сечению дендритных ячеек и сплав будет иметь гомогенную однофазную структуру. Температура гомогенизации $t_{гом}$ должна быть выше температуры полного растворения легирующих компонентов в алюминии, т.е. выше t_1 на рис. 3.2, но ниже температуры равновесного солидуса $t_{сол}$. При выборе температуры гомогенизации следует учитывать наличие в слитке неравновесной эвтекти-

ки, температура плавления которой равна $t_{эв}$. Если слиток быстро нагреть до температуры выше $t_{эв}$, то эвтектика расплавится, образовавшаяся жидкость через некоторое время снова закристаллизуется. Тем не менее нагрев при гомогенизации до появления жидкой фазы обычно не допускается, поскольку это сопровождается межзеренным окислением и образованием пористости, что приводит к снижению прочности и особенно пластичности сплавов.

Таким образом, $t_{гом}$ должна быть ниже $t_{эв}$, однако во многих случаях для ускорения процесса гомогенизации ее выбирают выше $t_{эв}$, но в этом случае нагрев до температуры $t_{гом}$ должен производиться медленно с тем, чтобы неравновесная эвтектика рассосалась (растворились интерметаллидные эвтектические включения) до достижения температуры $t_{эв}$.

Нагрев и выдержка при гомогенизации должны обеспечить полное растворение неравновесных эвтектических включений θ-фазы ($A1_2Cu$). Выдержка должна быть тем больше, чем грубее эти включения, величина которых зависит от скорости кристаллизации при литье. В общем случае выдержка при гомогенизации зависит от коэффициента диффузии компонентов, содержащихся в растворенной фазе.

Температура гомогенизации для промышленных алюминиевых сплавов колеблется в пределах от 450 до 560 ^{o}C, а выдержка – от 4 до 36 ч. Выдержка выбирается экспериментально.

Гомогенизация не должна быть излишне длительной, длительная гомогенизация может привести к отрицательным эффектам, например, к образованию вторичной водородной пористости в слитке. Скорость охлаждения при гомогенизации обычно не регламентируют, слитки охлаждают с печью или на воздухе. При таком сравнительно медленном охлаждении растворенные легирующие компоненты снова выделяются из твердого раствора в виде вторичных интерметаллических кристаллов. Однако эти кристаллы гораздо меньше имевшихся до гомогенизации эвтектических включений и более равномерно распределены, поэтому пластичность сплава остается достаточно высокой. Изложенная на примере сплавов Al–Cu сущность процесса гомогенизации может быть распространена и на более сложные алюминиевые сплавы. Отличие этих сплавов от двойных сплавов Al–Cu заключается лишь в том, что в результате дендритной ликвации у сложных сплавов в литом состоянии твердый раствор неоднороден не только по содержанию меди, но и по содержанию других компонентов (Mg, Zn, Si, Li), а по границам дендритных ячеек залегает не двойная (или не только двойная) эвтектика α + θ ($A1_2Cu$), а более сложные неравновесные эвтектики, и при гомогенизации происходит растворение различных интерметаллидных фаз.

В том случае, когда в сплавах содержатся, наряду с одним или несколькими вышеупомянутыми основными компонентами, добавки переходных металлов (Mn, Cr, Zr), структурные превращения, происходящие при гомогенизации, усложняются.

На вычерченных в одном масштабе кривых изменения растворимости меди, магния и марганца в алюминии в зависимости от температуры (рис. 3.3) видно, что при температурах гомогенизации растворимость меди, магния и других основных легирующих компонентов (Zn, Li, Si) велика, а растворимость марганца мала, поэтому в процессе выдержки при этих температурах медные, магниевые, литиевые, кремниевые интерметаллиды растворяются. Вместе с тем из твердого раствора выделяются марганцевые (хромовые, циркониевые) интерметаллиды, являющиеся продуктами распада пересыщенного твердого раствора, образовавшегося при кристаллизации.

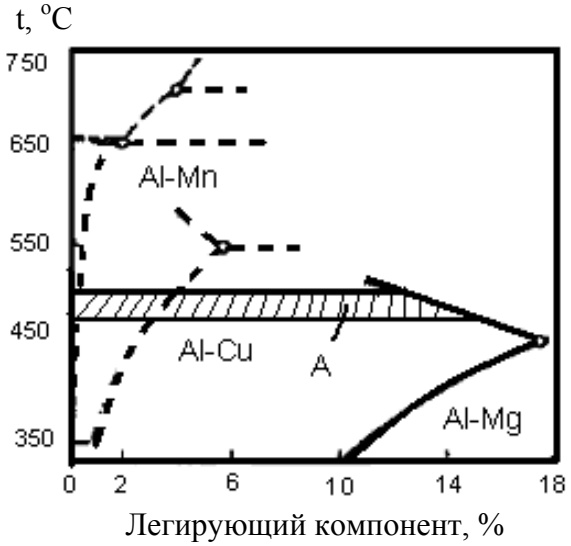
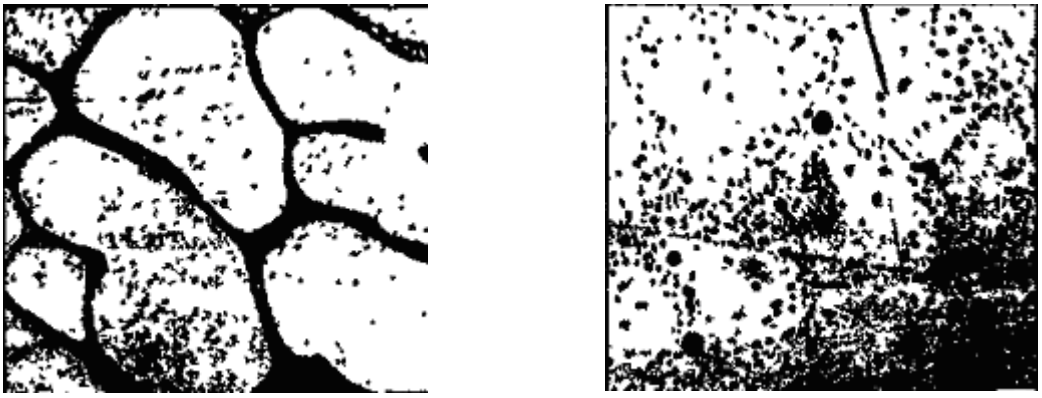


Рис. 3.3. Кривые растворимости меди, магния и марганца в алюминии: А – интервал температур гомогенизации

На рис. 3.4 показано влияние марганца на микроструктуру литого сплава Д16 после гомогенизации. Видно, что в процессе гомогенизации сплава с Mn, наряду с растворением эвтектических включений θ-фазы ($A1_2Cu$) и S-фазы (Al_2CuMg), из твердого раствора выделяется Mn-интерметаллид в дисперсном виде.

Таким образом, применительно к сплавам, в состав которых, кроме Cu, Mg, Zn, Si, Li, входят переходные металлы (Mn, Cr, Zr), описанная выше термообработка (*гомогенизирующий отжиг*), гомогенизируя структуру по основным компонентам, обусловливает и некоторую *гетерогенизацию* – выделение алюминидов переходных металлов. Дисперсные частицы марганцевых, хромовых, циркониевых интерметаллидов влияют на температуру рекристаллизации деформированных полуфабрикатов, полученных из го-

могенизированных слитков. При оптимальной дисперсности этих интерметаллидов температура рекристаллизации некоторых полуфабрикатов (особенно горячедеформированных) может быть выше температуры конечной термообработки. В этом случае в готовых изделиях после термообработки сохраняется нерекристаллизованная (полигональная) структура, обусловливающая значительный прирост прочности (*структурное упрочнение*).



а *б*

Рис. 3.4. Микроструктура слитков сплава Д16 с 0,4 % Mn, х 800:
а – литое состояние; *б* – после гомогенизации при 480 °С, 24 ч

Дисперсные алюминиды переходных металлов, помимо положительного влияния на механические свойства деформированных полуфабрикатов, значительно уменьшают склонность ряда сплавов к коррозии под напряжением.

Таким образом, гомогенизация, являясь средством повышения пластичности слитков перед обработкой давлением, оказывает многогранное влияние на структуру и свойства деформированных полуфабрикатов. В связи с этим гомогенизация *широко применяется* при производстве полуфабрикатов не только из высокопрочных, но и мягких сплавов (даже из технического алюминия).

Применительно к слиткам для производства прессованных профилей из высокопрочных сплавов разработан процесс гомогенизации *с последующим гетерогенизационным отжигом* (рис. 3.5). Цель такой обработки – предельно обеднить твердый раствор легирующими компонентами при температуре прессования, что приводит к снижению усилия истечения металла и существенному (на 30–50 %) повышению скорости истечения при прессовании. Гетерогенизационнй отжиг проводят при температуре минимальной устойчивости твердого раствора, что обеспечивает его быстрый распад (достаточна выдержка 1-2 ч) и определенную коагуляцию продуктов распада. Слиток, подвергнутый обработке и имеющий минимальное

содержание легирующих компонентов в твердом растворе, при нагреве перед прессованием сохраняет свое структурное состояние, что и определяет повышение технологичности в процессе прессования.

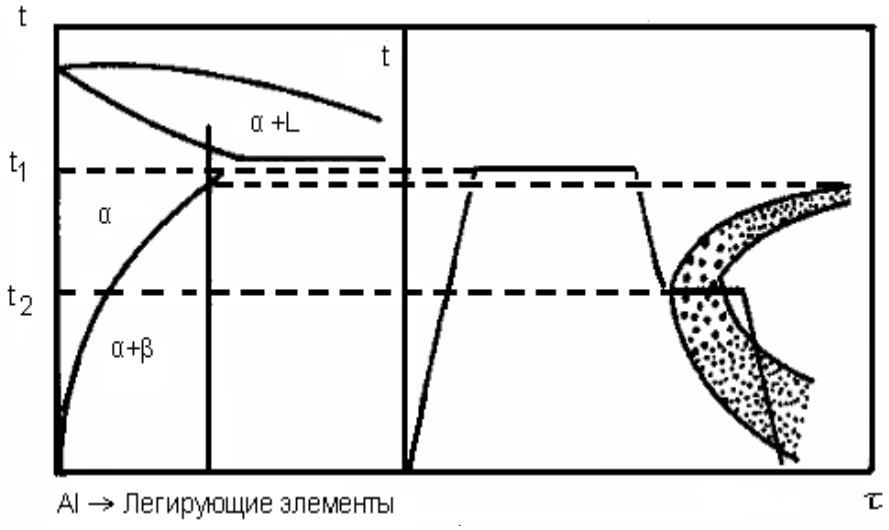


Рис. 3.5. Схема гетерогенизирующей обработки после гомогенизации: t_1 – температура гомогенизации; t_2 – температура минимальной устойчивости твердого раствора

Рекристаллизационный отжиг наиболее распространен в качестве промежуточного этапа термической обработки между операциями холодной деформации или между горячей и холодной деформацией.

При нагреве деформированных металлов и сплавов до определенной температуры (температуры начала рекристаллизации), которая для технически чистых металлов составляет $0{,}4T_{\text{пл}}$, а для сплавов несколько выше, в них начинается процесс образования и роста новых зерен с совершенной кристаллической структурой (плотность дислокаций уменьшается на несколько порядков). Все свойства деформированного металла (или сплава) в результате рекристаллизации меняются в направлении, обратном тому, в котором они изменялись при деформации, т.е. прочность и твердость снижаются, а пластичность возрастает. Эта закономерность справедлива для тех условий нагрева, при которых не наблюдается еще заметной собирательной рекристаллизации.

Величина рекристаллизованного зерна, в значительной степени влияющая на свойства материала после отжига, зависит от степени деформации перед отжигом (рис. 3.6); температуры нагрева; скорости нагрева; времени выдержки.

Величина критической степени деформации для разных алюминиевых сплавов колеблется в широких пределах, для алюминия она равна 1–3 % (в зависимости от содержания примесей), а для сплавов выше (4–10 %).

Для избежания собирательной рекристаллизации температура рекристализационного отжига не должна быть высокой, но чтобы не образовалось крупное зерно при первичной рекристаллизации, она должна существенно превышать температуру окончания рекристаллизации.

Схема, показывающая влияние скорости нагрева при рекристаллизационном отжиге на продолжительность пребывания материала при температурах между началом и концом рекристаллизации, приведена на рис 3.7.

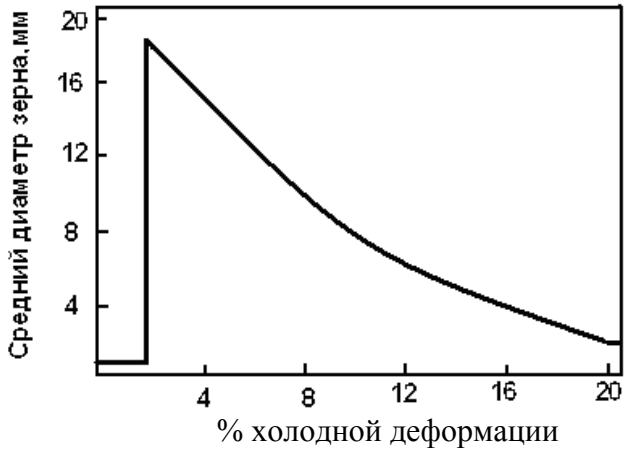


Рис. 3.6. Изменение величины рекристаллизованного зерна алюминия в зависимости от степени предшествующей холодной деформации

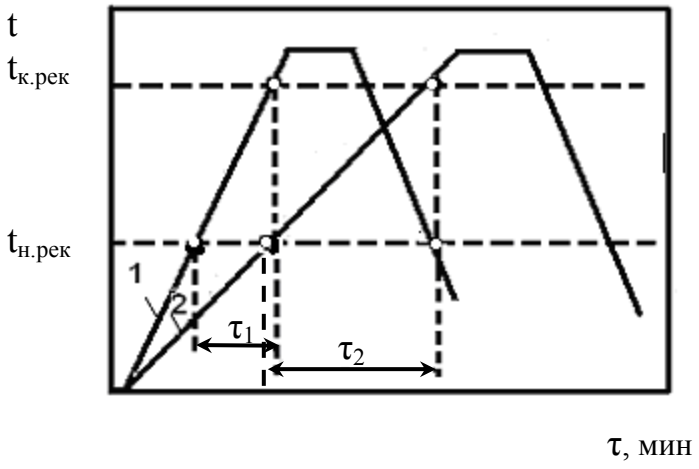


Рис. 3.7. Схема, иллюстрирующая влияние скорости нагрева на продолжительность пребывания сплава между $t_{н.рек}$ и $t_{к.рек}$: 1 – быстрый нагрев, 2 – медленный нагрев

На практике температура рекристаллизационного отжига на 50–150 °С превышает температуру окончания рекристаллизации и для промышленных алюминиевых сплавов колеблется в пределах от 300 до 500 °С. Выдержка при температурах рекристаллизационного отжига составляет 0,5–2 ч.

Для алюминиевых сплавов, не упрочняемых термообработкой, скорость охлаждения при рекристаллизационном отжиге, как правило, роли не играет и может выбираться произвольно (садку после выдержки в печи обычно охлаждают на воздухе). Для термически упрочняемых сплавов скорость охлаждения должна быть определенной, как правило, не выше

30 °С/ч до 200–250 °С (далее произвольно), чтобы после отжига формировалось равновесное или близкое к равновесному состояние как в структурном, так и в фазовом отношении.

Применительно к некоторым термически не упрочняемым алюминиевым сплавам положение о независимости свойств от скорости охлаждения при отжиге нуждается в уточнении.

Дорекристаллизационным отжигом является неполный отжиг, который применяют в качестве окончательной термообработки с целью получения полуфабрикатов (обычно листов) с промежуточными свойствами – между свойствами нагартованного состояния (высокая прочность и низкая пластичность) и рекристаллизованного, полностью отожженного (низкая прочность и высокая пластичность). Неполный отжиг используют для термически не упрочняемых сплавов. Отжиг проводят при температуре ниже температуры окончания рекристаллизации, в результате чего сплав приобретает полигонизованную или частично рекристаллизованную структуру, поэтому упрочнение от холодной деформации снимается не полностью.

Листы из алюминиевых сплавов, выпускаемые с различной степенью нагартовки (Н, Н2, Н3), получают обычно неполным отжигом сильно нагартованного материала.

Гетерогенизационный отжиг термически упрочненных полуфабрикатов с целью их разупрочнения применяют только для сплавов, упрочняемых термообработкой. Он необходим в тех случаях, когда полуфабрикаты, упрочненные закалкой и старением, требуется разупрочнить (например, закаленные листы перед холодной штамповкой). Отжиг должен обеспечить полный распад твердого раствора и получение при комнатной температуре фазового состояния, близкого к равновесному. *Температура отжига* в данном случае должна удовлетворять следующим *требованиям*: 1) чтобы твердый раствор при этой температуре имел невысокое равновесное содержание легирующих компонентов; 2) чтобы диффузионные процессы при этой температуре проходили быстро и интерметаллидные фазы выделились и скоагулировали за непродолжительное, удобное для практики время (в пределах 1-2 ч). Применительно к промышленным сплавам этому требованию соответствуют температуры 350–420 °С.

Рассмотрим на примере сплава А1–4 % Cu (см. рис. 3.2) превращения, происходящие в закаленном сплаве при отжиге. Пересыщенный твердый раствор в закаленном сплаве содержит 4 % Cu. Выдержка сплава при температуре отжига t_0 приводит к выделению из твердого раствора избытка меди в виде θ-фазы (Al_2Cu), содержание меди в твердом растворе снижается до равновесной при этой температуре концентрации C_0. Однако, как видно на рис. 3.2, C_0 значительно больше C_1 (равновесной концентрации меди при комнатной температуре) и даже C_2 (при 200 °С). Для дости-

жения равновесного состояния и при температуре t_0, и при 20 и 200 °С охлаждение от температуры t_0 до 20 °С (на практике до 200–250 °С) следует проводить медленно с тем, чтобы в процессе охлаждения твердый раствор успевал обедняться медью в соответствии с кривой изменения растворимости меди в алюминии. Принятые в производстве скорости охлаждения при отжиге термически упрочняемых сплавов не превышают 30 °С/ч.

3.2. Закалка

Цель закалки – получить в сплаве предельно неравновесное фазовое состояние (пересыщенный твердый раствор с максимальным содержанием легирующих элементов). Такое состояние обеспечивает, с одной стороны, непосредственное повышение (по сравнению с равновесным состоянием) твердости и прочности, а с другой стороны, возможность дальнейшего упрочнения при последующем старении.

Закалку применяют для сплавов, претерпевающих фазовые превращения в твердом состоянии. В алюминиевых сплавах, используемых в промышленности, наблюдается лишь один вид фазовых превращений: при нагреве интерметаллидные фазы растворяются в алюминии, а при охлаждении вновь выделяются из твердого раствора.

Таким образом, закалка возможна только для алюминиевых сплавов, содержащих компоненты, растворимость которых в твердом алюминии возрастает с температурой (Cu, Mg, Mn, Si, Zn, Li), причем в количествах, превышающих растворимость при комнатной температуре. Закалка алюминиевых сплавов заключается в нагреве их до температуры, при которой легирующие компоненты, находящиеся в интерметаллидных фазах, полностью или частично растворяются в алюминии, выдержке при этой температуре и быстром охлаждении до низкой температуры (10–20 °С).

Так, если сплав Al + 4 % Cu нагреть до температуры $t_з$ (соответствует $t_{гом}$ на рис. 3.2), выдержать некоторое время, необходимое для полного растворения θ-фазы (Al_2Cu) в алюминии, и охладить в воде до комнатной температуры, то твердый раствор, содержащий 4,0 % Cu, в результате быстрого охлаждения будет сохранен или зафиксирован при комнатной температуре. Поскольку равновесная растворимость меди в алюминии при низких температурах составляет около 0,2 %, твердый раствор в закаленном сплаве Al + 4 % Cu будет пересыщен медью более чем в 20 раз.

Рассмотрим основные принципы выбора режима закалки алюминиевых сплавов. *Температура нагрева под закалку* должна обеспечить как

можно более полное растворение интерметаллидных фаз в алюминии. Изменение температуры нагрева под закалку сплавов в зависимости от содержания меди показано на рис. 3.2 пунктиром.

При закалке литейных алюминиевых сплавов следует иметь в виду, что в структуре сплавов может быть неравновесная эвтектика. Поэтому температура нагрева под закалку литейных сплавов не должна превышать температуры плавления неравновесной эвтектики. Приведенные выше рассуждения о выборе температуры гомогенизации полностью относятся к выбору температуры нагрева под закалку литейных алюминиевых сплавов. Температура нагрева под закалку различных промышленных сплавов колеблется в пределах от 450 до 560 ^{o}C.

Выдержка при температуре нагрева под закалку должна обеспечить растворение интерметаллидных фаз, поэтому она зависит от величины частиц и характера их распределения. В деформированных изделиях интерметаллидные фазы находятся в основном в виде мелких вторичных кристаллов (сплав уже подвергнут гомогенизации и ряду технологических нагревов), а в отливках – в виде довольно грубых эвтектических включений. Отсюда различная продолжительность выдержки при температуре нагрева под закалку: для деформируемых сплавов она измеряется десятками минут, а для литейных – часами или даже десятками часов.

Охлаждение при закалке следует проводить с такой скоростью, которая обеспечит отсутствие распада твердого раствора в процессе охлаждения. Эта скорость должна быть больше некоторой *критической скорости охлаждения* $V_{кр}$, определяемой как наименьшая скорость охлаждения сплава, при которой распад твердого раствора в процессе охлаждения еще не происходит.

Значения критических скоростей охлаждения для различных сплавов могут быть приблизительно (с достаточной точностью для практики) определены по диаграммам изотермического распада переохлажденного твердого раствора.

На рис. 3.8 показаны такие диаграммы для двух алюминиевых сплавов – промышленного сплава системы Al–Cu–Mg (Д16) и сплава Al–4,2 % Zn––1,9 % Mg. Так как устойчивость переохлажденного твердого раствора в сплаве Al–Zn–Mg значительно выше, чем в сплаве Д16, то критическая скорость охлаждения первого сплава значительно меньше, чем второго. Тонкостенные изделия из сплавов Al–Zn–Mg закаливают при охлаждении на воздухе; для изделий из сплавов A1–Cu–Mg необходимо охлаждение в воде.

В промышленности большинство алюминиевых сплавов при закалке охлаждают в воде (как правило, в холодной, иногда в подогретой).

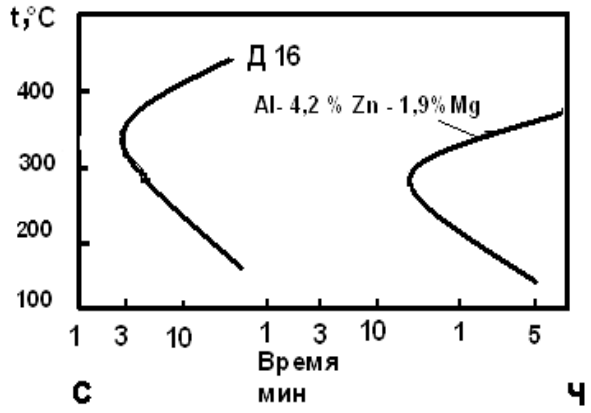


Рис. 3.8. Диаграммы изотермического превращения переохлажденного твердого раствора в сплавах Д16 и Al–Zn–Mg (указано начало распада твердого раствора)

При закалке толстостенных изделий в воде скорость охлаждения внутренних объемов по мере удаления от поверхности уменьшается, и при какой-то достаточно большой толщине близкие к центру объемы изделия будут охлаждаться со скоростью меньше критической, т.е. изделие не прокалится насквозь. Толщина изделия, при которой центральные объемы охлаждаются при закалке со скоростью, равной критической, характеризует прокаливаемость сплава (табл. 3.1). Прокаливаемость тем выше, чем меньше критическая скорость охлаждения.

Таблица 3.1

Критическая скорость охлаждения и прокаливаемость при закалке в холодной воде некоторых алюминиевых сплавов

Сплав	Система	$V_{кр}$, °С/с	Максимальная толщина плиты, прокаливающейся насквозь, мм
В93	Al–Zn–Mg–Cu	3–5	250–300
АК4-1	Al–Cu–Mg	10–20	150–200
Д16	Al–Cu–Mg	60–90	100–120
В95	Al–Zn–Mg–Cu с добавками Mn и Cr	100–120	50–70

Однако охлаждение в воде не может рассматриваться как оптимальный вариант закалки во всех случаях. Очень высокая скорость охлаждения при закалке в воде приводит к образованию больших внутренних напряжений, которые обусловливают коробление изделий. Это особенно проявляется в крупногабаритных изделиях сложной конфигурации (штамповки, панели), правка которых после закалки весьма трудоемка и дорогостояща. Выбор для каждого сплава охлаждающих сред, обеспечивающих охлаждение со скоростью больше критической, но меньше, чем в воде, – актуальная задача.

Следует отметить, что существуют алюминиевые сплавы, имеющие очень малую критическую скорость охлаждения при закалке, тонкостенные изделия из них могут закаливаться с охлаждением на воздухе. К таким сплавам относят низколегированные сплавы систем Al–Mg–Si (АД31), Al–Zn–Mg (1915, 1935), сплавы системы A1–Mg–Li (1420). Для таких сплавов возможно совмещение процесса закалки с охлаждением изделий после их горячей деформации (экструдирования, прокатки), поскольку температура горячей деформации для ряда алюминиевых сплавов близка к температуре нагрева под закалку.

Таблица 3.2

Механические свойства листов из сплава Д16

Состояние	Механические свойства		
	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
После отжига	200	100	25
Непосредственно после закалки	300	220	23
После закалки и старения	450	340	18

После закалки сплавы, обладая повышенной по сравнению с отожженным состоянием прочностью, сохраняют высокую пластичность. Однако роль закалки не ограничивается ее непосредственным влиянием на свойства. Обусловливая получение пересыщенных твердых растворов легирующих компонентов в алюминии, закалка обеспечивает возможность дальнейшего повышения прочности при старении. Так, механические свойства одного из наиболее распространенных термически упрочняемых алюминиевых сплавов Д16 могут изменяться после различных видов термообработки (табл. 3.2).

3.3. Старение. Возврат после старения

Старение представляет собой выдержку закаленного сплава при некоторых (относительно низких) температурах, при которых или начинается распад пересыщенного твердого раствора, или в твердом растворе происходят структурные изменения, являющиеся подготовкой к распаду. *Цель старения* – дополнительное повышение прочности закаленных сплавов.

Распадом называют процесс, в результате которого из одной фазы (пересыщенный твердый раствор) образуются две фазы: твердый раствор,

обедненный легирующими компонентами, и выделения интерметаллидов, отличающиеся от твердого раствора по составу и кристаллической решетке и отделенные от твердого раствора поверхностью раздела.

Сильная пресыщенность твердого раствора в закаленном сплаве обусловливает его термодинамическую нестабильность. Распад твердого раствора, приближающий фазовое состояние к равновесному, а следовательно, к уменьшению свободной энергии сплава, является самопроизвольно идущим процессом.

Во многих закаленных алюминиевых сплавах подготовительные стадии распада, а иногда и начало собственно распада проходят без специального нагрева, при вылеживании в естественных условиях в цехе, на складе или в другом помещении, в котором хранятся изделия, где температуры обычно находятся в пределах от 0 до 30 ^{o}C. В некоторых алюминиевых сплавах (Al–Cu–Mn) подготовка к распаду и начальные стадии распада происходят лишь при нагреве закаленного сплава до температуры 100–200 ^{o}C. Смысл этого нагрева – термическая активация диффузионных процессов.

Выдержку закаленных алюминиевых сплавов в естественных условиях (при температуре окружающей среды), которая приводит к определенным изменениям структуры и свойств (прочность, как правило, повышается), называют *естественным старением*.

Нагрев закаленных алюминиевых сплавов до относительно невысоких температур (обычно в интервале 100–200 ^{o}C) и выдержку при этих температурах (в пределах от нескольких часов до нескольких десятков часов) называют *искусственным старением.*

Способность многих алюминиевых сплавов к старению при комнатной температуре обусловила возникновение применительно к алюминиевым сплавам термина «*свежезакаленное* состояние», обозначающего состояние сплава непосредственно после закалки. Свойства алюминиевых сплавов в свежезакаленном состоянии могут значительно отличаться от их свойств спустя определенное время после закалки (в результате естественного старения). Естественное и низкотемпературное искусственное старение связано с тонкими изменениями структуры, которые не обнаруживаются в световом, а в ряде случаев и в электронном микроскопе. И только специальные методы рентгеноструктурного анализа позволили Гинье и независимо от него Престону описать механизм подготовительных стадий распада пересыщенного твердого раствора.

Рассмотрим, как развивается *процесс распада* пересыщенных твердых растворов на примере наиболее изученных Al–Cu-сплавов по мере повышения температуры нагрева или увеличения продолжительности выдержки при постоянной температуре.

▪ Сначала в твердом растворе образуются субмикроскопические области – зоны с повышенным содержанием меди. Если, например, в твердом растворе содержится 4 % Cu, а в химическом соединении θ($A1_2Cu$), которое в конечном счете должно выделиться из твердого раствора, 52 % Cu, то концентрация меди в зонах является промежуточной и возрастает по мере развития процесса. Эти зоны получили название *зон Гинье–Престона* (ГП). Зоны ГП в сплавах Al–Cu имеют пластинчатую форму и образуются на кристаллографических плоскостях (100). Зоны ГП – это часть твердого раствора, их кристаллическая структура такая же, как и твердого раствора, но постоянная решетки несколько меньше из-за повышенной концентрации меди, атомный радиус которой меньше, чем алюминия. Для зон ГП характерны небольшие размеры (толщина 0,5–1,0 нм, диаметр 4–10 нм).

▪ Затем в твердом растворе образуются выделения промежуточной θ"-фазы, состав которых соответствует фазе Al_2Cu. Фаза θ" с тетрагональной, отличной от матрицы решеткой полностью когерентна с алюминиевым твердым раствором. Для этой фазы характерно упорядоченное взаимное расположение атомов меди и алюминия, при котором часть плоскостей занята только атомами меди, а часть – только атомами алюминия. Максимальная толщина выделений θ" составляет 10 нм, а диаметр – до 150 нм. Фазу θ" лишь условно можно назвать фазой, поскольку частицы θ" не имеют дискретной границы раздела с матрицей.

▪ Из твердого раствора выделяются частицы промежуточной θ'-фазы. Эта стадия является началом собственно распада твердого раствора. Фаза θ' по составу соответствует стабильной фазе θ ($A1_2Cu$), имеет свою кристаллическую решетку, отличную и от решетки алюминия, и от решетки θ-фазы, промежуточную в том смысле, что она легче сопрягается с решеткой алюминия, чем решетка θ-фазы. Выделения θ'-фазы сопряжены, когерентны с решеткой алюминия по плоскостям (100). Таким образом, θ'-фаза не полностью отделена от матрицы поверхностью раздела. Выделения θ'-фазы образуются из θ"-фазы, однако при повышении температуры не все частицы θ" превращаются в частицы θ', часть их растворяется, вместе с тем не исключена возможность образования частиц θ' непосредственно из твердого раствора.

▪ Образуется стабильная θ-фаза (Al_2Cu), когерентность решеток матрицы и выделяющейся фазы полностью нарушаются.

▪ Происходит коагуляция θ-фазы ($A1_2Cu$).

Деление процесса распада на 5 приведенных выше стадий условно, (в сплаве могут быть одновременно зоны ГП и θ"-, θ"- и θ', θ'- и θ-частиц), но полезно для понимания направления, в котором идет процесс.

Рассмотренные выше стадии охватывают процесс распада пересыщенного твердого раствора полностью, до получения равновесного состояния.

При естественном старении обычно образуются зоны ГП, при искусственном старении – θ'-фаза. Четвертая и пятая стадии наблюдаются лишь при отжиге, т.е. при нагреве до температур 300–400 °С.

Схема распада пересыщенного твердого раствора в сплавах Al–Cu в основном справедлива и для термически упрочняемых сплавов других систем, двойных и более сложных. Отличие заключается лишь в том, что в каждом сплаве – свои (одна или несколько) упрочняющие фазы. Упрочняющими фазами в алюминиевых сплавах являются интерметаллиды, которые характеризуются переменной растворимостью в алюминии и при нагреве под закалку растворяются в алюминии, а при старении и других нагревах закаленного сплава выделяются из пересыщенного твердого раствора (или, по крайней мере, происходят процессы подготовки к их выделению).

В сплавах Al–Cu упрочняющей фазой является θ-фаза ($A1_2Cu$), выше описаны промежуточные этапы ее выделения из пересыщенного твердого раствора. В других алюминиевых сплавах упрочняющими фазами служат: в Al–Cu–Mg-сплавах – θ ($A1_2Cu$) и *S* (Al_2CuMg); в Al–Zn–Mg- и A1–Zn–Mg–Cu-сплавах – η ($MgZn_2$) и *T* ($Al_2Mg_3Zn_3$); в Al–Mg–Si-сплавах – β (Mg_2Si); в Al–Li-сплавах – δ(AlLi).

При выделении каждой упрочняющей фазы из пересыщенного твердого раствора установлены промежуточные стадии, аналогичные тем, которые выше описаны для A1–Cu-сплавов.

Стадии распада пересыщенного твердого раствора в различных алюминиевых сплавах можно изобразить следующим образом:

в сплавах	Al–Cu:	α → зоны ГП → θ'' → θ'→ θ ($A1_2Cu$)
	Al–Cu–Mg:	α → зоны ГП → *S*'' → *S*'→ *S* (Al_2CuMg)
	Al–Zn–Mg:	α → зоны ГП → η' → η → T($Al_2Mg_3Zn_3$)
	Al–Mg–Si:	α → зоны ГП → β' → β (Mg_2Si)
	Al–Li:	α → δ'(Al_3Li) → δ(AlLi)

Распад твердого раствора происходит:

▪ при пересыщенности твердого раствора легирующими компонентами;

▪ при определенной пересыщенности вакансиями.

Если концентрация вакансий меньше некоторой критической величины, то распад твердого раствора не начинается, несмотря на его пересыщение легирующими компонентами.

Последнее положение иллюстрируется довольно широко распространенным для алюминиевых и других сплавов явлением: в структуре со-

старенных сплавов при исследовании в электронном микроскопе у границ зерен, которые являются местом стока вакансий, обнаруживаются зоны твердого раствора, свободные от выделений, т.е. зоны нераспавшегося твердого раствора (рис. 3.9). В результате стока вакансий к границам зерен в процессе охлаждения с температуры закалки концентрация вакансий в приграничных объемах твердого раствора оказывается меньше критической.

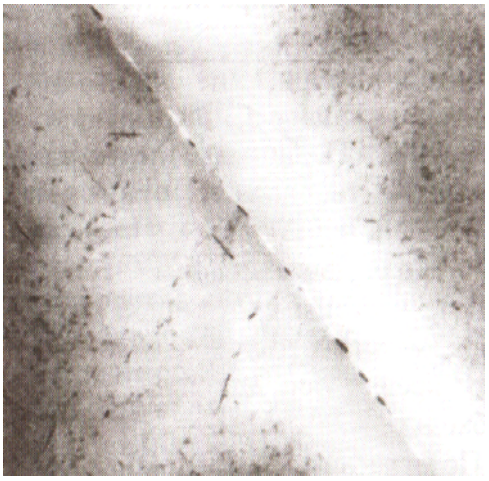


Рис. 3.9. Структура сплава Al–4,2 % Zn–l,8 % Mg, состаренного при 180 °С. 5 ч. х 26000

Холодная пластическая деформация закаленных алюминиевых сплавов, которая значительно увеличивает плотность вакансий и дислокаций в решетке, ускоряет распад твердого раствора при прочих равных условиях, поскольку выделение промежуточных фаз предпочтительнее на дефектах кристаллической решетки.

Изменения структуры алюминиевых сплавов при распаде пересыщенных твердых растворов влияют на свойства сплавов.

Рост прочности закаленных алюминиевых сплавов (рис. 3.10) связан с первыми стадиями процесса распада пересыщенных твердых растворов: с образованием зон ГП, с выделением промежуточных метастабильных θ"-θ'-фаз (в сплавах Al–Cu). Последующие стадии – нарушение когерентности выделений метастабильных фаз, образование и коагуляция стабильных фаз – обусловливают снижение прочности.

Температуру старения алюминиевых сплавов выбирают экспериментально (рис. 3.11), она обычно соответствует либо образованию в пересыщенных твердых растворах зон ГП, либо выделению метастабильных когерентных фаз.

При выборе режима старения (температура и продолжительность), как правило, исходят из условия обеспечения максимальной прочности. Температура старения на максимальную прочность для различных алюминиевых сплавов колеблется от 20 (комнатная) до 200 °С. В последнее время, однако, нередки случаи, когда при выборе режима старения опреде-

ляющими являются другие свойства (например, коррозионная стойкость) и при этом приходится мириться с некоторым снижением прочностных характеристик сплава.



Рис. 3.10. Типичная закономерность изменения прочности закаленных алюминиевых сплавов в зависимости от температуры старения (продолжительность старения постоянна)

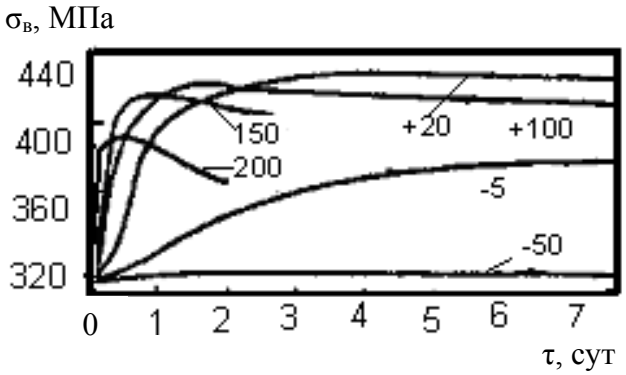


Рис. 3.11. Кривые изменения прочности дуралюмина в зависимости от продолжительности старения при различных температурах (числа на кривых – *t*, °С) (С.М. Воронов)

В России принята следующая система обозначений состояний *деформируемых алюминиевых сплавов* после упрочняющей обработки: закалка и естественное старение – Т; закалка и искусственное старение на максимальную прочность – Т1; закалка и искусственное старение с некоторым перестариванием для повышения коррозионной стойкости (главным образом с целью обеспечения достаточной устойчивости против расслаивающей коррозии) – Т2; закалка и искусственное старение с бóльшим перестариванием, чем в предыдущем случае, для обеспечения необходимой устойчивости против коррозионного растрескивания – Т3. Два последних состояния относятся в основном к высокопрочным сплавам системы А1–Zn–Mg–Cu. Т5 – закалка полуфабрикатов с температуры окончания горячей обработки давлением и последующее искусственное старение на максимальную прочность; Т7 – закалка, усиленная правка растяжением (1,5–3 %) и искусственное старение на максимальную прочность.

Для литейных сплавов используется другая система обозначения состояний: закалка – Т4; закалка и кратковременное (неполное) искусственное старение – Т5; закалка и полное искусственное старение – Т6; закалка и стабилизирующий отпуск – Т7; закалка и смягчающий отпуск – Т8; искусственное старение без предварительной закалки – Т1 [1].

Явление *возврата* после старения было открыто на дуралюмине. Если естественно состаренный дуралюмин нагреть до температуры примерно 250 °С, выдержать 20–60 с и быстро охладить, то его свойства возвращаются к значениям, характерным для свежезакаленного состояния.

Сущность возврата состоит в том, что зоны ГП, возникшие при естественном старении, во время нагрева сплава выше их сольвуса растворяются, а метастабильные и стабильные фазы из-за короткой выдержки не успевают образоваться и быстрое охлаждение фиксирует пересыщенный твердый раствор. Температура обработки дуралюмина на возврат (~250 °С) далека от температуры нагрева под закалку (~500 °С), необходимого для растворения стабильных фаз.

После обработки на возврат дуралюмин, как и после обычной перезакалки, способен упрочняться при естественном старении. Повторная обработка на возврат вновь его разупрочняет и т.д. (рис. 3.12). Так как при каждом нагреве до температуры возврата все же успевает в небольшой степени произойти необратимое фазовое старение (особенно по границам зерен), то с каждым циклом свойства становятся отличными от свойств свежезакаленного сплава. В частности, усиливается склонность дуралюмина к межкристаллитной коррозии.

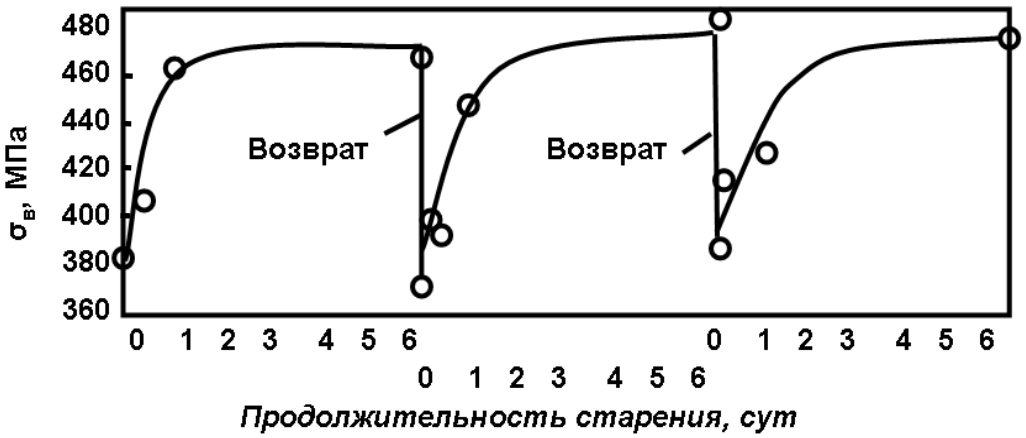


Рис. 3.12. Изменение временного сопротивления дуралюмина при естественном старении и двукратной обработке на возврат после старения

Обработку на возврат можно проводить, когда требуется восстановить пластичность дуралюмина перед гибкой, отбортовкой и т.п., а перезакалка нежелательна из-за коробления. Основной технологический недостаток обработки на возврат – необходимость строгого (с точностью до 10 с) регулирования времени выдержки изделий в селитровой ванне.

Возврат можно наблюдать не только после старения с образованием зон ГП и не только в алюминиевых сплавах. Обработкой на возврат в

принципе можно растворять и зоны ГП, и выделения метастабильных фаз в сплавах на разной основе. Для каждого сплава и режима старения необходимо выбирать свою температуру ($t_в$) и время выдержки ($\tau_в$) при обработке на возврат. Например, для естественно состаренных дуралюминов рекомендуются следующие режимы [15]:

	Д1	Д16	Д19
$t_в$, °С	240–250	265–275	270–280
$\tau_в$, с	20–45	15–30	10–15

В теории старения явление возврата играет большую роль, так как позволяет оценить стабильность зон ГП, полученных в разных условиях старения, и определить температуру их растворения.

3.4. Термомеханическая обработка

Термомеханическая обработка (ТМО) позволяет значительно улучшить свойства сплавов. *Основная идея* ТМО – сочетание пластической деформации и термической обработки, при котором пластическая деформация положительно влияет на эффект термообработки. При производстве деформированных полуфабрикатов из алюминиевых сплавов уже давно применяют технологические процессы, которые по существу являются термомеханической обработкой.

Для алюминиевых сплавов в настоящее время используют три вида термомеханической обработки:

▪ Высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО) и ее разновидность – предварительная термомеханическая обработка (ПТМО). Основная цель: повышение прочности и коррозионной стойкости при сохранении высокой пластичности.

▪ Низкотемпературная термомеханическая обработка (НТМО). Основная цель: повышение прочности (при этом заметно снижается пластичность).

▪ Межоперационная термомеханическая обработка (МТМО). Основная цель: повышение равномерности свойств по объему, уменьшение анизотропии свойств и особенно повышение характеристик пластичности в поперечном и высотном направлениях полуфабрикатов [1].

Высокотемпературная термомеханическая обработка

Высокотемпературная термомеханическая обработка заключается в совмещении операций нагрева под закалку и пластической деформации с последующим быстрым охлаждением, при котором фиксируется не только фазовое состояние, свойственное температуре нагрева (и деформации), но и дефекты кристаллического строения твердого раствора, образовавшиеся при деформации. Высокотемпературная термомеханическая обработка как алюминиевых сплавов, так и других дисперсионно-твердеющих сплавов, должна проводиться при таких деформационно-температурных условиях, которые обеспечивают достижение максимального эффекта закалки и отсутствие рекристаллизации в процессе высокотемпературной деформации и последующего охлаждения. Различие отдельных способов ВТМО в основном заключается в условиях проведения высокотемпературной деформации. Степень и скорость деформации необходимо выбрать таким образом, чтобы подавить первичную рекристаллизацию. В связи с этим при штамповке, например, величина деформации должна быть ограниченной. Так, при ВТМО сплавов АК6, В93, АМц, В95 при штамповке средняя степень деформации не должна превышать 30 %, наилучшие механические свойства достигаются при степенях деформации 10–15 %.Температура деформирования может быть, в зависимости от природы сплава, как выше, так и ниже порога рекристаллизации.

При штамповке, например, могут применяться следующие виды высокотемпературной термомеханической обработки: простая ВТМО и усложненная ВТМО.

При *простой* ВТМО (рис. 3.13, *а*) деформацию производят при температуре нормального нагрева под закалку. Применяют такую обработку в тех случаях, когда сплавы обладают достаточной пластичностью в области температур нагрева под закалку (АК6, АВ).

При у*сложненной* ВТМО (рис. 3.13, *б*, *в*) деформацию производят с предварительным подстуживанием до температуры, обеспечивающей достаточно высокую пластичность. Если сплав обладает широкой областью гомогенности твердого раствора и при подстуживании до температуры деформации остается в состоянии устойчивого твердого раствора (например, сплав В93), то *подстуживание* можно производить с *произвольной скоростью* (рис. 3.13, *б*). Если интервал температур оптимальной технологичности находится вне области α-твердого раствора, применение усложненной ВТМО также возможно, но *подстуживание* необходимо проводить с *повышенной скоростью* (рис. 3.13, *в*).

В некоторых случаях заготовки нагревают до оптимальной температуры деформации (ниже температуры нагрева под закалку), но деформирование проводят при таких скоростях, при которых материал изделия за счет работы деформации нагревается до нормальной температуры нагрева под закалку (рис. 3.13, *г*). Этот способ дает хорошие результаты для сплавов системы Al–Mg–Si.

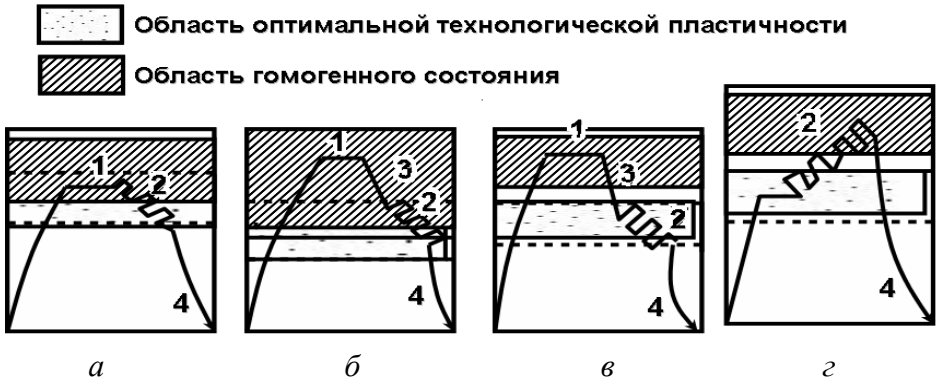


Рис. 3.13. Виды ВТМО алюминиевых сплавов в зависимости от условий совмещения операций закалки и горячей деформации: 1 – нагрев и выдержка под закалку; 2 – обработка давлением; 3 – подстуживание до температуры деформирования; 4 – быстрое охлаждение

Применение простой и усложненной схем ВТМО при штамповке сплавов АК6 и В93 (горячая деформация при 10 и 30 % и последующее охлаждение в воде) практически не изменяет значения прочностных характеристик ($\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$), но значительно улучшает относительное удлинение (δ) и особенно ударную вязкость (KCU). Ударная вязкость увеличивается на 80–115 %, по сравнению с этой же характеристикой для штамповок, подвергнутых обычной термообработке. Исследование структуры сплавов после ВТМО свидетельствует о значительном увеличении плотности дефектов кристаллической решетки в виде отдельных дислокаций и дислокаций, образующих субзеренные границы. Такое изменение структуры должно было бы привести к заметному повышению прочности, однако этого не происходит из-за неполной фиксации пересыщенного твердого раствора легирующих компонентов в алюминии (при ВТМО происходит, по-видимому, частичный распад твердого раствора).

Применительно к производству прессованных полуфабрикатов (профилей, труб, прутков) наиболее легко осуществимы схемы ВТМО (рис. 3.13, *а*, *г*). Слиток перед прессованием нагревают до нормальной температуры нагрева под закалку (или более низкой), а выходящий из матрицы профиль или пруток охлаждают под водяным душем. Такая обработка обеспечивает нерекристаллизованную структуру (и связанную с ней по-

вышенную плотность структурных несовершенств) в закаленном прессованном полуфабрикате и повышенные механические свойства.

Описанная выше технология редко используется главным образом потому, что нерекристаллизованную структуру в прессованных полуфабрикатах из наиболее важных алюминиевых сплавов можно получить и при обычном охлаждении на воздухе. Более того, даже последующий нагрев прессованных полуфабрикатов под закалку часто не вызывает рекристаллизации.

Температура рекристаллизации ряда термически упрочняемых алюминиевых сплавов, подвергнутых горячей обработке давлением по определенным режимам, превышает температуру нагрева под закалку. В этом случае горячедеформированный полуфабрикат после окончательной обработки имеет нерекристаллизованную (полигонизованную) структуру, что обусловливает его повышенную, по сравнению с аналогичным рекристаллизованным полуфабрикатом, прочность.

Повышение прочности за счет сохранения после термической обработки нерекристаллизованной структуры наиболее ярко проявляется у прессованных полуфабрикатов (*пресс-эффект*).

Учитывая, что сохранение нерекристаллизованной структуры после термообработки и связанное с ней повышение прочности наблюдаются и у некоторых других горячедеформированных (а иногда, и холоднодеформированных) полуфабрикатов, В.И. Добаткин ввел термин *структурное упрочнение*. Под структурным упрочнением понимается такое повышение прочности термически обработанного деформированного полуфабриката, которое обусловлено сохранением после закалки нерекристаллизованной (полигонизованной) структуры. Величина структурного эффекта определяется разностью значений прочностных характеристик термически обработанного полуфабриката с нерекристаллизованной структурой и аналогичного полуфабриката с рекристаллизованной структурой.

Эффект структурного упрочнения термически упрочняемых сплавов значителен – временное сопротивление и предел текучести повышаются в некоторых случаях на 40 %. Структурное упрочнение наблюдается у прессованных полуфабрикатов (прутков, профилей, труб), штамповок, горячекатаных листов и в некоторых случаях у холоднокатаных листов (табл. 3.3). Оно максимально по величине и чаще всего наблюдается у прессованных изделий. Пресс-эффект, таким образом, это частный случай структурного упрочнения.

Наличие структурного упрочнения и его величина у полуфабриката зависят от многих факторов, главными из которых являются состав сплава, режим гомогенизации слитков перед обработкой давлением, температура, скорость и степень деформации, режим окончательной термообработки.

Таблица 3.3

Механические свойства деформированных полуфабрикатов из алюминиевых сплавов*

Сплав, полуфабрикат	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
Д 16, пруток	415/565	310/450	16/11
АК 8, штамповка	440/510	355/455	10/8
1915**, лист	350/410	285/360	12/8

*При отсутствии (числитель) и наличии (знаменатель) структурного упрочнения.
**Степень холодной деформации 50 %.

Чистый алюминий имеет низкую температуру рекристаллизации (< 100 °С). Все легирующие компоненты повышают температуру рекристаллизации алюминиевых сплавов, однако основные легирующие компоненты – медь, магний, цинк, кремний – повышают ее относительно слабо. Резкое увеличение температуры рекристаллизации алюминиевых сплавов обеспечивается малыми добавками переходных металлов (марганца, хрома, железа, циркония, скандия, титана, ванадия), которые вводятся в большинство алюминиевых сплавов или присутствуют в них в качестве неизбежных примесей. Наиболее значительное повышение температуры рекристаллизации как после горячей, так и после холодной деформации наблюдается в сплавах с добавками циркония и скандия.

В ряде работ, опубликованных в последнее время, отмечается, что еще более сильным антирекристаллизатором, чем цирконий, является скандий. Добавка скандия в опытных сплавах 01570, 01970 обеспечивает получение полигонизованной структуры после окончательной термообработки в любых полуфабрикатах из этих сплавов, в том числе в тонких листах, подвергнутых холодной прокатке со степенями деформации более 90 %. Марганец, хром, титан, сравнительно слабо повышая температуру рекристаллизации алюминия и алюминиевых сплавов после холодной деформации, значительно эффективнее действуют после горячей деформации.

Температурный уровень рекристаллизации алюминиевых сплавов, не содержащих в своем составе переходных металлов, при самых благоприятных прочих условиях (схема напряженного состояния, температура деформации и т.д.) намного ниже температур нагрева под закалку (460–530 °С). И только за счет добавок переходных металлов (главным образом, марганца, хрома и циркония) температура рекристаллизации ряда полуфабрикатов становится выше температуры нагрева под закалку. Следовательно, одним из условий структурного упрочнения является присутствие в сплавах переходных металлов.

Режимы гомогенизации (первого и наиболее длительного нагрева слитков) влияют на степень распада пересыщенных твердых растворов переходных металлов в алюминии, а следовательно, на температуру рекристаллизации деформированного изделия. Для максимального структурного упрочнения необходимо экспериментально подбирать такие режимы гомогенизации, которые обеспечивали бы оптимальную дисперсность продуктов распада твердых растворов переходных металлов в алюминии в данном сплаве.

Вид обработки, температура, скорость и степень деформации влияют на температуру рекристаллизации деформированного изделия, поскольку эти факторы определяют запас упругой энергии после деформации. Упругая энергия будет тем меньше, чем выше температура деформации и чем меньше ее скорость. Наименьший запас упругой энергии обусловливает при прочих равных условиях прессование (экструзию), для которого характерна схема всестороннего сжатия и меньшая скорость деформации.

Таким образом, при постоянном составе сплава наиболее высокую температуру рекристаллизации имеют горячепрессованные полуфабрикаты, поэтому у них чаще всего наблюдается структурное упрочнение. При этом чем ниже температура нагрева при термообработке, тем больше вероятность сохранения после нее нерекристаллизованной структуры, а следовательно, и вероятность структурного упрочнения.

Пластическая деформация металла приводит к резкому увеличению плотности дислокаций. Если при нагреве под закалку рекристаллизации не происходит, то в термически обработанном изделии сохраняется повышенная плотность дислокаций, что и является главной причиной структурного упрочнения. Увеличение плотности дислокаций определяет повышение прочности во всех направлениях. Определенную роль в упрочнении играют дисперсные интерметаллидные частицы переходных металлов, на которых закреплены дислокации, а также геометрическая и кристаллографическая текстуры, обусловливающие некоторое повышение прочности нерекристаллизованных полуфабрикатов в направлении деформации.

Все перечисленные факторы непосредственно (хотя и сравнительно мало) влияют на прочность сплавов, не упрочняемых термообработкой. Значительно сложнее закономерности упрочнения термически упрочняемых сплавов. При наличии в изделии нерекристаллизованной структуры процессы, происходящие в сплаве при упрочняющей термообработке, развиваются в матрице, имеющей описанные выше особенности тонкой структуры. Повышенная плотность дислокаций (границы субзерен, отдельные дислокации) влияет на кинетику и механизм структурных изменений при упрочняющей термообработке, а следовательно, и на эффект тер-

мической обработки, т.е. на величину прироста прочностных характеристик. Однако выделяющиеся при некоторых режимах старения и, особенно, отжига фазы могут изменять влияние дислокационной структуры на прочность.

При тех режимах закалки и старения алюминиевых сплавов, которые применяются на практике, наличие в изделии нерекристаллизованной структуры с присущей ей повышенной плотностью дислокаций обусловливает увеличение эффекта старения, по-видимому, за счет более равномерного распада твердого раствора основных легирующих компонентов (меди, магния, цинка) в алюминии и, может быть, за счет определенной ориентировки выделяющейся фазы. Ниже приведены данные, характеризующие влияние нерекристаллизованной структуры на эффект старения прессованных профилей из сплава Д16:

Эффект старения	Структура	
	рекристаллизованная	нерекристаллизованная
$\sigma_в$, МПа, свежезакаленное состояние	335	430
$\sigma_в$, МПа, после естественного старения	445	565
$\Delta\sigma_в$, МПа, эффект старения	110	135

Таким образом, структурное упрочнение можно рассматривать и как механизм, и как эффект высокотемпературной термомеханической обработки.

Следует отметить еще одну особенность структурного упрочнения термически упрочняемых сплавов. При тех режимах термообработки, которые вызывают резкую гетерогенизацию структуры, т.е. выделение из твердого раствора значительного количества некогерентных фаз (что наблюдается при высокотемпературном старении и при отжиге), величина структурного упрочнения уменьшается, хотя структура остается нерекристаллизованной. Отмеченное явление особенно ярко проявляется на высоколегированных сплавах типа Д16 и В95; после отжига нерекристаллизованных полуфабрикатов из этих сплавов структурное упрочнение практически не проявляется.

В настоящее время нет общепринятого объяснения этой особенности. Предполагают, что резкая гетерогенизация структуры, выделение интерметаллидных фаз на границах субзерен и отдельных дислокациях приводят к изменению механизма пластической деформации (при испытании на прочность), и свойственная нерекристаллизованному состоянию дислокационная структура уже не оказывает существенного влияния на прочность.

Низкотемпературная термомеханическая обработка

Низкотемпературная термомеханическая обработка алюминиевых сплавов имеет большие перспективы, поскольку бóльшая часть алюминиевых сплавов достаточно пластична после закалки, после естественного старения и даже после искусственного старения по некоторым режимам.

Суть НТМО – осуществление холодной деформации полуфабриката между закалкой и окончательным старением.

НТМО можно проводить по следующим схемам:

закалка – холодная или теплая деформация – искусственное старение;

закалка – естественное старение – холодная деформация – искусственное старение;

закалка – искусственное старение – холодная деформация – искусственное старение.

Введенные холодной пластической деформацией дефекты кристаллической решетки пересыщенного твердого раствора до начала распада или на некоторых его стадиях меняют кинетику процесса распада твердого раствора и в значительной степени влияют на величину и характер распределения продуктов распада в матрице. Правильный выбор степени деформации и режимов предшествующего и последующего старения позволяют получить не только сочетание высокой прочности с удовлетворительной пластичностью, но и улучшить коррозионную стойкость некоторых сплавов.

Приведенные выше схемы НТМО проще всего осуществлять при производстве листов. Рассмотрим несколько примеров эффективного применения НТМО для алюминиевых сплавов.

Листы из сплава Д16 после обычной для них термообработки (закалки и естественного старения) имеют следующие механические свойства: $\sigma_в = 450$ МПа; $\sigma_{0,2} = 350$ МПа; $\delta = 18$ %. После НТМО по режиму: закалка – нагартовка (20 %) – старение при 130 ^oC, 10–20 ч механические свойства листов характеризуются следующими величинами: $\sigma_в = 510$ МПа; $\sigma_{0,2} = 410$ МПа; $\delta = 12$ %.

Влияние нагартовки со степенями холодной деформации 1 и 7 % на механические свойства листов из сплава 1201 перед искусственным старением показано в табл. 3.4.

Определенную перспективу имеют комбинированные режимы ТМО, в которых совмещаются схемы ВТМО и НТМО. Разработана и внедрена в производство технология изготовления плит из сплава 1163 в состоянии Т7.

Таблица 3.4

Механические свойства листов из сплава 1201(Al–Cu–Mn)

Режим обработки	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$,МПа	δ, %
Закалка + искусственное старение	380	275	13
Закалка + нагартовка 1 % + искусственное старение	435	310	11
Закалка + нагартовка 7 % + искусственное старение	460	360	9

Шифром Т7 обозначена комбинированная ТМО, которая заключается в следующем: гомогенизация слитка по оптимальному режиму → прокатка при высокой температуре 450–480 °С (с целью получения почти нерекристаллизованной структуры) → закалка → растяжка при правке с повышенной степенью остаточной деформации (2-3 %) → естественное старение. Такая технология обеспечивает получение гарантированных механических свойств: $\sigma_в \geq 450$МПа; $\sigma_{0,2} \geq 370$ МПа; $\delta \geq 8$ % по сравнению с $\sigma_в \geq 430$ МПа; $\sigma_{0,2} \geq 320$ МПа; $\delta \geq 10$ % для серийных плит в состоянии Т.

Межоперационная термомеханическая обработка

Межоперационную термомеханическую обработку используют в основном при производстве массивных горячедеформированных полуфабрикатов (поковок, штамповок, плит). Предложено множество режимов МТМО. При этом цели, которые ставятся, могут быть очень различными, и, соответственно, режимы МТМО отличаются друг от друга в широких пределах. *Общим для всех режимов МТМО* является то, что во всех случаях в технологию производства полуфабриката вводятся дополнительные процессы деформации и термообработки, направленные на изменение структуры и свойств готового полуфабриката.

При производстве плит и штамповок из высокопрочных алюминиевых сплавов, особенно систем Al–Zn–Mg–Cu с добавкой циркония, наиболее широко опробована МТМО, сущность которой заключается в том, что в технологический процесс производства горячедеформированных полуфабрикатов (плит, штамповок) вводятся операции гомогенизации и холодной или теплой деформации. Цель – получение рекристаллизованной структуры на промежуточных этапах изготовления полуфабрикатов. Это позволяет получить готовый полуфабрикат с более однородной и менее текстурованной структурой.

Типичная схема промышленной технологии изготовления плит, поковок и штамповок такова:

Гомогенизация слитка (16–24 ч) → горячая деформация (при 400–450 °С) → окончательная термообработка.

При использовании МТМО технология усложняется:

Предварительная кратковременная гомогенизация (2–4 ч) или отжиг слитка → холодная или теплая деформация со степенью деформации 30–50 % (при 250–350 °С) → высокотемпературный нагрев (при 480–500 °С) → горячая деформация до конечного размера (при 400–450, °С) → окончательная термообработка.

Рассмотрим, как влияет на структуру каждая операция, вводимая при МТМО, и к каким изменениям свойств полуфабриката эти операции приводят.

Предварительная гомогенизация. Известно, что при гомогенизации слитков из алюминиевых сплавов, содержащих, как правило, добавки переходных металлов (Mn, Cr, Zr), проходят два основных процесса: растворение интерметаллидных фаз, образуемых основными компонентами (Cu, Mg, Zn), и выделение из пересыщенного твердого раствора переходных металлов в виде различных алюминидов. Достаточно дисперсные (сотые доли микрометра) включения алюминидов переходных металлов в сильной степени повышают температуру рекристаллизации сплава, поэтому после нормальной (длительной) гомогенизации слитка в нем формируется структурное состояние, характеризуемое высокой устойчивостью против рекристаллизации.

Предварительная (кратковременная) гомогенизация, при которой интерметаллиды основных компонентов растворяются достаточно полно, что необходимо для повышения пластичности слитка перед его деформацией, а выделение алюминидов переходных металлов только начинается, обеспечивает возможность рекристаллизации сплава при последующей его обработке.

Холодная (или *теплая*) *деформация* преследует ту же цель – рекристаллизовать структуру сплава при последующем нагреве. *Теплая деформация* обеспечивает высокий уровень упругой энергии, а также наличие большого числа центров рекристаллизации, так как нагрев гомогенизированного слитка перед деформацией до 250–350 °С приводит к гетерогенизации структуры, выделению упрочняющих фаз Al_2CuMg, $Al_2Mg_3Zn_3$ в виде достаточно грубых частиц (1–10 мкм), которые после деформации и служат центрами рекристаллизации.

Высокотемпературный нагрев, во-первых, обеспечивает рекристаллизацию структуры с образованием мелких равноосных зерен; во-вторых, выделение в основном по границам рекристаллизованных зерен алюминидов переходных металлов, которые препятствуют их росту при последующей горячей обработке; в-третьих, более полное растворение интерметаллидов основных легирующих компонентов (меди, магния, цинка).

Включение описанных выше операций в технологический процесс обеспечивает в готовом полуфабрикате после окончательной горячей деформации и термообработки получение мелкозернистой рекристаллизованной или полигонизованной структуры, резкое уменьшение структурной неоднородности по объему полуфабрикатов, особенно в штамповках, уменьшение количества микрорасслоений. Такая структура в свою очередь обусловливает уменьшение анизотропии свойств и, в частности, повышение пластичности, сопротивления коррозионному растрескиванию и вязкости разрушения в высотном направлении.

Влияние ВТМО на свойства штамповок из сплава В96Ц-3Т1 в высотном направлении после различных технологий изготовления показано ниже:

	Серийная	С применением МТМО
Число испытанных образцов	12	7
Механические свойства:		
$\sigma_в$, МПа	558	570
δ, %	1,3	3,2
Средняя долговечность при испытаниях на КР, сут	6,3	33,7

Технологию МТМО применяют при получении штамповок из сплавов 1201, Д16, АК6 [1].

3.5. Технология термической обработки полуфабрикатов из алюминиевых сплавов

Состояние полуфабрикатов из алюминиевых деформируемых сплавов обозначают цифро-буквенной маркировкой: М – мягкий, отожженный; Т – закаленный и естественно состаренный; Т1 – закаленный и искусственно состаренный; Н – нагартованный; 1/4Н – нагартованный на четверть; П (или 1/2П) – полунагартованный (в отличие от этого обозначения буква П, входящая в марку сплава, означает, что сплав проволочный); Н1 – усиленно нагартованный (нагартовка листов примерно 20 %); ТН – закаленный, естественно состаренный и нагартованный; Т1Н – закаленный, нагар-

тованный и искусственно состаренный; Т1Н1 – закаленный, нагартованный на 15–20 % и искусственно состаренный [4].

Технология отжига листов термически не упрочняемых алюминиевых сплавов

Для алюминиевых сплавов, не упрочняемых термической обработкой, применяют только отжиг, а способ упрочнения –нагартовка при холодной деформации. Листовые полуфабрикаты из всех сплавов данной группы поставляются промышленности в горячекатаном без термической обработки, отожженном, нагартованном и полунагартованном состояниях после горячей или холодной прокатки.

Применительно к рассматриваемой группе сплавов используют высокий и низкий отжиги (табл. 3.5).

Таблица 3.5

Режимы высокого и низкого отжига листов из не упрочняемых термической обработкой сплавов алюминия

Марка сплава	Температура начала рекристаллизации, °С	Отжиг	Температура отжига, °С	Время выдержки, мин, при толщине, мм	
				менее 6	более 6
АД00, АД0, АД1, АД	150–200	Высокий Низкий	300–500 150–300	2–10 60–180	10–30 60–180
АМц	~ 300	Высокий Низкий	300–500 200–300	2–10 60–180	10–30 60–180
АМг1, АМг2	~ 300	Высокий Низкий	350–420 150–180	2–10 60–180	10–30 60–180
АМг3	~ 280	Высокий Низкий	350–420 250–300	2–10 60–180	10–30 60–180
АМг4	~ 250	Высокий	300–350	30–120	30–180
АМг5, АМг, АМг61	270–300		310–335	30–120	30–180

Высокий отжиг проводят при повышенных температурах и времени выдержки, достаточном для полного разупрочнения сплавов, вызываемого рекристаллизацией. Эту операцию применяют либо как промежуточную термообработку для снятия нагартовки после холодной или горячей прокатки, либо как окончательную термообработку для получения полуфабрикатов с высоким уровнем пластических свойств. При назначении ре-

жимов высокого отжига необходимо считаться с возможностью роста зерен (собирательная рекристаллизация), неблагоприятно влияющего на механические свойства сплавов.

Во избежание роста зерна при высоком отжиге выдержка должна соответствовать минимально необходимой. Росту крупного зерна способствуют неоднородное распределение легирующих компонентов в твердом растворе (дендритная ликвация) и неравномерность деформации по объему полуфабрикатов. Склонность к образованию крупных зерен особенно сильно проявляется при медленном нагреве, когда из появившихся в небольшом количестве при низких температурах центров рекристаллизации успевают вырасти зерна больших размеров. Поэтому нагрев при высоком отжиге следует вести с максимально возможными скоростями.

Режимы отжига при промежуточной и окончательной термической обработке могут различаться. В случае промежуточного отжига основным является получение максимальных характеристик пластичности, а нежелательные структурные изменения могут быть устранены последующей холодной прокаткой и окончательной термообработкой.

При *низком отжиге*, который проводится при сравнительно низких температурах, в металле происходит полигонизация, а рекристаллизация не успевает пройти полностью. Как известно, процесс рекристаллизации протекает во времени, и поэтому при заданной температуре отжига, варьируя время выдержки, можно регулировать степень снятия нагартовки от предыдущей деформации. При низком отжиге наблюдается частичное разупрочнение и некоторое повышение пластичности. Его применяют только как окончательную термообработку для обеспечения требований потребителя по механическим и физико-химическим свойствам полуфабрикатов.

Рассмотрим некоторые факторы, определяющие выбор режимов термической обработки сплавов алюминия, не упрочняемых термической обработкой.

Технический алюминий. Технологические характеристики алюминиевых листов улучшаются с уменьшением размера рекристаллизованных зерен. Поэтому технология производства полуфабрикатов должна обеспечивать получение мелкого зерна. На величину зерна листового алюминия влияют состав и технологические факторы при прокатке и термической обработке.

Некоторые элементы измельчают зерно алюминия при кристаллизации, другие – при рекристаллизации. Размер рекристаллизованных зерен в алюминии при присадке титана уменьшается только при высоком содержании железа.

Уменьшению величины зерна рекристаллизованного алюминия способствуют отжиг слитков, повышение температуры горячей прокатки, увеличение скорости нагрева деформированных полуфабрикатов при отжиге.

Алюминиевые листы применяют в отожженном, нагартованном и полунагартованном состояниях. Полунагартованное состояние достигается либо нагартовкой отожженных листов до необходимого уровня прочностных свойств (рис. 3.14), либо низким отжигом нагартованного металла. В полунагартованном состоянии регламентируется не только нижний, но и верхний уровень прочностных свойств, что и определяет выбор режима низкого отжига.

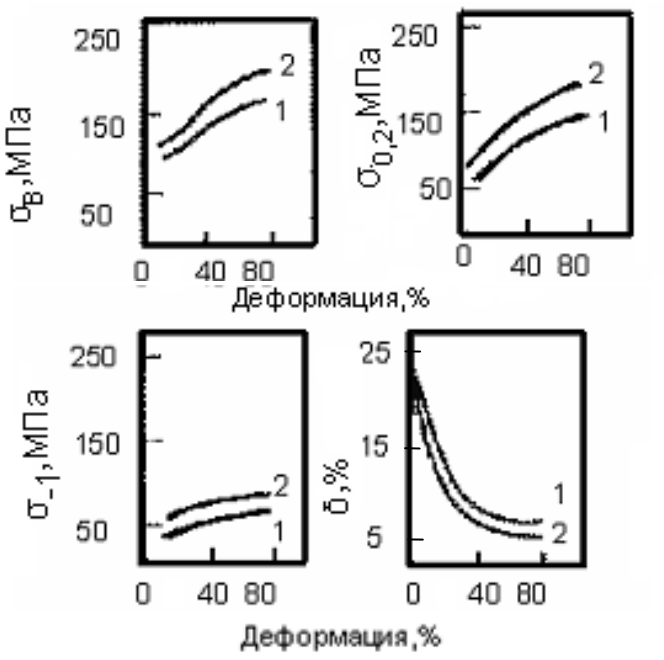


Рис. 3.14. Влияние нагартовки на механические свойства технического алюминия (1) и сплава АМц (2) (А.О. Романова)

Нагартованный алюминий при отжиге разупрочняется по-разному, в зависимости от исходной суммарной степени деформации при холодной прокатке. Чем выше исходная степень деформации, тем более интенсивно протекает разупрочнение.

Технология отжига листов из сплава АМц и сплавов системы А1–Mg достаточно подробно описана в [4].

Сплав АМц. Листы из сплава АМц поставляют в отожженном, нагартованном и полунагартованном состояниях.

Особенности технологии получения листов в отожженном состоянии связаны с необходимостью создания мелкозернистой структуры. Слиткам сплава АМц, отлитым непрерывным методом в короткий кристаллизатор, свойственно неравномерное распределение марганца по объему твердого раствора, что наряду с неоднородностью деформации при холодной прокатке приводит к получению крупнозернистой структуры после высокого отжига.

Для устранения этого явления используют два пути: гомогенизационный отжиг слитка и регулирование химического состава сплава.

Гомогенизация при высоких температурах приводит к частичному распаду твердого раствора марганца в алюминии и устранению внутридендритной ликвации. Изменения структуры, вызванные гомогенизацией слитка, способствуют выравниванию температур начала рекристаллизации по объему холоднокатаных листов. Поэтому при нагреве во всем объеме полуфабрикатов одновременно появляется большое количество центров рекристаллизации, и зерно после высокого отжига получается мелким.

На величину зерна влияет и скорость нагрева: чем больше скорость, тем мельче зерно.

Нагартовка позволяет в 2-3 раза повысить прочностные свойства листов при резком снижении удлинения. Полунагартованное состояние, как и для технического алюминия, может быть получено либо нагартовкой с небольшими степенями деформации при холодной прокатке, либо низким отжигом нагартованного металла.

При получении полунагартованных листов из сплава АМц по второму способу необходимо достичь требуемого уровня свойств путем отжига в достаточно широком интервале его температур. Исследования В.А. Ливанова и В.М. Воздвиженского показали, что величина этого интервала существенно зависит от химического состава сплава. Скорость разупрочнения при отжиге после холодной прокатки резко снижается с уменьшением содержания железа и кремния, и при содержаниях этих компонентов не более 0,2 % температурный интервал низкого отжига, обеспечивающий получение требуемого уровня свойств, вполне приемлем для практического использования. В связи с этим на некоторых металлургических заводах для получения листов из сплава АМц используют два различных химических состава сплава. Один из них, с повышенным содержанием марганца и железа, применяют для получения мягких листов; другой, с ограниченным содержанием железа и кремния, – для получения полунагартованных листов.

Сплавы Al–Mg. Эти сплавы не упрочняются термической обработкой. Повышение прочностных свойств достигается нагартовкой на 20–40 %; при этом листы из сплавов АМг5 и АМг6 после некоторых видов термической обработки приобретают чувствительность к межкристаллитному коррозионному растрескиванию.

Листы из сплавов Al–Mg обычно отжигают в рулонах. Горячекатаные рулоны сплавов АМг2, АМг3, АМг4 перед холодной прокаткой, как правило, не отжигают. В том же случае, если температуры конца горячей прокатки низки, рулоны необходимо отжигать во избежание резкой развертки и сдвига витков перед холодной прокаткой. Сплавы АМг5 и АМг6 сильно нагартовываются, и перед холодной прокаткой их отжигают по режимам высокого отжига.

Сплавы АМг5 и АМг6 относятся к труднодеформируемым, и холодную прокатку листов ведут в несколько подкатов с промежуточными

отжигами. Температура промежуточных и окончательных отжигов находится в пределах 310–335 °С.

Для обеспечения хороших коррозионных свойств желательны медленный нагрев и последующее медленное охлаждение после отжига. Такая термическая обработка обеспечивает равномерный распад твердого раствора с выделением мелкодисперсной β-фазы Al_3Mg_2.

Повышение температуры высокого отжига до 350 °С приводит к переходу магния в твердый раствор. Если при последующей эксплуатации изделий из сплавов АМг5 и АМг6 они нагреваются до 70–120 °С, то по границам зерен выделяется β-фаза и материал становится склонным к межкристаллитной коррозии.

Полунагартованные листы из сплавов системы А1–Mg получают низким отжигом холоднокатаного материала. Нагартованные листы из сплава АМг6 получают холодной деформацией со степенями 20–40 %. Однако это состояние материала не стабильно. По имеющимся данным, через шесть месяцев хранения листов из сплава АМг6 с 20 %-й и 40 %-й нагартовкой предел прочности снижается на 25 и 62 МПа соответственно. После 10–20-летнего хранения прочностные свойства сплава приближаются к свойствам отожженного материала.

Для получения листов из сплава АМг6, сочетающих высокий уровень прочностных и коррозионных свойств, рекомендуют следующую технологическую схему:

1) горячая деформация;

2) предварительная нагартовка не менее чем на 20 % при 150–200 °С;

3) гетерогенизирующий отжиг при 200–270 °С;

4) окончательная нагартовка, величина которой определяется требуемым уровнем механических свойств.

При прокатке и термической обработке не упрочняемых термической обработкой сплавов алюминия трудно сохранить хорошее качество поверхности листов, так как при рулонной прокатке и последующем отжиге из-за силового взаимодействия между поверхностью листов и элементов транспортирующих устройств возникают дефекты, для устранения которых на линиях отделки листов необходимо вводить дополнительные операции.

Технология термической обработки листов термически упрочняемых алюминиевых сплавов

Листы из термически упрочняемых алюминиевых сплавов подвергают полному или сокращенному отжигу. Сплавы марок Д1, Д16, Д19, ВАД1 можно также нагревать для снятия технологического наклепа.

Полным отжигом называется отжиг, при котором обеспечивается достаточно полное протекание процессов распада твердого раствора и коагуляции выделяющихся фаз; в нагартованном металле при этом протекает также рекристаллизация. Обычно его проводят при температурах 350–430 °С. При полном отжиге материал независимо от исходного состояния полностью разупрочняется, поскольку температура отжига выше температуры начала рекристаллизации.

В процессе отжига плакированных полуфабрикатов происходит диффузия легирующих элементов (чаще всего это медь и магний) в плакирующий слой. При этом коррозионная стойкость листов значительно понижается, особенно если медь продиффундирует на всю глубину плакирующего слоя.

При охлаждении с температуры полного отжига на воздухе или в воде происходит подкалка материала. Поэтому скорости охлаждения после полного отжига регламентируют, сначала проводят медленное охлаждение вместе с печью (со скоростью не более 30 °С/ч) до достаточно низких температур (150–260 °С в зависимости от сплава), а затем уже охлаждение на воздухе.

Сокращенный отжиг осуществляют при температурах 290–320 °С для сплава В92ц и при 350–370 °С для остальных сплавов. Этот тип отжига применяют для повышения пластичности полуфабрикатов, упрочненных закалкой и последующим старением, а также для снятия остаточных напряжений.

Отжиг проводят после предварительной механической обработки полуфабрикатов с целью уменьшения поводок и коробления после окончательной механической обработки.

В целях снятия технологического наклепа для сплавов Д1, Д16, Д19, ВАД1, АК4-1 рекомендуют нагрев при температурах 250–280 °С в течение 1–4 ч с последующим охлаждением на воздухе или в воде. Пластичность после такого нагрева несколько ниже, чем после сокращенного отжига.

Для снятия технологического наклепа в полуфабрикатах из сплавов Д1, Д16, Д19, ВАД1 можно применять также кратковременный нагрев (1-2 мин) в селитровой ванне с температурой 350–380 °С и последующим охлаждением в воде.

Листы из термически упрочняемых сплавов подвергают также закалке и старению (табл. 3.6). При закалке неотожженных листов, а также деталей, изготовленных из них с применением пластической деформации, при нагреве наряду с процессами растворения протекают также процессы рекристаллизации. Для получения мелкого зерна необходимо вести нагрев

с максимально возможной скоростью и избегать критических степеней деформации при обработке перед закалкой.

Особое внимание обращают на выбор времени выдержки при закалке плакированных листов и деталей. Из-за диффузии меди в плакирующий слой возможно снижение коррозионной стойкости и ухудшение внешнего вида листов. Поэтому время выдержки плакированных изделий при температуре закалки должно быть минимальным.

Листы алюминиевых сплавов под закалку нагревают обычно либо в воздушных печах с циркуляцией воздуха, либо в селитровых ваннах. Из-за опасности пережога температуру воздуха в воздушных печах и селитры в селитровых ваннах поддерживают равной температуре нагрева под закалку.

Таблица 3.6

Режимы закалки и старения алюминиевых сплавов

Марка сплава	Температура начала отсчета продолжительности выдержки, °С	Допустимый интервал температуры нагрева под закалку, °С	Температура старения, °С	Продолжительность старения, ч
АД31, АД33	510	515–530	20	240–260
АД35, АВ*	510	515–530	160–170	10–12
АК6*, АК6-1	510	515–525	150–165	6–12
АК8*	490	495–505	150–165	4–12
АК4, АК4-1	520	525–535	190–200	7–24
Д1	490	495–510	20	≥ 96
Д16	480	485–503	20	≥ 96
Д16* (листы)	490	495–505	185–195	7–13
Д19*	490	495–505	185–195	12–14
Д19 (листы)	495	500–508	185–195	12–14
ВД17	490	495–505	20	≥ 96
ВАД1	500	503–508	20	≥ 96
М40	504	504–510	20	≥ 96
Д20	525	530–540	200–220	8–12
Д21	515	520–530	180–190	15–17
ВАД23	510	515–520	195–205	7–10
В92ц	445	450–470	20	≥ 72
В93	445	450–465	–	–
В95, В96	460	465–475	135–145	15–17

*Сплавы подвергают не только искусственному, но и естественному старению.

Температуру садки контролируют со стороны входящего и выходящего воздуха, кроме того, следят за температурой воздуха. Время выдержки (табл. 3.7) фиксируют по показаниям термопар со стороны выхода

воздушного потока из рабочего пространства печи, т.е. по минимальной температуре садки. Температуру листов и деталей, нагреваемых в селитровых ваннах, принимают равной температуре селитры.

Таблица 3.7

Продолжительность выдержки
при нагреве под закалку алюминиевых сплавов

Вид полуфабриката	Толщина, мм	Продолжительность выдержки, мин	
		в воздушных печах	в селитровых ваннах
Листы плакированные	До 1,4	10–15	5
	1,5–1,9	15–20	7
	2,0–4,0	20–25	10
	4,1–6,0	30–35	15
	6,1–10	35–40	20
Листы неплакированные, трубы холоднодеформированные, плиты горячекатаные, профили, прутки, полосы и втулки горячепрессованные	До 1,2	10–20	5
	1,3–3,0	15–30	10
	3,1–5,0	20–45	15
	5,1–10	30–60	20
	11–20	35–75	25
	21–30	45–90	30
	31–50	60–120	40
	51–75	100–150	50
	76–100	120–180	70
	101–150	150–210	80
	151–200	180–240	90
Штамповки и поковки	До 2,5	15–30	10
	2,6–5,0	20–45	15
	5,1–15	30–50	25
	16–30	40–60	40
	31–50	60–150	50
	51–75	150–210	60
	76–100	180–240	90–180
	101–150	210–360	120–240
	151–200	240–440	180–300

Так как алюминиевые сплавы при температуре около 500 ^{o}C обладают невысокой прочностью и легко деформируются, то при комплектовании садки следует принимать меры для предотвращения ее деформации под действием собственного веса.

После выдержки при температуре нагрева под закалку изделие переносят в закалочную среду. Время переноса листов из печи в закалочную среду существенно влияет на механические и особенно коррозионные свойства листов после старения.

Скорость охлаждения при закалке обеспечивает фиксацию пересыщенного твердого раствора, но она не должна быть очень велика во избежание сильного коробления и высокого уровня остаточных термических напряжений.

В зависимости от величины критической скорости охлаждения, все алюминиевые сплавы можно разделить на три группы:

- с малыми критическими скоростями охлаждения – самозакаливающиеся сплавы, охлаждаемые при закалке на воздухе (сплавы систем Al–Zn–Mg, Al–Mg–Si, Al–Mg–Li);
- с большими критическими скоростями охлаждения (сплавы систем Al–Cu–Mg, Al–Mg–Si–Cu, Al–Zn–Mg–Cu);
- малочувствительные к изменению скоростей охлаждения (теплопрочные сплавы системы Al–Cu–Mn с добавлением и без добавления титана и сплав АК4-1 системы Al–Cu –Mg–Fe–Ni).

В качестве среды при закалке листов алюминиевых сплавов обычно используют проточную воду. Для достаточно резкого охлаждения листов ее температуру поддерживают в пределах 10–40 ^{o}C.

При нагреве садки листов в селитровой ванне ее выдерживают 2-3 с над ванной для стока селитры, а затем быстро переносят в закалочный бак. После полного охлаждения в закалочном баке лист промывают в промывочном баке с проточной водой при температуре 40–60 ^{o}C для полного удаления селитры с поверхности. Время пребывания в промывочном баке садки листов естественно стареющих сплавов не должно превышать 1-2 мин с тем, чтобы предотвратить падение пластичности, связанное со старением при этих температурах.

После закалки алюминиевые сплавы, упрочняемые термической обработкой, подвергают старению. В процессе старения изменяются размеры полуфабрикатов и изделий из-за объемных изменений при выделении упрочняющих фаз. Поэтому необходимо предусмотреть возможность свободного перемещения изделий садки, а механическую обработку проводить после старения.

Для ряда алюминиевых сплавов перерыв между закалкой и искусственным старением приводит к снижению временного сопротивления разрыву полуфабрикатов в искусственно состаренном состоянии на 15–20 МПа, а для некоторых сплавов наблюдается еще большее снижение. Поэтому величина такого перерыва регламентируется.

Допустимый перерыв между закалкой и искусственным старением, обеспечивающий получение высоких механических свойств, различен для разных сплавов. Он не ограничен для сплавов АК8, АК4,Д16, Д19, ВАД23 и В92ц. Для сплавов же АД31, АД33, АД35 и АВ перерыв не должен превышать 1 ч. Для сплавов АК6, АК4-1, Д1 допустимый перерыв составляет 6–24 ч.

Сплавы алюминия в свежезакаленном состоянии обладают высокой пластичностью, сопоставимой с их пластичностью в отожженном состоянии. Поэтому возможно проведение различных технологических операций, связанных с пластической деформацией материала. Период времени после закалки, в котором сплав сохраняет пластичность, зависит от природы сплава. При большом времени выдержки пластичность из-за старения ухудшается.

Для сплавов АД31, АД33, АД35, АВ, Д20 и ВАД23 пластичность после закалки практически не зависит от времени вылеживания после закалки. Скорость естественного старения сильно зависит от температуры даже в интервале от –10 до +25 ^{o}C. Снижение температуры на 5 ^{o}C уменьшает скорость старения примерно вдвое. Поэтому для сохранения высокой пластичности сплавы перед деформацией целесообразно сохранять при температурах ниже комнатной, например в холодильниках [4].

Технология термической обработки прессованных изделий

Прессованные изделия (прутки, профили, панели) производят из различных сортов технического алюминия и сплавов, упрочняемых и не упрочняемых термической обработкой.

Профили во всех состояниях правят растяжением на 1–3 % на правильных растяжных машинах. При этой операции наряду с приданием прямолинейности снимаются остаточные напряжения. Профили из сплавов, упрочняемых термической обработкой, правят после закалки. Прутки обычно правят не растяжением, а в роликовых машинах (мелкие) или гибом (более крупные).

Режимы термической обработки во многом определяются структурным состоянием полуфабрикатов. Большую часть прессованных полуфабрикатов получают методом прямого прессования без смазки. В этих условиях наблюдается неоднородность деформаций по сечению. Из-за трения на поверхности раздела между полуфабрикатом и матрицей при течении металла поверхностные слои затормаживаются, что приводит к воз-

никновению остаточных напряжений. При этом поверхностные слои полуфабриката растянуты, а осевые сжаты.

Большие силы трения между поверхностью слитка и контейнером пресса вызывают смещение внутренней части слитка относительно наружных слоев с образованием двух объемов деформации. В центральной зоне деформация осуществляется в условиях всестороннего неравномерного сжатия и зерна вытягиваются без разрушения границ.

При прессовании в сплавах протекают процессы распада, которые возрастают с увеличением физической степени деформации. В ряде случаев это приводит к тому, что сразу после прессования средние слои рекристаллизованы, а периферийные претерпевают лишь полигонизацию из-за тормозящего влияния частиц дисперсных фаз на рекристаллизацию. Последующий нагрев под закалку приводит к рекристаллизации периферийных слоев, в которых из-за малого числа центров образуется крупнокристаллический ободок с пониженными механическими свойствами.

В зависимости от температурно-скоростных режимов прессования, в горячепрессованных полуфабрикатах после термообработки можно получить самые разнообразные структуры (от нерекристаллизованной до полностью рекристаллизованной).

Наибольшие прочностные свойства имеют полуфабрикаты с нерекристаллизованной структурой.

Прутки и профили из сплавов алюминия, не упрочняемых термической обработкой, поставляют в горячепрессованном или отожженном состоянии. Отжиг применяют в том случае, если пластичность горячепрессованных полуфабрикатов не удовлетворяет требованиям заказчика, и проводят по тем же режимам, которые были описаны выше для листов.

Литые заготовки для прессования из сплавов, упрочняемых термической обработкой, обычно гомогенизируют, хотя в большинстве случаев это снижает прочностные свойства прессованных полуфабрикатов в долевом направлении и повышает в поперечном и высотном направлениях.

В прессованных изделиях иногда наблюдается строчечное расположение растворимых фаз, которые при растворении образуют микропустоты. При такой структуре разрушение в поперечном изломе происходит по ступенчатой площадке, соответствующей ослабленным местам в поверхностях, параллельных оси прессования. Такие структуры излома похожи на изломы шифера и поэтому получили название «шиферного» излома. Гомогенизация уменьшает или совсем устраняет шиферность. Грубая шиферность в структуре излома прутков не является признаком брака, но понижает пластичность и вязкость в поперечном направлении.

Прессованные полуфабрикаты из сплавов, упрочняемых термической обработкой, поставляют после закалки и естественного или искусст-

венного старения. Между операциями закалки и старения обычно проводят правку с остаточной деформацией 1–4 %.

Выбирая величину остаточной деформации при правке, необходимо избегать критических степеней деформации. Так, например, критическая деформация для сплава АК4-1 составляет 3–6 %. Поэтому его правку растяжением необходимо проводить с остаточной деформацией 1,5–2,5 %, чтобы избежать роста зерна. Деформация после закалки обычно интенсифицирует процесс искусственного старения.

Рассмотренные условия закалки лучше всего обеспечивают вертикальные закалочные агрегаты, в которых закалочный бак расположен непосредственно под нагревательной печью.

Для закалки длинномерные прессованные изделия последовательно погружают в бак со скоростями 0,3–1 м/с в зависимости от площади поперечного сечения и уровня возникающих закалочных остаточных напряжений. Для повышения коррозионной стойкости полуфабрикатов в воду добавляют 0,02–0,04 % бихромата или хромата калия или натрия.

Технология термической обработки труб

Трубы изготавливают из алюминиевых сплавов, упрочняемых и не упрочняемых термообработкой. Сортамент труб, выпускаемых промышленностью, насчитывает более 1200 видов. Из-за разнообразия сортамента для получения труб используют различные технологические схемы: горячее и холодное прессование, прокатку и протяжку труб.

При изготовлении прессованных труб из термически упрочняемых алюминиевых сплавов параметры технологического процесса выбирают таким образом, чтобы сохранить в полуфабрикатах нерекристаллизованную структуру и получить, соответственно, более высокий уровень механических свойств. С этой целью прессование ведут при повышенных температурах слитка и контейнера.

Термическая стабильность нерекристаллизованной структуры зависит от режимов гомогенизации. Способность прессованных полуфабрикатов к рекристаллизации возрастает с увеличением температуры и времени гомогенизации. Гомогенизированные слитки обеспечивают термическую стабильность прессованной структуры только при прессовании с коэффициентами вытяжки не более 25–30.

При прессовании труб с толщиной стенки менее 6 мм (коэффициенты вытяжки 40–50) рекристаллизация происходит чаще всего при нагреве

под закалку даже при использовании негомогенизированной заготовки. В этом случае для предотвращения рекристаллизации целесообразно повышать температуру прессования до 420–470 °С, а содержание марганца в сплавах Д1, Д16 поддерживать на верхнем уровне по техническим условиям.

При производстве горячепрессованных тонкостенных труб из сплава АВ предотвратить рекристаллизацию не удастся. Для получения мелкого рекристаллизованного зерна необходимо проводить гомогенизацию слитков с последующим медленным охлаждением и соответствующим образом выбирать режимы прессования.

Холодным прессованием можно получать трубы из литой или прессованной заготовки.

Трубы из термически не упрочняемых сплавов поставляют в отожженном или нагартованном состоянии; трубы из термически упрочняемых сплавов – в закаленном или закаленном и искусственно состаренном состоянии.

После термообработки в обоих случаях получают мелкозернистую рекристаллизованную структуру. Трубы производят по следующей технологической схеме: литье полой или сплошной заготовки, гомогенизация (если это необходимо), прессование трубной заготовки, холодная деформация, термообработка, отделка. Подавляющее большинство труб изготавливают из технического алюминия (сплав АД1) и поставляют в отожженном состоянии (АД1М). При малых степенях холодной деформации перед отжигом (менее 20 %) получается крупнокристаллическая структура. Мелкое зерно может быть получено при использовании для прессования заготовки, гомогенизированной при 570–600 °С в течение 12 ч; дополнительно необходимо снизить температуру нагрева слитков перед прессованием до 280–300 °С и повысить степень холодной деформации перед окончательным отжигом хотя бы до 30 %. Промежуточных отжигов для повышения пластичности не требуется. Окончательный отжиг труб проводят при 380–420 °С с временем выдержки 10 мин.

В трубах из сплава АМц, полученных из негомогенизированных слитков, при отжиге вырастает крупное зерно, что значительно снижает пластичность.

Эффективное измельчение зерна труб достигается при использовании для прессования гомогенизированных при 620–640 °С заготовок. Гомогенизация устраняет внутрикристаллитную ликвацию – основную причину чрезмерного роста зерна. В этом случае отжиг труб можно проводить в воздушных конвективных печах.

Электроконтактный нагрев до оптимальных температур 420–450 °С происходит в течение 25–40 с, достаточна выдержка в течение 1–1,5 мин.

Отжиг в конвективных печах осуществляется при температурах 350–420 °С с выдержкой в течение 10 мин.

Сплав АМц не упрочняется при термообработке, и повышение механических свойств достигается нагартовкой (АМцН).

Сплавы АМг2 и АМг3 высокотехнологичны и допускают суммарную степень холодной деформации (при прокатке и волочении) до 99,5 %.

Сплавы АМг5 и АМг6 относятся к труднодеформируемым, суммарная холодная деформация их не должна превышать 50–60 %. Поэтому при деформации используют промежуточные разупрочняющие отжиги при 390–420 °С в течение 3 ч.

При производстве труб из термически упрочняемых сплавов АВ и АД31 на структуру и свойства в закаленном и отожженном состоянии сильно влияет гомогенизация слитков. Применение гомогенизированных при температурах выше 520 °С заготовок обеспечивает получение мелкозернистой рекристаллизованной структуры.

Для предотвращения роста зерна при термической обработке степень холодной деформации при волочении труб после последнего промежуточного отжига должна быть не менее 15–20 %.

Отжиг сплавов АД31 и АВ проводят при температуре 420–450 °С с выдержкой в течение 1 ч. Температура закалки равна (520 ±5) °С. Искусственное старение сплава АВ проводят при (157 ±3) °С с выдержкой в течение 12 ч. Режим старения труб сплава АД31 – (160 ±5) °С в течение 10 ч.

Прессованную заготовку отжигают при 420–450 °С в течение 2 ч (Д1, Д16) или при 350–390 °С в течение 1,5 ч (1915).

Сплав Д16 особенно склонен к межкристаллитной коррозии. Поэтому при закалке необходимо быстро переносить трубы из нагревательной печи в закалочный бак и обеспечивать резкую закалку. Температура воды в закалочном баке не должна превышать 30 °С.

Садку труб для обеспечения хорошего омывания поверхности водой рассредоточивают. Трубы, полученные волочением, имеют большую склонность к межкристаллитной коррозии, чем катаные. Это объясняется влиянием смазки, применяемой при волочении. Для повышения коррозионной стойкости труб в закалочную воду добавляют 0,02–0,04 % хромпика.

Сплавы Д1, Д16, 1915 закаливают с температуры (503 ±5) °С, (500 ±5) °С, (450 ±10) °С соответственно. Время выдержки зависит от толщины стенки трубы. Трубы из сплава 1915 подвергают ступенчатому старению по двум режимам: а) 100 °С, 10 ч + 160 °С, 4 ч; б) 100 °С, 24 ч + + 150 °С, 10 ч.

Технология термической обработки поковок и штамповок

Для изготовления поковок и штамповок применяют сплавы, не упрочняемые и упрочняемые термической обработкой. Чаще всего заготовками для ковки и штамповки служат слитки круглого сечения либо промежуточные прессованные заготовки. При производстве мелких штамповок используют также катаную заготовку.

Сложность закалки поковок и особенно штамповок связана с большими габаритами и непростой формой полуфабрикатов. Сочетание в одном полуфабрикате тонких и массивных сечений приводит к сложному закону распределения напряжений при закалке и вызываемому этой причиной короблению. Для снижения поводок и коробления уменьшают интенсивность охлаждения при закалке, подогревая воду в закалочном баке.

Тонкостенные детали охлаждают при закалке в следующих средах:

- в кипящей воде или в водных растворах полимеров – штамповки из сплава АК4-1 с толщиной стенки до 8 мм;
- в воде при температуре 90 ^{o}C – штамповки из сплава АК6 с толщиной стенки до 50 мм;
- в воде при температуре 75–85 ^{o}C – штамповки из сплава В93 и детали из них;
- в воде при температуре 80 ^{o}C – штамповки из сплава АК8 с толщиной стенки до 30 мм.

Подогрев воды снижает интенсивность отвода тепла в области высоких температур, и поэтому уровень термических напряжений и соответствующее ему коробление уменьшаются.

Повышение температуры охлаждающей воды приводит к некоторому снижению механических свойств. Уменьшение поводок и коробления при закалке в нагретой воде позволяет проводить эту операцию термообработки после окончательной механической обработки, за исключением особо точных мест, где оставляют припуск 2-3 мм.

Чтобы обеспечить равномерное охлаждение деталей, особенно массивных, необходимо энергично перемешивать воду, для этого продувают сжатый воздух, перекачивают воду или перемещают детали в ванне. При размещении изделий в садке между ними должны быть зазоры, достаточные для свободного прохождения воды. Детали укладывают в несколько слоев в шахматном порядке.

Горячепрессованные заготовки под ковку и штамповку из многих алюминиевых сплавов имеют структурное упрочнение (пресс-эффект). При последующей горячей деформации (прокаткой, ковкой, штамповкой) стабильность структуры, как правило, снижается. Тем не менее часто при

штамповке стабильность структуры оказывается достаточной для предотвращения рекристаллизации при закалке. Структура таких изделий, как и прессованных, полигонизована, а структурное упрочнение сохраняется [4].

3.6. Защитные атмосферы. Брак при термической обработке. Методы контроля

Плотная окисная пленка на поверхности алюминия и его сплавов препятствует взаимодействию металла с воздухом и другими газами при низких температурах. Однако при повышенных температурах влага и соединения аммиака и серы разрушают защитную окисную пленку, вступая в реакцию с металлом.

При взаимодействии влаги с алюминием образуется атомарный водород, который легко диффундирует внутрь металла и выделяется в нем в молекулярной форме. Это может вызвать образование пузырей на поверхности полуфабрикатов, высокотемпературное окисление, пористость и потемнение поверхности.

Нагрев сплава типа Д16 в атмосферах гелия, водорода, природного газа, сухих кислорода, азота и воздуха, влажных азота и углекислого газа, а также в смесях влажного воздуха с 26 % CO_2, влажного воздуха с фтором и воздуха с 50% продуктов сгорания природного газа не приводит к падению механических свойств. Нагрев в атмосферах, содержащих пары воды, окислы серы и аммиак, способствует к резкому снижению механических свойств этого сплава (табл. 3.8).

Наиболее распространенная атмосфера печей при термической обработке алюминиевых сплавов – сухой воздух. Кислород воздуха при высоких температурах окисляет находящуюся на поверхности металла смазку, образуя нагар в виде пятен.

Для предотвращения этих явлений применяют «светлый» отжиг в защитной атмосфере. Чаще всего используют бедный экзотермический газ, получаемый при сжигании жидкого или газообразного топлива в специальных газогенераторах. Для уменьшения влажности экзогаза его охлаждают в холодильно-компрессорных агрегатах. Таким образом, получают газ с точкой росы 5–8 ^{o}C. Более полного осушения газа достигают, пропуская его через адсорбер – силикагель или цеолит. Пропущенный через адсорбер газ имеет точку росы (–40)–(–60) ^{o}C.

Таблица 3.8

Влияние атмосферы закалочной печи
на механические свойства листов

Атмосфера	Уменьшение, %	
	$\sigma_в$	δ
Сухой воздух с 0,0062 % двуокиси серы	3	27
Воздух и 25 % продуктов сгорания природного газа	5	75
Сухой воздух с 0,0012 % трехокиси серы (нагрев в течение 30 мин)	7	35
Воздух с 0,8 % паров воды (точка росы 4,4 °С)	8	40
Сухой воздух с 0,007 % двуокиси серы	15	68
Двуокись серы	20	64
Воздух с 3,4 % паров воды (точка росы 27 °С)	25	77
Влажный кислород	29	82
Аммоний	29	82
Пары воды (100 %-е насыщение)	60	95

*Листы толщиной 1,6 мм из сплава типа Д16 (после нагрева при 493–499 ° С в течение 20 ч).

Так как взаимодействие атмосферы с поверхностью полуфабрикатов зависит от температуры и времени, то состав и способы регулирования атмосферы устанавливают опытным путем в каждом конкретном случае.

Вредное действие влаги и соединений серы можно устранить при введении в рабочее пространство печи легко разлагающихся фтористых соединений. Чаще всего используют фторборат аммония, натрия, калия и трехфтористый бор. Соли загружают в печь в открытых металлических емкостях, откуда они быстро испаряются. Газообразный трехфтористый бор вводят через трубку. Необходимое количество солей и газа определяют опытным путем. Излишек фтористых соединений может вызвать потемнение поверхности.

Влага в атмосфере печи приводит к газонасыщению алюминиевых сплавов при высоких температурах. Правильное регулирование атмосферы печи способствует уменьшению газонасыщения. Нагрев в сухой атмосфере приводит к уменьшению газонасыщенности.

Контроль изделий, прошедших термическую обработку, проводят в соответствии с требованиями технических условий. К *основным методам контроля* относят:

- визуальный осмотр поверхности деталей;
- рентгенопросвечивание и ультразвуковой контроль;
- проверку геометрических размеров;
- определение механических свойств;
- металлографический анализ;
- метод вихревых токов.

Чаще всего *дефекты* при термической обработке возникают на закалочных операциях. Для проверки правильности выбора режимов термообработки и их выполнения проводят контроль механических свойств в объеме, предусматриваемом техническими условиями. Для этого вместе с садкой закладывают образцы-свидетели, которые привязывают к деталям, находящимся в центральной части садки.

Образцами-свидетелями могут быть стандартные образцы на растяжение, изготовленные из листов той же партии, которую обрабатывают. При обработке массивных поковок и штамповок образцами-свидетелями обычно являются специальные припуски, оставляемые на деталях. Образцы-свидетели испытывают в состаренном состоянии.

При несоответствии механических свойств требованиям технических условий детали подвергают повторной закалке и контролю. Общее количество термообработок не должно превышать трех.

Наиболее типичными дефектами, возникающими при термической обработке, являются пережог, неполная и неравномерная закалка, коробление, образование трещин при закалке.

Пережог и *высокотемпературное окисление* происходят из-за превышения заданной температуры закалки и нарушения состава печной атмосферы. Для устранения пережога необходимо проверять температуру в разных зонах печи, снижать скорости нагрева деталей, а также использовать режимы ступенчатого нагрева под закалку. Эти дефекты, лучше всего выявляющиеся при исследовании микроструктуры, возникают вместе или раздельно и характеризуются различными микроструктурными признаками.

Неполная и *неравномерная закалка*, вызываемая неравномерным нагревом, недостаточным временем выдержки или понижением температуры нагрева, выявляется при испытании механических свойств и может быть устранена повторной термообработкой.

Коробление появляется вследствие неравномерного и быстрого нагрева, неудовлетворительной укладки деталей в печи, действия остаточных напряжений. Для устранения дефекта применяют специальные приспособления, в которых нагревают и закаливают детали; эффективно также изменение закалочной среды и правка изделий.

Трещины при закалке возникают чаще всего из-за высоких скоростей нагрева и охлаждения. Устранить трещинообразование можно снижением скоростей нагрева или охлаждения, если это позволяет запас механических свойств. Наиболее радикальный способ – изменение конструкции деталей с целью перераспределения возникающих напряжений (увеличение радиусов закруглений, использование ребер жесткости и т.д.).

Другие виды контроля связаны с требованиями, предъявляемыми к качеству поверхности и размерам полуфабрикатов и изделий. Часто бывает

важна однородность цвета поверхности полуфабрикатов. Во избежание образования пятен от масла и технологических смазок детали перед термообработкой очищают.

3.7. Свойства алюминия

В 1808 г. английский ученый Дэви предположил, что в состав особой глины входит новый металл. Он и дал ему название «алюминий». В России в XIX в. алюминий называли «глинием». В 1825 г. датчанин Эрстед получил первые крупицы чистого алюминия.

В земной коре содержится 8,8 % алюминия. Атомный номер алюминия – 13. Температура плавления равна 660 ^{o}C, температура кипения составляет 2520 ^{o}C. Алюминий имеет ГЦК решетку. Металл не полиморфный. При комнатной температуре его плотность равна 2,7 г/см^3. Удельная теплопроводность при 20 ^{o}C равна 221,5 Вт/ (м·К). Удельное электросопротивление при 20 ^{o}C составляет 0,0262 мкОм·м. Модуль нормальной упругости равен 71 ГПа.

Алюминий высокой чистоты (прокатанный и отожженный) имеет низкую прочность ($\sigma_в$ = 60 МПа) и высокую пластичность (δ = 40 %).

Электропроводность алюминия чистотой 99,997 % составляет 65,5 % от электропроводности меди. Примеси и легирующие элементы в той или иной степени уменьшают электропроводность алюминия (рис. 3.15). Особенно сильно повышают электросопротивление алюминия марганец, ванадий, хром и титан, мало влияют никель, кремний, цинк, железо и медь.

В России первичный алюминий производят по ГОСТ11069-2001. Выпускают алюминий высокой и технической чистоты. Основные примеси в алюминии – это *железо* и *кремний*. *Железо* не растворяется в алюминии. При очень малых его содержаниях в структуре алюминия появляется эвтектика Al + Al_3Fe. Содержание Al_3Fe выделяется в виде игл, которые являются местами надреза в металле, поэтому железо снижает пластические свойства алюминия. Кроме того, железо уменьшает также и коррозионную стойкость алюминия. *Кремний* присутствует в сплавах алюминия в свободном состоянии. Растворяясь в алюминии, кремний немного упрочняет его, незначительно снижая пластические свойства. Алюминиевый сплав, содержащий 10–12 % кремния, остается достаточно пластичным.

Промышленный алюминий является тройным сплавом Al–Fe–Si, в котором образуются два тройных соединения α (Al–Fe–Si) и β (Al–Fe–Si).

Фазы α и β обладают высокой хрупкостью и снижают коррозионную стойкость алюминия и его пластичность.

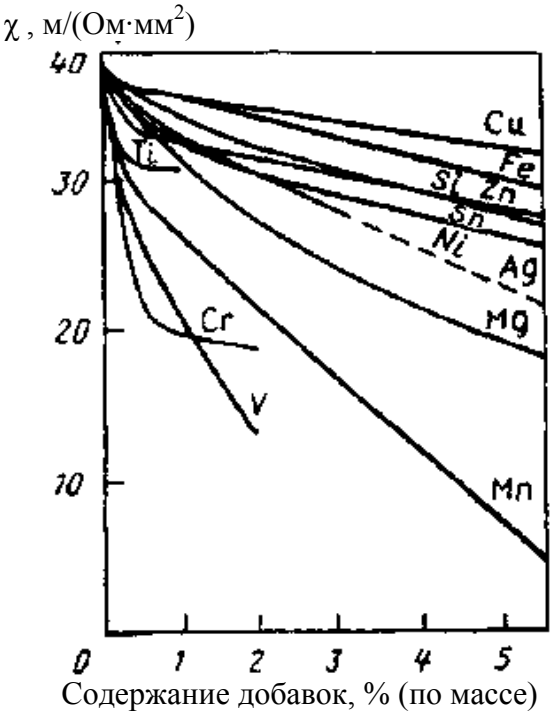


Рис. 3.15. Влияние примесей и легирующих элементов на электропроводность χ алюминия

Алюминий – парамагнитный металл, кроме того, он является химически активным металлом. Однако с поверхности он легко покрывается оксидной пленкой Al_2O_3, которая защищает его от дальнейшего взаимодействия с окружающей средой. Оксид алюминия имеет удельный объем, близкий к удельному объему алюминия, поэтому оксидная пленка плотная.

Благодаря защитному действию оксидной пленки, алюминий устойчив на воздухе даже в условиях чрезвычайно влажного и переменного климата. При обычных температурах алюминий не взаимодействует с водой, парами воды, CO, CO_2, при достаточно высоких температурах он реагирует с ними. Энергичное взаимодействие алюминия с парами воды начинается с 500 ^oC и резко ускоряется при его плавлении.

Растворимость водорода в алюминии увеличивается с повышением температуры. Алюминий устойчив в тех средах, которые не разрушают защитную оксидную пленку. Так, соли не действуют на алюминий. Сернистый газ, аммиак, сероводород, содержащиеся в атмосфере промышленных районов, мало влияют на стойкость алюминия на воздухе. Алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью в морской воде. Скорость коррозии алюминия резко возрастает в присутствии в воде примесей щелочей, солей ртути, меди, ионов хлора. Алюминий способен поглощать нейтроны.

3.8. Алюминиевые сплавы

Наиболее широко в качестве легирующих элементов применяют медь, магний, марганец, цинк, кремний, а в последнее время и литий, но пока в ограниченных масштабах. Кроме основных шести известно еще около двух десятков легирующих добавок. В промышленности используют около 55 марок алюминиевых сплавов.

Различают деформируемые и литейные алюминиевые сплавы (рис. 3.16). Из *деформируемых* алюминиевых сплавов получают полуфабрикаты и изделия методами обработки металлов давлением (прокаткой, прессованием, ковкой, штамповкой и т.д.).

Литейные сплавы предназначены для фасонного литья. Кроме этого, методами порошковой металлургии изготавливают спеченные алюминиевые порошки (САПы) и спеченные алюминиевые сплавы (САСы), а также гранулируемые алюминиевые сплавы. Заготовки, полученные методами порошковой металлургии, затем подвергают обработке давлением, поэтому порошковые алюминиевые сплавы следует рассматривать как разновидность деформируемых.

Деформируемые и литейные сплавы можно разделить на термически упрочняемые и термически не упрочняемые (рис. 3.16). В свою очередь термическое упрочнение может достигаться закалкой с последующим естественным и искусственным старением.

Все применяемые в промышленности сплавы можно также разбить по системам, в которых основные легирующие компоненты будут определять типичные для данной системы физические и химические свойства. Рассмотрим алюминиевые сплавы по следующей классификации: деформируемые, автоматные (для обработки резанием на автоматических станках), литейные, специальные.

Деформируемые сплавы

В промышленности используют термически не упрочняемые и упрочняемые термообработкой деформируемые алюминиевые сплавы.

Термически не упрочняемые деформируемые сплавы

***Сплавы системы* Al–Mn (АМц).** Эти сплавы достаточно широко применяют в промышленности, так как они обладают повышенной по сравнению с алюминием, прочностью, высокой пластичностью и технологичностью, высокой коррозионной стойко-

стью, хорошо свариваются. Из сплавов этой системы получают в основном листовую продукцию и в меньшей степени трубы.

Марганец образует с алюминием ряд соединений. Наиболее богатое алюминием соединение Al_6Mn образует с ним эвтектику, содержащую 1,95 % Mn, кристаллизующуюся при 658,5 °С (рис. 3.17). Для алюминиевой части диаграммы состояния A1–Mn характерны:

▪ очень небольшой температурный интервал кристаллизации первичного твердого раствора на основе алюминия (α-фазы), составляющий всего 0,5–1 °С.

▪ довольно высокая растворимость марганца в алюминии при эвтектической температуре, составляющая 1,4 % Mn, и резкое ее уменьшение в интервале 550–450 °С, охватывающем весь диапазон температур нагрева под закалку промышленных алюминиевых сплавов.

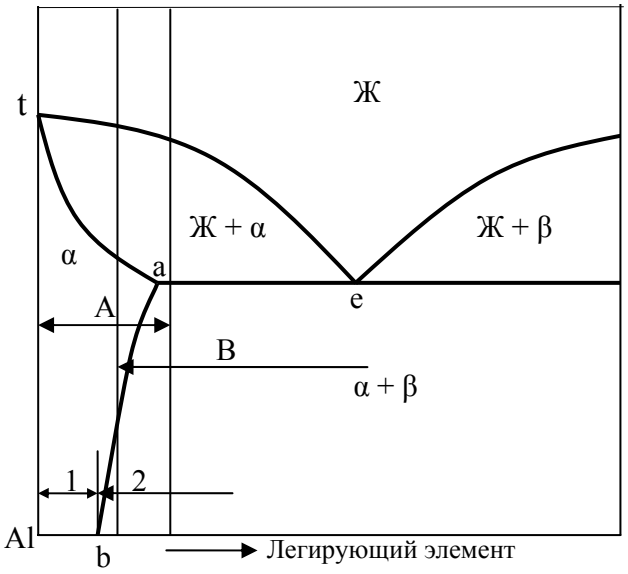


Рис. 3.16. Диаграмма состояния алюминий-легирующий элемент (схема): А – деформируемые сплавы; В – литейные сплавы; 1 – термически не упрочняемые сплавы; 2 – термически упрочняемые сплавы

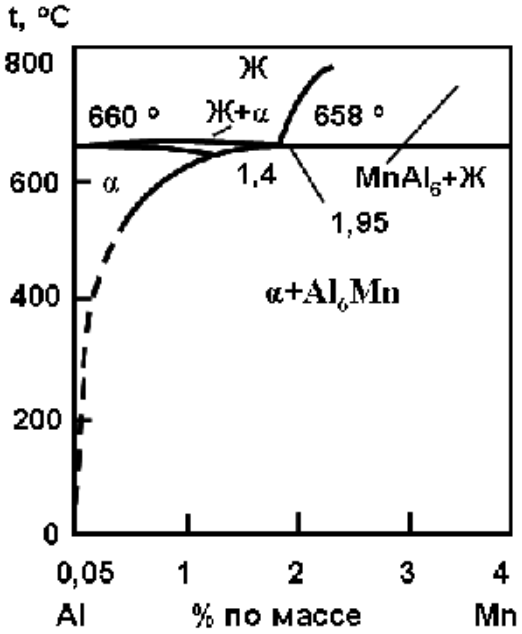


Рис. 3.17. Диаграмма состояния системы Al–Mn

Сплав АМц, несмотря на переменную растворимость марганца в алюминии, термообработкой не упрочняется. Нагревом до 640–650 °С и быстрым охлаждением в сплаве АМц можно получить пересыщенный твердый раствор марганца в алюминии, который распадается при последующих нагревах. Однако даже начальные стадии распада твердого раствора не сопровождаются заметным повышением прочности, что объясняется, по-видимому, относительно невысокой концентрацией марганца в твер-

дом растворе и недостаточной дисперсностью выделений фазы (Al_6Mn) или промежуточной фазы $A1_{12}Mn$.

Конечной термической обработкой сплава АМц обычно является рекристаллизационный отжиг. Очень высокая пластичность сплава дает возможность значительно упрочнить его холодной деформацией. Листы из сплава АМц выпускают в мягком и полунагартованном состояниях (АМцМ и АМцН2), редко – в нагартованном (Н) (табл. 3.9). Мягкие полуфабрикаты получают отжигом нагартованного материала. Марганец сильно повышает температуру рекристаллизации алюминия. При введении в алюминий 1,3 % Mn температуры начала и конца рекристаллизации составляют 400 и 450 ^oC соответственно по сравнению с 200 и 220 ^oC для технически чистого алюминия, поэтому сплав АМц отжигают при более высоких температурах (450–470 ^oC), чем алюминий.

Таблица 3.9

Типичные механические свойства листов из сплава АМц

Сплав	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	НВ
АМцМ	130	50	23	30
АМцН2	160	130	10	40

Малая скорость диффузии марганца в алюминии приводит к сильно выраженной внутридендритной ликвации. Нагрев под горячую прокатку из-за малой скорости диффузии марганца в алюминии также не приводит к выравниванию концентрации твердого раствора, и после горячей и холодной прокатки неоднородность по химическому составу сохраняется. В свою очередь, неоднородность по составу усиливает неравномерность поля внутренних напряжений по объему металла. В итоге рекристаллизация начинается в небольшом числе центров, из которых зерна успевают вырасти до больших размеров, прежде чем начнется рекристаллизация в остальных объемах.

Величину рекристаллизованного зерна можно уменьшить быстрым нагревом нагартованного материала до температуры, превышающей температуру рекристаллизации во всех микрообъемах, гомогенизацией слитка и рациональным легированием.

Легирование сплава АМц титаном приводит к измельчению рекристаллизованного зерна. Марганец взаимодействует с алюминием по эвтектической реакции, а титан – по перитектической, вследствие чего эти элементы ликвируют в разных направлениях: марганец обогащает периферию дендритных ветвей, а титан – их центр. В результате этого легирование твердого раствора по сечению дендрита выравнивается, что ведет к более равномерной деформации и рекристаллизации. Рекристаллизованные зерна

зарождаются сразу в большом числе центров и возникает мелкозернистая структура.

***Сплавы системы* А1–Mg (АМг).** На диаграмме состояния системы А1–Mg (рис. 3.18) видно, что наиболее близкое к алюминию соединение $\beta(Al_3Mg_2)$ образует с твердым раствором на основе алюминия эвтектику.

Химический состав сплавов системы А1–Mg дан в табл. 3.10.

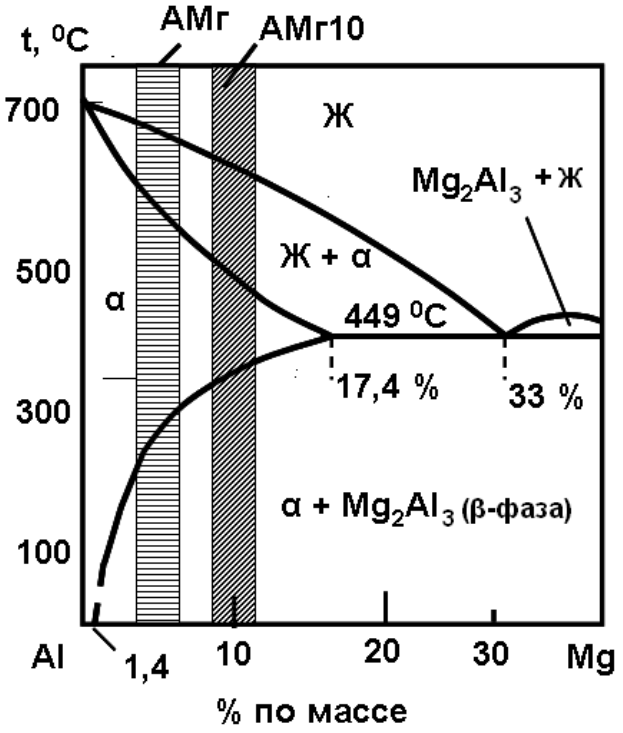


Рис. 3.18. Диаграмма состояния системы Al–Mg

Таблица 3.10

Средний химический состав промышленных сплавов системы Al–Mg*

Сплав	Содержание компонентов, %			
	Mg	Mn	Ti	Si
АМг1	1,1	–	–	–
АМг2	2,3	0,4	–	–
АМг3	3,5	0,45	–	0,65
АМг5	5,3	0,55	0,06	–
АМг6	6,3	0,65	0,06	–

*Основа – алюминий.

Магний существенно упрочняет алюминий. Каждый процент (по массе) магния повышает прочность алюминия примерно на 30 МПа. Относительное удлинение сохраняется достаточно высоким (до 11-12 % Mg). Сплавы, содержащие до 8 % Mg, термически не упрочняются. Лишь при

содержании более 8 % Mg сплавы системы A1–Mg упрочняются в результате термической обработки. Однако деформируемые сплавы с таким содержанием магния не находят применения. При повышенной концентрации магния (более 6 %) резко ухудшается коррозионная стойкость, сплавы становятся склонными к коррозии под напряжением. Причиной этого является образование по границам рекристаллизованных зерен ободков выделений β-фазы.

Чтобы улучшить свойства, сплавы системы A1–Mg дополнительно легируют марганцем, хромом, титаном и ванадием. Марганец и хром упрочняют сплавы этой системы; 0,3–0,5 % Mn или 0,1–0,2 % Cr увеличивают временное сопротивление на 20–25 МПа.

Основное назначение малых добавок титана – улучшить свариваемость сплавов. Титан, обусловливая резкое измельчение зерна в наплавленном металле, уменьшает склонность сплавов к образованию трещин при сварке и улучшает механические свойства сварных соединений.

Большое влияние на свойства сплавов системы A1–Mg оказывают ничтожно малые количества натрия (тысячные доли процента). При кристаллизации натрий оттесняется растущими ветвями дендритов алюминия в междендритные пространства, которые сильно обогащаются натрием. На границах дендритов возникают прослойки из чистого натрия с температурой плавления 96 ^{o}C. Поэтому сплавы типа АМг, загрязненные натрием, оказываются склонными к горячеломкости.

Натрий можно нейтрализовать кремнием, который образует тройное соединение с достаточно высокой точкой нонвариантного равновесия с сопутствующими фазами. Однако в сплавах с большим содержанием магния нет свободного кремния. Поэтому сплавы системы A1–Mg наиболее чувствительны к примеси натрия. При изготовлении полуфабрикатов ответственного назначения, например, листов из сплава АМг6, содержание Na в сплаве необходимо ограничивать.

Отрицательно влияют на свойства сплавов АМг также железо и медь. Медь несколько повышает прочностные свойства сплавов, но снижает коррозионную стойкость и свариваемость, поэтому содержание меди в сплавах типа АМг не должно превышать 0,05–0,1%.

Ценность сплавов системы A1–Mg определяется сочетанием удовлетворительной прочности, высокой пластичности (табл. 3.11), очень хорошей коррозионной стойкости и свариваемости. Все эти качества обусловили широкое применение алюминиево-магниевых сплавов для сварных конструкций. Особенно велико значение сплава АМг6 – наиболее прочного из числа термически не упрочняемых сплавов.

Недостаток сплавов системы A1–Mg – относительно низкий предел текучести. Чтобы повысить его, сплавы АМг5, особенно АМг6, все чаще подвергают холодной деформации на 20–30 %.

Таблица 3.11

Типичные механические свойства сплавов системы Al–Mg

Сплав	Обработка	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	НВ	σ_{-1}, МПа
АМг2М	Отжиг	200	100	23	45	110
АМг2Н2	Неполный отжиг	250	200	10	60	135
АМг3М	Отжиг	220	110	20	50	–
АМг5М	То же	300	150	20	65	–
АМг6М	-«-	350	170	20	70	130
АМг6Н	Нагартовка на 20 %	390	300	10	–	–
АМг6НПП*	Нагартовка на 30 %	430	350	8	–	–

*Нагартованный повышенной прочности (ПП).

В последние годы к сплавам системы A1–Mg добавляют малые добавки скандия (Sc), что способствует резкому увеличению прочности. В производство внедрен сплав 01570, листы которого после отжига имеют следующие механические свойства: $\sigma_в$, = 400–420 МПа; $\sigma_{0,2}$ = 300–320 МПа; δ = 14–18 %.

Деформируемые сплавы, упрочняемые термообработкой

Дуралюмины. В 1906 г. немецкий исследователь А. Вильм предложил способ упрочнения (закалку и старение) алюминиевого сплава с медью и магнием (4,0 % Cu; 0,5 % Mg 0,5 % Mn), который позднее получил название дуралюмина. В табл. 3.12 приведен состав дуралюминов.

Таблица 3.12

Средний состав промышленных дуралюминов*

Сплав	Содержание компонентов, %				
	Cu	Mg	Mn	Ti	Zr
Д1	4,3	0,6	0,6	–	–
Д16, Д16ч	4,3	1,5	0,6	–	–
Д19	4,0	2,0	0,75	–	–
ВАД1	4,1	2,5	0,60	0,06	0,15
ВД17	3,0	2,2	0,55	–	–
Д18	2,6	0,35	–	–	–
В65	4,2	0,25	0,4	–	–

*Основа – алюминий.

Все дуралюмины (сплавы на основе системы A1–Cu–Mg с добавками марганца), применяющиеся в настоящее время в промышленности, можно разделить на четыре подгруппы:

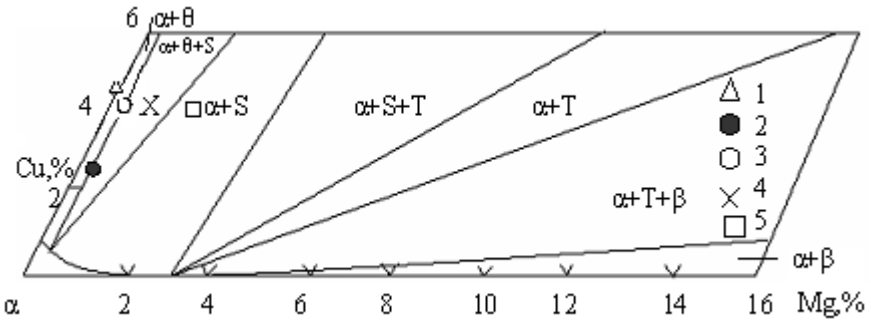
▪ классический дуралюмин (Д1);

▪ дуралюмин повышенной прочности (Д16), отличающийся от Д1 более высоким содержанием магния;

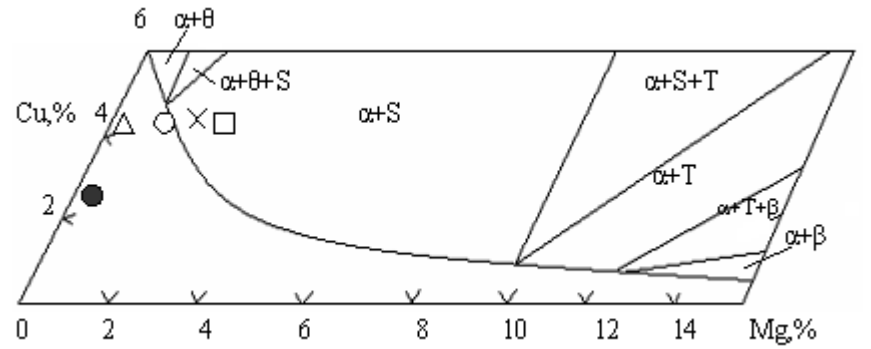
▪ дуралюмины повышенной жаропрочности (Д19, ВАД1 и ВД17), главным отличием которых от Д1 является увеличенное отношение Mg/Cu;

▪ дуралюмины повышенной пластичности (Д18, В65), которые отличаются от Д1 пониженным содержанием всех или некоторых компонентов.

Алюминиевый угол системы Al–Cu–Mg дан на рис. 3.19.



а



б

Рис. 3.19. Алюминиевый угол системы Al–Cu–Mg: *а* – изотермическое сечение при 200 °С; *б* – политермическая кривая максимальной растворимости Cu и Mg в Al; 1 – В65; 2 – Д18; 3 – Д1; 4 – Д16, Д16ч; 5 – Д19

Дуралюмины содержат неизбежные примеси железа и кремния.

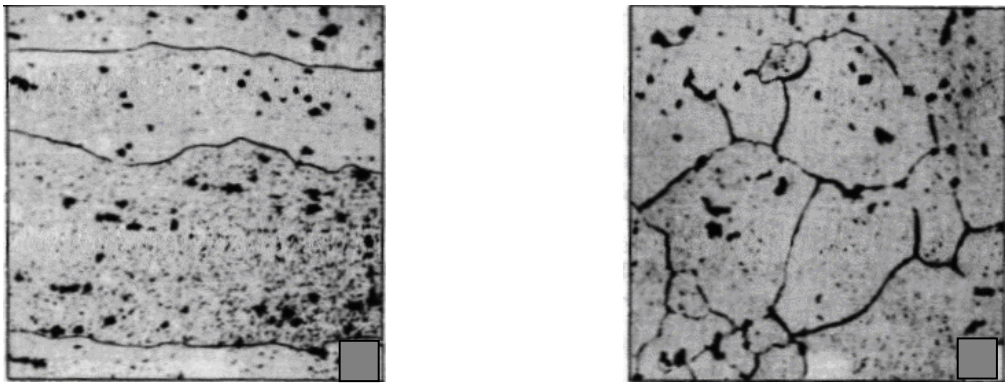
Для получения лучших механических свойств соотношение примесей железа и кремния в дуралюминах, близкое 1:1, более предпочтительно, чем значительное превышение одной примеси над другой, особенно железа над кремнием.

На практике очень часто соотношение примесей железа и кремния в дуралюминах регулируют с целью улучшения их литейных свойств. Так, в сплаве Д1, в котором допускается наиболее высокое содержание примесей железа и кремния (до 0,7 % каждой), обычно поддерживают некоторое превышение кремния над железом (0,5–0,6 % Si; 0,3–0,4 % Fe).

Изделия из дуралюмина обычно подвергают закалке и в большинстве случаев естественному старению. Отличительная особенность термической обработки дуралюминов – необходимость жесткого соблюдения рекомендованной температуры нагрева под закалку.

Допустимые колебания температуры нагрева под закалку, особенно высокопрочных дуралюминов (Д16, Д19, ВАД1), очень невелики: для Д1 – 495–510 ^{o}C; для Д19 – 495–505 ^{o}C; для Д16 – 492–500 ^{o}C. Это связано с тем, что температуру нагрева под закалку для максимального растворения упрочняющих фаз выбирают очень близкой к температуре плавления эвтектик, но ниже ее.

Нагрев под закалку до температуры выше допустимых пределов может привести к оплавлению легкоплавких структурных составляющих (эвтектик) по границам зерен, что сопровождается окислением металла и образованием при последующей кристаллизации жидкой фазы усадочной пористости. Даже начальные стадии пережога вызывают снижение усталостной прочности, коррозионной стойкости и пластичности материала, а затем (при большой степени пережога) и прочности. Структура дуралюмина после нормальной закалки и при пережоге показана на рис. 3.20. Для обнаружения пережога, который является неисправимым браком, после закалки изделий из дуралюмина обычно контролируют их микроструктуру.



а *б*

Рис. 3.20. Микроструктура закаленного дуралюмина, х 250:
а – нормальная закалка; *б* – пережог

При закалке дуралюминов важно обеспечить высокую скорость охлаждения. Даже незначительный распад твердого раствора с выделением промежуточных интерметаллидных фаз по границам зерен, влияет на ме-

ханические свойства и обусловливает повышенную склонность изделий к межкристаллитной коррозии. Во избежание этого дуралюмины при закалке следует охлаждать в холодной воде при минимальном времени переноса нагретых изделий из печи в воду.

Все дуралюмины, за исключением низколегированного Д18, интенсивно упрочняются (после закалки) при естественном старении. Время достижения максимальных прочностных характеристик зависит от соотношения Mg/Cu; чем больше это отношение, тем медленнее идет старение. Так, для сплавов Д1 и Д16 максимальная прочность достигается через 4 сут, для сплава Д19 – через 5 сут, а для сплава ВАД 1 – через 10 сут.

Из всех дуралюминов наибольшее распространение получили сплавы Д1 и Д16, которые широко используются в авиационной промышленности. Из этих сплавов изготовляют листы, профили, трубы, проволоку, штамповки и поковки. Дуралюмины повышенной пластичности Д18 и В65 имеют узкое назначение – из них изготавливают заклепки, применяющиеся в самолетостроении. Из сплавов ВД17, Д19 и ВАД1 можно получать различные деформированные полуфабрикаты, предназначенные для работы при повышенных температурах, однако их пока широко не применяют.

Сплав Д16 при комнатной температуре имеет более высокую прочность по сравнению другими дуралюминами (табл. 3.13). Дополнительно повысить прочность сплава Д16 можно, применяя искусственное старение или нагартовку, либо их сочетание (табл. 3.14).

Таблица 3.13

Типичные механические свойства Д1 и Д16 после закалки и естественного старения

Сплав	Полуфабрикаты	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	σ^*_{-1}, МПа
Д1	Листы	400	240	20	–
	Прессованные прутки и профили	480	320	14	125
Д16	Листы, плиты	440	330	18	–
	Прессованные прутки и профили	530	400	11	140
Д19	Листы	425	310	18	–

$^*\sigma_{-1}$ – предел выносливости при знакопеременном изгибе, определенный на базе $5 \cdot 10^8$ циклов.

Таблица 3.14

Влияние режима обработки на механические свойства листов из сплава Д16

Состояние	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
Закалка + естественное старение (Д16Т)	435	320	19
Закалка + искусственное старение (Д16Т1)	440	400	6
Закалка + естественное старение + нагартовка 5–7 % (Д16ТН)	450	350	13
Закалка + нагартовка 5–7 % + искусственное старение (Д16Т1Н)	490	450	5,5

Все дуралюмины отличаются пониженной коррозионной стойкостью и нуждаются в специальных средствах защиты от коррозии. Наибольшее распространение в промышленности получили два способа: плакировка (покрытие) дуралюмина техническим алюминием (А7, А8) и электрохимическое оксидирование, которое обычно называют анодированием.

Первый способ применим только для листов. Слитки дуралюмина с отфрезерованной поверхностью перед горячей прокаткой покрывают с обеих сторон планшетами из алюминия и в таком виде прокатывают. В результате получается лист, покрытый с обеих сторон тонким (обычно около 4 % от толщины листа) слоем алюминия. Плакировка защищает дуралюмин от коррозии не только механически, но и электрохимически. Алюминий более электроотрицателен, чем дуралюмин, поэтому даже если покрытие имеет какие-то несплошности (риски, царапины и т.п.), то дуралюмин в местах этих несплошностей не корродирует, поскольку он в паре *алюминий-дуралюмин* является катодом, и вся коррозия локализируется в поверхностном алюминиевом слое.

Недостаток плакированных листов (по сравнению с неплакированными) – пониженная усталостная прочность.

Анодированию (как правило, в серной кислоте) подвергают любые полуфабрикаты. В результате анодирования на поверхности изделий образуется более плотная и более толстая, чем в естественных условиях, оксидная пленка ($A1_2O_3$), защищающая дуралюмин от коррозии.

***Сплавы на основе системы* Al–Mg–Si.** Эти сплавы называют авиалем (авиационный алюминий). Первый термически упрочняемый сплав системы A1–Mg–Si был получен в 1923 г. Джефрисом и Арчером. В России изучение природы упрочнения этих сплавов при термообработке, разработка новых композиций и внедрение их в промышленность связаны с именем С.М. Воронова.

Деформируемые сплавы системы A1–Mg–Si легированы в меньшей степени, чем дуралюмины; суммарное содержание легирующих компонентов в этих сплавах обычно колеблется в пределах от 1 до 2 %. Промышленные сплавы системы A1–Mg–Si (табл. 3.15) менее прочны, чем дуралюмины, но более пластичны и обладают лучшей коррозионной стойкостью.

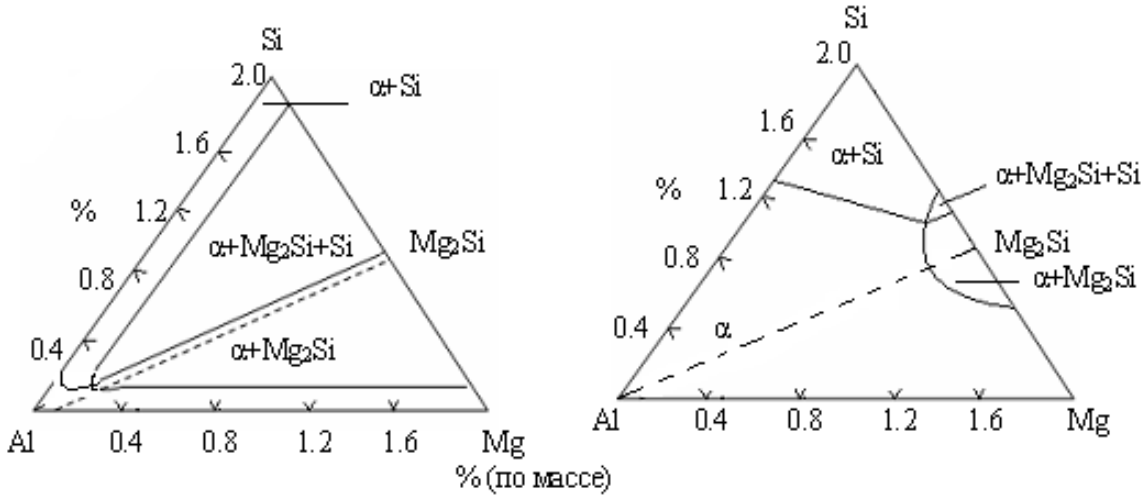
Таблица 3.15

Средний состав промышленных сплавов системы Al–Mg–Si*

Сплав	Содержание компонентов, %				
	Mg	Si	Cu	Mn	Cr
АВ	0,7	0,9	0,4	0,25	–
АД31	0,7	0,5	–	–	–
АД33	1,0	0,6	0,3	–	0,25
АД35	1,1	1,0	–	0,7	–

*Основа – алюминий.

Анализ диаграммы A1–Mg–Si (рис. 3.21) показывает, что магний и кремний имеют переменную растворимость в твердом алюминии.



а *б*

Рис. 3.21. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Al–Mg–Si: *а* – при 200 °С; *б* – 550 °С (А.А. Бочвар и др.)

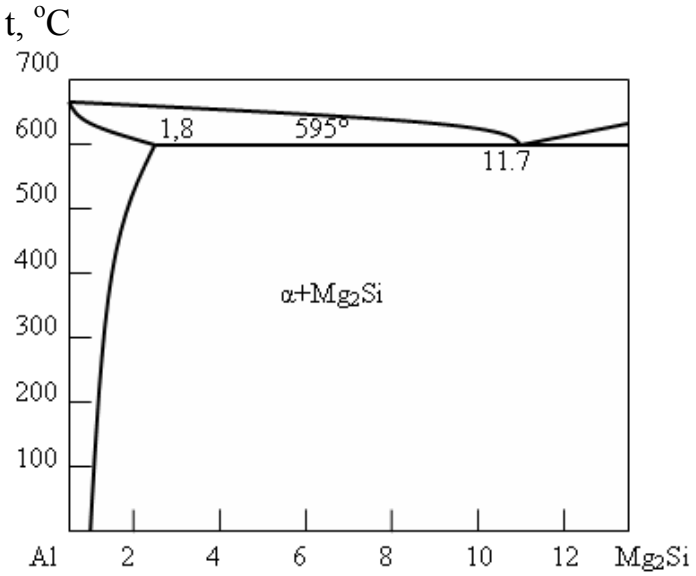


Рис. 3.22. Квазибинарный разрез Al–Mg_2Si в системе Al–Mg–Si

В системе A1–Mg–Si имеется квазибинарный политермический разрез (рис. 3.22). Фигуративные точки промышленных сплавов находятся вблизи от этого разреза, упрочняющей фазой во всех сплавах является Mg_2Si. Для всех промышленных сплавов характерен некоторый избыток кремния, однако для сплавов АД31 и АД33 он очень невелик и даже в равновесных условиях кремний, не связанный в фазу Mg_2Si, находится в твердом растворе. Поэтому сплавы АД31 и АД33 можно рассматривать как

сплавы квазибинарного разреза. В сплавах АВ и АД35 избыток кремния довольно значительный. При необходимости получить максимальную прочность выбирают сплав состава АВ.

Сплав АВ (так же, как и АД35), обладая максимальной среди сплавов Al–Mg–Si прочностью, подвержен межкристаллитной коррозии, которая связана с выделением избыточного кремния по границам зерен при искусственном старении.

Марганец и хром в сплавах системы Al–Mg–Si играют ту же роль, что и в других сплавах (Al–Mg, дуралюмин). Они находятся в сплавах в виде довольно дисперсных интерметаллидных фаз, являющихся продуктами распада пересыщенного твердого раствора этих компонентов в алюминии, который образуется при кристаллизации. Эти фазы повышают температуру рекристаллизации, затрудняют рост зерен при вторичной рекристаллизации, способствуют сохранению нерекристаллизованной структуры в прессованных изделиях после термообработки, т.е. обусловливают при определенных условиях прессования и термообработки пресс-эффект в сплавах АВ, АД33, АД35. У сплава АД31, в котором нет ни марганца, ни хрома, пресс-эффект отсутствует.

Критическая скорость охлаждения (при закалке) у сплавов Al–Mg–Si меньше, чем у дуралюминов, и тем меньше, чем менее легирован сплав. Наименьшая критическая скорость охлаждения наблюдается у сплава АД31, так как он, во-первых, наименее легирован магнием и кремнием, во-вторых, не содержит добавок переходных металлов, которые уменьшают устойчивость твердого раствора основных компонентов в алюминии.

Прессованные профили из сплава АД31 закаливаются при охлаждении на воздухе. Это позволяет значительно упростить технологию их производства. Если гомогенизированный слиток нагревать перед прессованием до 490–500 ^{o}C, то выходящий из матрицы пресса профиль будет иметь температуру 510–530 ^{o}C, охлаждение его на воздухе после прессования вполне заменяет закалку, т.е. специальная закалка не требуется.

Закаленные сплавы системы Al–Mg–Si упрочняются при естественном и искусственном старении. Естественное старение протекает несколько медленнее, чем в дуралюминах, прирост прочности продолжается в течение двух недель после закалки. Чаще применяют искусственное старение.

Механические свойства сплавов системы Al–Mg–Si приведены в табл. 3.16. Сочетание достаточной прочности с высокой технологичностью и хорошей коррозионной стойкостью, удовлетворительная свариваемость, хорошее качество поверхности после анодирования определяют широкое применение сплавов системы Al–Mg–Si, особенно АД31, в различных отраслях народного хозяйства (строительстве, транспортном машиностроении и т.д.). Сплав АД31, в частности, широко используют в строительных конструкциях.

Таблица 3.16

Типичные механические свойства промышленных сплавов системы Al–Mg–Si

Сплав	Полуфабрикат	Естественное старение			Искусственное старение (165 °С, 12–15 ч)			
		$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	σ_{-1}, МПа
АВ	Листы	240	160	20	330	250	14	100
	Прессованные профили	260	200	15	380	300	12	120
АД31	Прессованные профили	170	90	22	240	190	12	90
АД33	-«-	250	180	14	340	280	11	110
АД35	-«-	270	200	12	360	290	11	110

Сплавы на основе системы **A1–Mg–Si–Cu.** В качестве специальных сплавов, предназначенных для изготовления поковок и штамповок, широко распространены сплавы на основе A1–Mg–Si–Cu. В нашей стране используют два таких сплава: АК6 и АК8. Сплав АК6 – оригинальный отечественный сплав, разработанный С.М. Вороновым.

Сплавы системы A1–Mg–Si–Cu по своей природе имеют нечто общее с дуралюминами (A1–Cu–Mg) и с авиалями (A1–Mg–Si) и занимают промежуточное положение между ними (табл. 3.17). Главное, чем отличаются сплавы АВ, АК6 и АК8 – это содержание меди. Сплавы АК6 и АК8 можно рассматривать как авиали с повышенным содержанием меди. В то же время сплав АК8 очень близок по составу к дуралюмину Д1 и отличается от него только тем, что содержит кремний в качестве специального компонента. Таким образом, сплав АК8 можно рассматривать как дуралюмин с добавкой кремния, поэтому его иногда называют супердуралюмином. Однако по своей природе сплавы АК6 и АК8 ближе к сплавам системы A1–Mg–Si.

Таблица 3.17

Средний состав промышленных сплавов системы Al–Mg–Si–Cu в сравнении со сплавами АВ и Д1

Сплав	Содержание компонентов, %				Сплав	Содержание компонентов, %			
	Mg	Si	Cu	Mn		Mg	Si	Cu	Mn
АВ	0,7	0,9	0,4	0,25	АК8	0,6	0,9	4,3	0,7
АК6	0,65	0,9	2,2	0,6	Д1	0,6	Примесь	4,3	0,6

Марганец и примесь железа влияют на свойства сплавов АК6 и АК8 так же, как на свойства дуралюмина.

Типичные механические свойства поковок из сплавов АК6 и АК8 приводятся в табл. 3.18.

Таблица 3.18

Типичные механические свойства поковок из сплавов АК6 и АК8 после закалки и искусственного старения

Сплав	Направление вырезки образцов	$\sigma_в$,МПа	$\sigma_{0,2}$,МПа	δ, %	σ_{-1},МПа
АК6	Долевое	400	290	12	125
	Поперечное	370	280	10	–
	Высотное	360	250	8	–
АК8	Долевое	480	380	9	130
	Поперечное	410	300	7	–
	Высотное	380	280	4	–

Для сплава АК6 характерно сочетание достаточно высокой прочности и очень хорошей пластичности в нагретом и холодном состояниях. Поковки и штамповки сложной конфигурации из этого сплава широко применяют в авиационной и других отраслях промышленности.

Сплав АК8 относится к числу наиболее прочных алюминиевых сплавов и применяется для ответственных силовых штамповок. Он значительно менее технологичен, чем АК6, поэтому менее распространен. Недостатки поковок и штамповок из сплава АК8 – большая неравномерность структуры и свойств по объему и, в частности, анизотропия механических свойств в зависимости от направления испытания при очень низкой пластичности в высотном направлении. Сплав АК8 существенно уступает сплаву АК6 по вязкости разрушения, но обладает хорошей свариваемостью. Оба сплава (АК6 и АК8) характеризуются низкой коррозионной стойкостью, и изделия из них нуждаются в тщательной защите от коррозии.

Сплавы на основе системы* Al–Cu–Mg *с добавками железа и никеля. Сплавы этой группы близки к дуралюминам. Основные легирующие компоненты, обусловливающие возможность упрочнения термообработкой, в них, как и в дуралюминах, – медь и магний. Кроме меди и магния, сплавы содержат специальные добавки практически нерастворимых в твердом алюминии железа и никеля. Железо и никель при нормальной температуре не улучшают механических свойств. Они даже несколько снижают пластичность при незначительном увеличении прочности, но при повышенных температурах гетерогенность структуры, обусловленная железом и никелем, улучшает механические свойства. Сплавы системы A1–Cu–Mg с добавками железа и никеля предназначены для работы при повышенных температурах.

Наиболее типичный представитель этой группы – сплав АК4-1. Аналогичные сплавы используют в Англии, Франции и других странах. Среднее содержание легирующих элементов в сплаве АК4-1 следующее, %: 2,2 Cu; 1,6 Mg; 1,1 Fe; 1,1 Ni.

Сплав АК4-1 подвергают закалке с (530 ±5) °С в холодной или горячей воде (для уменьшения внутренних напряжений) и старению при 190–200 °С в течение 12–24 ч. После термической обработки полуфабрикаты из сплава АК4-1 имеют, как правило, рекристаллизованную структуру. Железо и никель повышают температуру рекристаллизации деформированных, особенно горячепрессованных, изделий, но в меньшей степени, чем марганец, хром, цирконий, поэтому пресс-эффект для сплава АК4-1 практического значения не имеет. В прессованных изделиях в производстве стремятся получить мелкозернистую рекристаллизованную структуру.

Механические свойства сплава АК4-1 при комнатной и повышенной температурах приводятся в табл. 3.19.

Таблица 3.19

Типичные механические свойства прессованных профилей из сплава АК4-1 после закалки и искусственного старения

t, °С	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	σ_{-1}, МПа
20	420	350	12	–
150	370	280	18	–
200	330	240	15	180
250	300	190	18	90
300	180	120	12	45

Высокая жаропрочность сплава АК4-1 (а также сплава АК4, отличающегося специальной добавкой кремния) в сочетании с высокой пластичностью при температурах горячей деформации обусловили основную область применения этих сплавов – для изготовления поковок и штамповок, работающих при температурах 250–200 °С. В частности, из сплавов АК4-1 и АК4 изготавливают штампованные поршни авиационных двигателей.

Очень длительные испытания на ползучесть при температуре 130 °С показали, что для сплава АК4-1 характерна постоянная скорость ползучести при испытании до 40000 ч, а при тех же условиях испытания ползучесть сплава Д16 резко ускоряется после выдержки 20000 ч (рис. 3.23).

Из сплава АК4-1 изготавливают поковки, штамповки, листы, плиты, прессованные полосы, профили, трубы.

При производстве листов из алюминиевых сплавов обычно стремятся получить как можно более мелкозернистую структуру. Для листов из сплава АК4-1, которые предназначены для длительной работы при 130–150 °С, оптимальна структура с зерном диаметром 30–50 мкм. Нагрев под закалку непосредственно после холодной деформации, т.е. нагартованных листов, приводит к образованию более мелкого зерна. Для получения регламентированной величины зерна (30–50 мкм) рекомендуется холоднокатаные листы сначала отжечь (при температуре 350–370 °С), затем закалить.

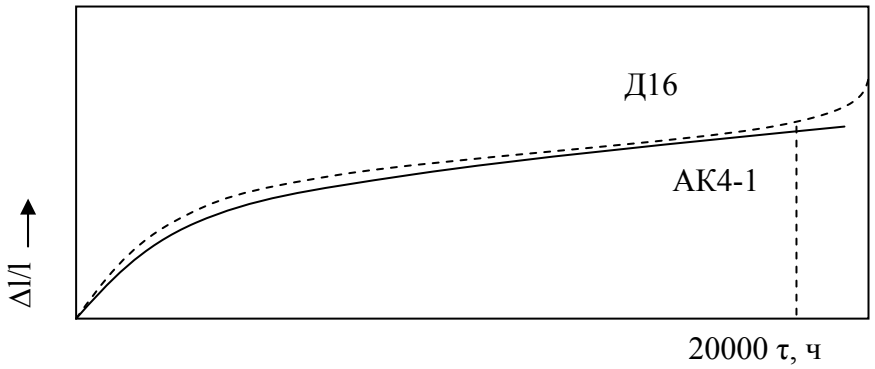


Рис. 3.23. Кривые ползучести сплавов АК4-1 и Д16 при одинаковом приложенном напряжении (схема)

Сплав АК4-1 характеризуется низкой коррозионной стойкостью, склонен к межкристаллитной коррозии. Полуфабрикаты из него требуют тщательного соблюдения всех мер защиты от коррозии. Листы обычно плакируют, все остальные полуфабрикаты анодируют.

По характеристикам вязкости разрушения сплав АК4-1 уступает сплаву Д16 и другим высокопрочным сплавам.

Сплавы на основе системы **A1–Cu–Mn.** Деформируемые алюминиевые сплавы с медью и добавками марганца (титана, циркония, ванадия) имеют высокие механические свойства при комнатной температуре, повышенных температурах (до +250 °С) и криогенных температурах (до –250 °С), технологичны в металлургическом производстве и отличаются хорошей свариваемостью.

Химический состав сплавов системы A1–Cu–Mn приведен в табл. 3.20, а механические свойства – в табл. 3.21.

Сплавы Д20 и 1201 относятся к числу жаропрочных алюминиевых сплавов. Однако если в дуралюминах Д19 и ВАД1 для обеспечения повышенной жаропрочности отношение содержания магния к содержанию меди увеличено по сравнению со сплавом Д16, то в сплаве Д20 магния нет, т.е. это отношение сведено до нуля. Это противоречивое на первый взгляд обстоятельство связано с тем, что сплав Д20 предназначен для работы при других, более высоких температурах (250–300 °С), чем сплавы Д19 и ВАД1.

Таблица 3.20

Средний химический состав сплавов системы Al–Cu–Mn

Сплав	Содержание компонентов, %				
	Cu	Mn	Ti	Zr	V
Д20	6,5	0,6	0,15	–	–
1201	6,3	0,3	0,06	0,17	0,1

Таблица 3.21

Типичные механические свойства прессованных профилей из сплавов Д20 и 1201 после закалки и искусственного старения при 180 °С, 12 ч

Сплав	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	σ_{-1}, МПа
Д20	420	300	11	130
1201	430	300	13	130

Жаропрочность дуралюминов при 130–200 °С определяется в основном устойчивостью при этих температурах твердого раствора меди и магния в алюминии, а при 250–300 °С жаропрочность сплавов (в том числе и Д20) зависит в основном от других факторов, главный из которых – содержание марганцевых и титановых (циркониевых, ванадиевых) интерметаллидов. При температуре 250 °С и выше распад пересыщенного твердого раствора в сплавах A1–Cu и A1–Cu–Mg происходит настолько быстро, что для обеспечения прочности при этих температурах уже не имеет существенного значения то, какая фаза выделяется из твердого раствора.

В структуре закаленного сплава Д20, кроме пересыщенного твердого раствора α и некоторого количества не растворенной при нагреве под закалку фазы θ, имеются также дисперсные выделения фазы $T(A1_{12}Mn_2Cu)$ и титановой фазы. Прочность сплава Д20 при 250–300 °С определяется в основном количеством, величиной и распределением частиц марганцевой и титановой фаз, а также скоростью их коагуляции при этих температурах. Соотношение количеств магния и меди в твердом растворе меньше влияет на прочность при 250–300 °С, причем присутствие магния приводит даже к снижению прочности.

При температурах до 250 °С сплавы Д20 и 1201 уступают по прочности сплаву Д16, но при температурах 250–300 °С их длительная прочность выше.

Сплавы Д20 и 1201 хорошо свариваются при контактной и аргонодуговой сварке. Временное сопротивление разрыву сварных соединений при 20 °С (без их термической обработки) составляет 0,5–0,7 от временно-

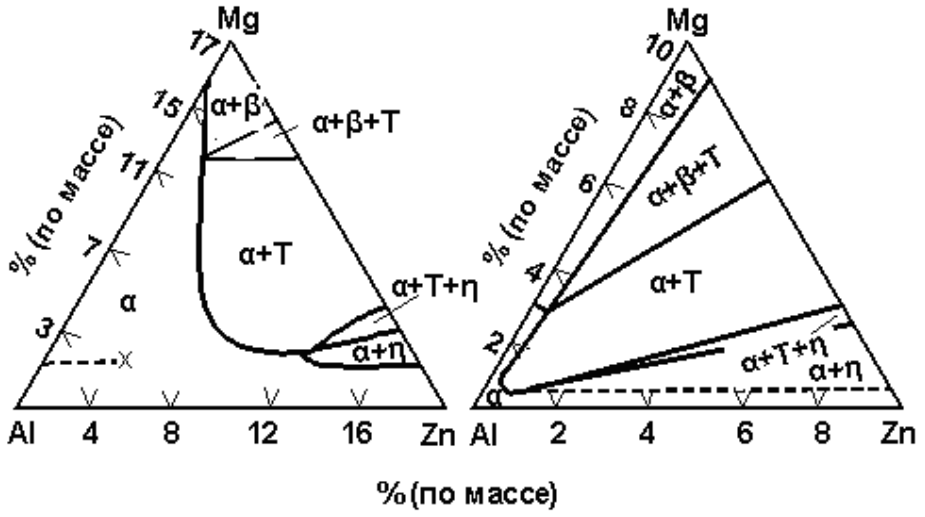
го сопротивления основного материала, а при 300 °С – до 0,9, поскольку литая структура сварного шва обеспечивает меньшее разупрочнение шва при нагреве, чем основного материала. Если сварное соединение подвергнуть дополнительно полной термообработке, то его прочность при 20 °С может быть повышена до 0,9 от прочности основного металла.

Коррозионная стойкость сплавов Д20 и 1201 невысокая. Для защиты от коррозии применяют те же средства, что и для дуралюминов (плакировка алюминием или сплавом, анодное оксидирование). Сварные соединения, отличающиеся особенно низкой коррозионной стойкостью, следует защищать от коррозии особенно тщательно. Из сплавов Д20 и 1201 изготовляют все виды деформированных полуфабрикатов: листы, плиты, профили, штамповки и поковки.

Сплавы 1201 и Д20 относятся к термически упрочняемым свариваемым сплавам, значительно превосходящим по прочности свариваемые сплавы, не упрочняемые термообработкой (АМг5, АМг6).

К числу недостатков сплава 1201 следует отнести сильное разупрочнение при сварке (коэффициент ослабления 0,5–0,7); пониженную пластичность сварных соединений и низкую общую коррозионную стойкость.

Сплавы на основе систем **A1–Zn–Mg** ***и*** **A1–Zn–Mg–Cu.** В 1924 г. Майснер и Зандер открыли эффект упрочнения сплавов системы A1–Zn–Mg при термической обработке. С тех пор и до настоящего времени эти сплавы привлекают особое внимание металловедов.



а *б*

Рис. 3.24. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Al–Zn–Mg при 400 °С(*а*) и 200 °С (*б*). X – сплав 1915. T – $Al_2Mg_3Zn_3$; η – $MgZn_2$; β – Al_3Mg_2; α – твердый раствор на основе алюминия

Перспективность системы A1–Zn–Mg для разработки промышленных сплавов объясняется тем, что из всех легирующих компонентов цинк

и магний отличаются самой высокой растворимостью в алюминии при повышенных температурах (цинк – 82,8 %, магний – 17,4 %), резко уменьшающейся при охлаждении (рис. 3.24).

Сплавы на основе системы **A1–Zn–Mg–Cu.** Сплавы системы A1–Zn–Mg дополнительно легируют медью для повышения стойкости к коррозии под напряжением.

Химический состав сплавов системы A1–Zn–Mg–Cu дан в табл. 3.22, а механические свойства приведены в табл. 3.23.

Таблица 3.22

Среднее содержание легирующих элементов и примесей в промышленных сплавах системы Al–Zn–Mg–Cu

Сплав	Содержание компонентов и примесей ,%							
	Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Zr	Fe	Si
В95	6,0	2,3	1,7	0,4	0,18	–	≤ 0,5	≤ 0,5
В95пч	5,75	2,3	1,7	0,4	0,18	–	≤ 0,25	≤ 0,1
В95оч	5,75	2,3	1,7	0,4	0,18	–	≤ 0,15	≤ 0,1
В96Ц	8,5	2,65	2,3	–	–	0,15	≤ 0,4	≤ 0,3
В96Ц-3	8,1	2,0	1,7	–	–	0,15	≤ 0,2	≤ 0,1
В93	6,9	1,9	1,0	–	–	–	0,2–0,4	≤ 0,2
В93пч	6,9	1,9	1,0	–	–	–	0,2–0,4	≤ 0,1
1933	6,9	1,9	1,0	–	–	0,12	≤ 0,15	≤ 0,1

Таблица 3.23

Типичные механические свойства сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu после закалки и старения на максимальную прочность

Сплав	Полуфабрикат	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	σ_{-1}, МПа	$a_{т.у}$, кДж/м^2	K_{1c}, МПа·м$^{1/2}$
В95	Плиты	540	470	10	150	25	26
В95пч	-«-	540	470	10	150	40	30
В95оч	-«-	540	470	11	150	45	35
В95	Прессованные профили	590	530	8	155	20	27
В95пч	-«-	580	530	8	–	45	32
В96Ц	Штамповки, трубы	650	620	7	–	20	20
В96Ц-3	Штамповки	640	600	8	–	22	24
В93	-«-	500	470	8	140	35	29
В93пч	-«-	500	470	8	–	45	32

Все сплавы системы A1–Zn–Mg–Cu подвергают закалке и искусственному старению. Закалку проводят с температуры 460–470 °С в холодной или подогретой (до 80–100 °С) воде. Нагрев воды весьма важен при за-

калке крупногабаритных профилей и штамповок во избежание их растрескивания или сильного коробления. Некоторое уменьшение скорости охлаждения при закалке в горячей воде, в отличие от дуралюминов, не снижает коррозионную стойкость сплавов Al–Zn–Mg–Cu. Наоборот, с уменьшением скорости охлаждения при закалке склонность к коррозии под напряжением сплавов Al–Zn–Mg–Cu уменьшается.

Сплавы В95, В96Ц, В93 упрочняются при естественном старении, причем скорость естественного старения значительно меньше, чем у дуралюминов, рост прочности не заканчивается через месяц после закалки. На практике естественное старение высокопрочных сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu не применяют ввиду того, что после естественного старения не удается получить столь высоких прочностных характеристик, как после искусственного, естественно состаренные сплавы более склонны к коррозии под напряжением, чем те же сплавы, подвергнутые искусственному старению. Второе обстоятельство является решающим.

Подверженность рассматриваемых сплавов коррозии под напряжением уменьшается по мере повышения температуры искусственного старения, поскольку при этом распад твердого раствора по объему зерен становится более равномерным.

При создании сплава В96Ц преследовали цель получить сплав с максимальной прочностью. Для этого в сплаве было повышено, по сравнению с В95, содержание всех основных легирующих компонентов – цинка, магния, меди (табл. 3.22). Сплав В96Ц – самый высоколегированный из всех деформируемых алюминиевых сплавов. По прочности при нормальной температуре он превосходит все алюминиевые сплавы, в том числе сплав В95 (табл. 3.23). Однако сплав В96Ц отличается пониженными, по сравнению с В95, пластичностью, коррозионной стойкостью и вязкостью разрушения, более чувствителен к надрезам и прочим концентраторам напряжения.

Сплав В93 предназначен для изготовления поковок и штамповок (преимущественно крупных). В связи с этим к основным требованиям, предъявляемым к сплаву, кроме высокой прочности, относят высокую пластичность в нагретом состоянии, минимальную анизотропию свойств готовых штамповок, хорошую прокаливаемость.

Поковки и штамповки из сплава В93 отличаются значительно лучшей прокаливаемостью и меньшей анизотропией свойств, чем поковки из сплава В95. Временное сопротивление разрыву в трех взаимно перпендикулярных направлениях колеблется в пределах 490–510 МПа, предел текучести – в пределах 470–490 МПа, относительное удлинение составляет не менее 2-3 % по высоте штамповки. По коррозионной стойкости сплав В93 не уступает сплаву В95.

Сплав 1933 является модификацией сплава В93: не отличаясь от В93 по содержанию основных компонентов, сплав 1933 содержит добавку 0,12 % Zr вместо Fe. Такое изменение состава обеспечивает более высокие прочность, вязкость разрушения и сопротивление усталости, но сплав 1933 имеет худшую прокаливаемость, чем В93: критическая скорость охлаждения при закалке у сплава 1933 составляет 20 ^{o}C/с, а у В93 – 3 ^{o}C/с.

Как видно из приведенных выше данных, на основе системы A1–Zn–Mg–Cu разработаны самые прочные деформируемые алюминиевые сплавы для листов (В95, В95пч, В95оч), профилей (В95, В95пч, В95оч, В96Ц), поковок и штамповок (В95, В93, В96Ц-3, В96Ц).

***Сплавы на основе системы* Al–Zn–Mg.** Интерес к тройным сплавам системы Al–Zn–Mg резко возрос в последние десятилетия в связи с потребностью промышленности в более прочных, чем A1–Mg, свариваемых сплавах. Относительно низколегированные сплавы системы Al–Zn–Mg с 5–7 % (Zn + Mg) имеют исключительно хорошую свариваемость. Пересыщенный твердый раствор в этих сплавах может быть получен при сравнительно малых скоростях охлаждения с высоких температур, например при охлаждении на воздухе. Таким образом, обычного охлаждения сварного соединения на воздухе (после сварки) достаточно для получения в шве и околошовной зоне пересыщенного твердого раствора, а следовательно, упрочнения в результате последующего старения (естественного или искусственного).

Свойственная тройным сплавам Al–Zn–Mg значительная склонность к образованию трещин при сварке резко уменьшается при введении в сплавы малых добавок модифицирующих компонентов (титана и циркония).

В результате работ по изучению механических свойств, коррозионной стойкости и свариваемости сплавов Al–Zn–Mg в зависимости от состава и режимов обработки в нашей стране и за рубежом (главным образом во Франции, США и ФРГ) было разработано большое число (больше 20) свариваемых термически упрочняемых сплавов на основе системы Al–Zn–Mg.

Многие из новых сплавов, несмотря на добавки переходных металлов (марганца, хрома, циркония) и специальный подбор режимов термообработки, показали недостаточную стойкость (главным образом сварных соединений) против коррозии под напряжением. Это относится, прежде всего, к сплавам, содержащим больше 6 % (Zn + Mg). В настоящее время достаточно широко внедрены лишь сплавы, в которых содержится меньше 6 % (Zn + Mg).

Алюминиевый сплав 1915 имеет следующий химический состав, %: 3,7 Zn; 1,5 Mg; 0,4 Mn; 0,4 Cr; 0,18 Zr. Механические свойства сплава приведены в табл. 3.24.

Таблица 3.24

Типичные механические свойства сплава 1915

Полуфабрикаты	Естественное старение				Искусственное старение			
	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	σ_{-1}, МПа	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	σ_{-1}, МПа
Прессованные профили и трубы	360	250	14	110	380	320	11	120
Листы	340	220	15	100	360	300	12	110

По прочности основного материала и сварных соединений сплав 1915 значительно превосходит АМг6 и выгодно отличается от других свариваемых термически упрочняемых сплавов меньшим разупрочнением сварного соединения по сравнению с основным материалом. Прочность сварных соединений из сплава 1915 (после естественного старения) составляет не менее 0,9 прочности основного металла.

Сплав 1915 показывает высокую технологичность при прессовании профилей и труб, скорость истечения металла достигает 25–30 м/мин, что в 10–15 раз превышает скорость истечения металла при прессовании сплавов АМг5 и АМг6. Применение сплава 1915 вместо АМг5 и АМг6 в сварных конструкциях не только улучшает их служебные характеристики, но и создает предпосылки для значительного увеличения производства прессованных полуфабрикатов на существующем оборудовании.

Благодаря невысокому суммарному содержанию цинка и магния в сплаве 1915 (как правило, меньше 5,5 %) и комбинации добавок марганца, хрома и циркония, сплав отличается высокой стойкостью против коррозии под напряжением.

Сплав 1915 нашел наибольшее применение для изготовления прессованных профилей и труб, при производстве которых максимально используются его высокие технологические свойства, в меньшей мере – для листов и других полуфабрикатов.

В последнее время был разработан высокопрочный свариваемый сплав 1970 с добавкой скандия. После закалки и искусственного старения сплав 1970 имеет следующие механические свойства: $\sigma_в$ = 480–510 МПа; $\sigma_{0,2}$ = 400–450 МПа; δ = 10–12 %; $\sigma_{\text{ñâ}}^{\text{ñâ}} / \sigma_{\text{â}}^{\text{î ñí}} \geq 0{,}8$ (без термообработки после сварки).

Алюминиевые сплавы, легированные литием. Взаимодействие лития с алюминием в двойных сплавах характеризуется высокой переменной растворимостью лития в твердом алюминии (рис. 3.25). По величине предельной растворимости в твердом алюминии (при эвтектической температуре) литий среди всех металлов стоит на четвертом месте (после цинка, серебра и магния). Как известно, переменная растворимость в твердом

алюминии легирующего элемента, особенно находящегося в сплаве в виде интерметаллидной фазы (A1Li в системе A1–Li), является необходимым условием для упрочнения сплава термообработкой. Действительно, прочность двойных сплавов A1–Li, содержащих 2 % Li и более, после закалки и искусственного старения повышается, однако эффект упрочнения небольшой, а пластичность снижается значительно. Кроме того, сплавы алюминия с литием, который относится к числу щелочных, очень химически активных металлов, интенсивно взаимодействующих с кислородом, водородом и другими элементами внешней среды, очень сложны в технологии (требуют специальных средств защиты при плавлении и литье). Поэтому двойные сплавы A1–Li не имеют практического применения.

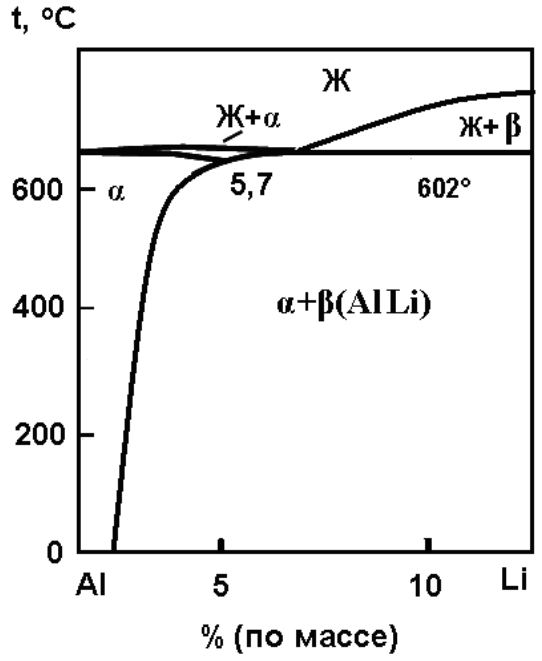


Рис. 3.25. Диаграмма состояния системы Al–Li

Первым сплавом, который нашел промышленное применение и используется в самолетостроении в течение нескольких десятилетий, стал сплав 1420, разработанный на основе системы A1–Mg–Li в нашей стране.

Сплав 1420 имеет следующий номинальный состав: 5,5 % Mg; 2,1 % Li; 0,12 % Zr, остальное A1. Фазовый состав сплава 1420 в равновесных условиях при 430 °C, как следует из диаграммы состояния A1–Mg–Li (рис. 3.26), $\alpha + S_1(A1_2MgLi)$. Сплав 1420 подвергают закалке с температуры 450 °C и последующему искусственному старению при 120 °C, 10–15 ч. Твердый раствор в сплаве 1420 очень устойчив и охлаждения на воздухе достаточно для фиксации полученного при нагреве под закалку твердого раствора при комнатной температуре. Охлаждение при закалке на воздухе обеспечивает более высокую коррозионную стойкость полуфабрикатов.

После термообработки по описанному выше режиму сплав 1420 приобретает прочность, близкую к прочности основного самолетного сплава дуралюмина Д16 при меньшей плотности и более высоком модуле упругости (табл. 3.25).

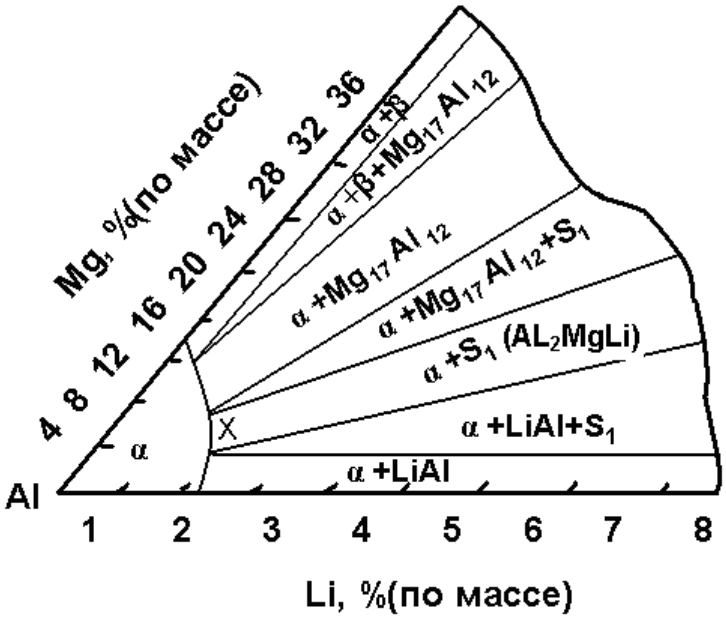


Рис. 3.26. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Al–Mg–Li при 430 °С. X – сплав 1420

Таблица 3.25

Типичные свойства сплавов 1420 и Д16 после закалки и искусственного старения

Сплав	Полуфабрикат	Плотность, г/см^3	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	σ_{-1}, МПа	E, МПа	K_{1c}, МПа·м$^{1/2}$
1420	Штамповки	2,48	440	275	12	–	75000	25
	Листы, плиты	То же	430	265	10	120	75000	25
Д16	То же	2,78	430	320	18	140	70000	37

Значительное повышение модуля упругости при легировании алюминиевых сплавов литием является результатом особой природы твердого раствора лития в алюминии; вероятно, помимо металлической межатомной связи в твердом растворе лития в алюминии действуют другие, более прочные связи типа ионной или ковалентной. Основанием для такого объяснения служат, во-первых, необычно низкие электро- и теплопроводность A1–Li-сплавов по сравнению с другими алюминиевыми сплавами (так, сплав 1420 после закалки имеет электропроводность 8-9 МСм/м по срав-

нению с 16 МСм/м для сплава Д16); во-вторых, образование в Al–Li-сплавах при низкотемпературном старении периодически чередующихся областей упорядоченного твердого раствора.

Сплав 1420 имеет высокую общую коррозионную стойкость (после закалки на воздухе), сваривается всеми видами сварки. Сочетание высокой прочности с малой плотностью (плотность сплава 1420 < 2,5 г/см^3), свойственное сплаву 1420, определяет большой интерес к нему авиационных конструкторов. Замена сплава Д16 на 1420 в тех или иных узлах самолетов позволяет получить экономию в массе конструкции до 10 %.

Сплав 1420, как и другие Al–Li-сплавы, недостаточно технологичен в металлургическом производстве.

***Сплавы систем* Al–Cu–Li и Al–Cu–Mg–Li.** В конце XX в. были разработаны сплавы нового поколения на основе систем Al–Cu–Li и Al–Cu–Mg–Li. Химический состав и свойства сплавов приведены в табл. 3.26, 3.27. Сплавы подвергают закалке с 530–540 °С в холодной воде и искусственному старению. Применяют также НТМО.

Таблица 3.26

Средний химический состав сплавов на основе систем Al–Cu–Li и Al–Cu–Mg–Li

Сплав	Компоненты, %					Примеси, %		
	Cu	Mg	Li	Zr	Малые добавки других компонентов	Fe	Si	Na
1450	3,0	–	2,05	0,11	Ce, Ti, Be	≤ 0,15	≤ 0,1	≤ 0,0008
1440	1,55	0,85	2,35	0,12	Ti, Be	≤ 0,15	≤ 0,1	-«-
1441	1,8	0,9	1,85	0,10	Mn, Ti	≤ 0,15	≤ 0,1	-«-

Таблица 3.27

Типичные свойства сплавов 1450,1440 и 1441 после закалки и искусственного старения

Сплав	Полуфабрикаты	Плотность, г/см^3	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	E, МПа	МЦУ*, килоциклы	K_{1c}, МПа·м$^{1/2}$
1450	Плиты	2,60	550	460	7	80000	200	29,0
1440	Плиты	2,56	480	400	5	81000	300	36,0
1441	Листы	2,58	460	400	7	79000	300	–

*МЦУ – сопротивление малоцикловой усталости на образцах с концентратором напряжений при σ_{max} =160 МПа (f = 3 Гц, K_t = 2,6).

Сплав 1450 – наиболее прочный. По ряду свойств он не уступает сплаву В95.

Сплавы 1440 и 1441 близки по свойствам к сплаву Д16, имея меньшую плотность.

Широкому внедрению новых сплавов системы A1–Li мешают технологические трудности при литье и холодной деформации.

Автоматные сплавы

За последние десятилетия за рубежом значительное применение находят сплавы, предназначенные для массового производства деталей путём обработки резанием на автоматических станках. Эти детали используются в приборах, различных изделиях ширпотреба и т.п., т.е. от них, как правило, не требуется высокой прочности, а главные требования – хорошая декоративная поверхность и низкая стоимость механической обработки. Эти сплавы созданы на основе систем Al–Cu и Al–Mg–Si, т.е. являются типичными термически упрочняемыми сплавами, структура и свойства которых рассмотрены выше.

Отличие автоматных сплавов от ранее рассмотренных заключается в том, что в эти сплавы специально вводят малые добавки висмута и свинца или висмута и олова. Все эти компоненты практически не растворимы в твёрдом алюминии и не образуют с алюминием химических соединений. При кристаллизации сплавов эти компоненты затвердевают в последнюю очередь в виде включений чистого металла (Bi, Pb, Sn) или соединения $BiPb_3$. Такая структура определяет хорошую обрабатываемость сплавов резанием. Включения легкоплавких металлов, резко отличающиеся по твёрдости и пластичности от матричного твёрдого раствора, попадая в сечение стружки при обработке резанием, обусловливают ломкость стружки. Последний фактор позволяет вести обработку резанием с большими скоростями и получать высокое качество поверхности обработанных изделий. Типичным автоматным сплавом является американский сплав 2011, который содержит 5-6 % Cu, 0,2–0,6 % Bi и 0,2–0,6 % Pb. В последнее время наблюдается тенденция частичной или полной замены токсичного свинца оловом. Так, сплав 2111 отличается от 2011 тем, что он вместо свинца содержит 0,1–0,5 % Sn.

В отечественной промышленности автоматные сплавы также начинают применяться.

Литейные алюминиевые сплавы

В качестве литейных наиболее широко распространены сплавы на основе систем A1–Si. Для фасонного литья применяют также сплавы на основе систем A1–Cu, A1–Mg, A1–Cu–Mg, A1–Zn–Mg, A1–Cu–Mg–Ni и

другие сложные сплавы, не отличающиеся в принципе от деформируемых, но часто с более высоким содержанием легирующих компонентов (меди и магния), тугоплавких добавок (титана и никеля) и примесей (железа). Однако эти сплавы значительно меньше распространены, чем A1–Si-сплавы (силумины), из-за их худших литейных свойств. В литейных сплавах допустимое содержание неизбежных примесей и, в частности железа, зависит от способа литья сплава. Как показано выше, железо образует в алюминиевых сплавах нерастворимые хрупкие интерметаллидные фазы. Величина частиц этих фаз и характер их распределения в отливке зависят от скорости охлаждения при кристаллизации. Чем выше скорость охлаждения, тем мельче эти частицы, тем более равномерно они распределены по объему отливки и тем меньше их отрицательное влияние на свойства (пластичность), поэтому при литье сплавов в металлический кокиль, а также при литье под давлением допускается более высокое содержание железа, чем при литье в земляную форму.

Сплавы на основе системы A1–Si (силумины)

Силумины подразделяют на двойные (или простые), легированные только кремнием, и специальные, в которых, помимо кремния, содержатся в небольшом количестве другие легирующие компоненты (Mg, Cu, Mn, Ni). Силумины относятся к числу эвтектических или доэвтектических сплавов (рис. 3.27).

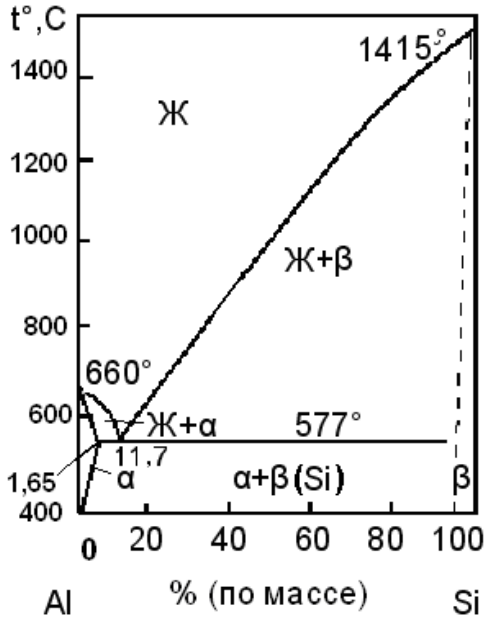


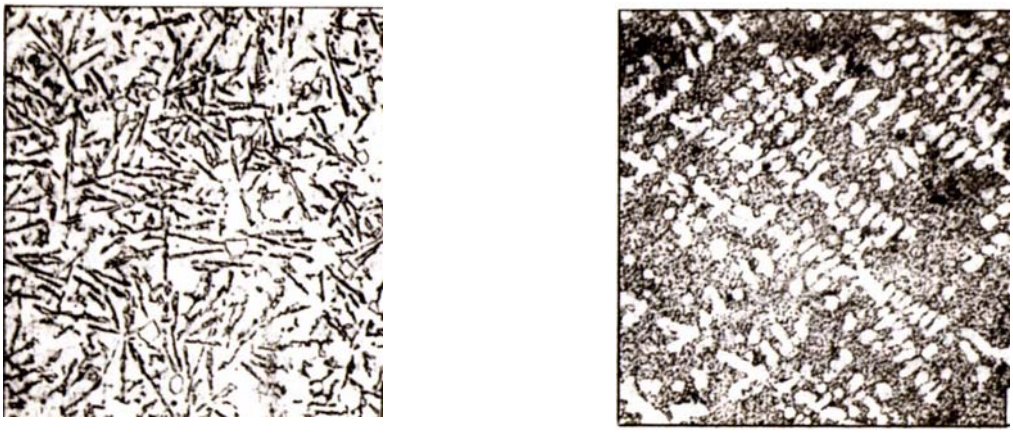
Рис. 3.27. Диаграмма состояния системы Al–Si

Кремний имеет переменную растворимость в алюминии, которая возрастает от < 0,1 % при комнатной температуре до 1,65 % при эвтектиче-

ской температуре (577 °С). Поэтому нагревом А1–Si сплавов до температуры, близкой к эвтектической, и быстрым охлаждением, можно получить пересыщенный твердый раствор кремния в алюминии, который при последующем старении распадается с выделением дисперсных частиц кремния. Однако упрочняющий эффект, связанный с такой обработкой, крайне мал и не имеет практического значения. Таким образом, двойные (простые) силумины относятся к числу термически не упрочняемых сплавов, обладающих невысокими прочностными характеристиками.

Единственный способ несколько повысить их прочность и пластичность – измельчение эвтектических кристаллов кремния, которое может быть достигнуто двумя путями: увеличением скорости охлаждения при кристаллизации и введением в сплавы малых добавок (сотые доли процента) щелочных металлов (натрия, лития, стронция).

На практике широко применяют модифицирование силуминов натрием. Введение 0,01 % Na в А1–Si-сплавы приводит к резкому измельчению кристаллов эвтектического кремния. На рис. 3.28 показано влияние натрия на структуру эвтектического силумина. Присутствие натрия в силуминах вызывает, кроме того, сдвиг эвтектической точки в сторону более высоких концентраций кремния, поэтому эвтектический до модифицирования сплав после модифицирования имеет структуру доэвтектического.



а *б*

Рис. 3.28. Структура эвтектического силумина, отлитого в земляную форму, х 320:
а – сплав не модифицирован; *б* – сплав модифицирован

В последние годы более широкое применение находит модифицирование силуминов добавками стронция, который оказывает примерно такое же влияние на структуру и свойства, как Na.

Химический состав силуминов представлен в табл. 3.28, а механические свойства отдельно отлитых образцов силуминов – в табл. 3.29.

Таблица 3.28

Средний химический состав силуминов

Сплав	Содержание компонентов, %						Примеси, % Fe, не более	
	Si	Mg	Cu	Mn	Ni	Другие	Литьё в землю	Литьё под давлением
АК12 (АЛ2)	11,5	–	–	–	–	–	0,7	1,5
АК9ч (АЛ4)	9,25	0,24	–	0,35	–	–	0,6	1,0
АК7ч (АЛ9)	7,0	0,3	–	–	–	–	То же	1,5
АК5М (АЛ5)	5,0	0,47	1,25	–	–	–	То же	То же
АК8л (АЛ34)	7,5	0,45	–	–	–	0,2 Ti; 0,27 Be	То же	То же
АК12М2МгН(АЛ25)	11,5	1,05	2,25	0,45	1,05	0,12 Ti	1,1	То же
АК21М2,5-Н2,5	21,0	0,35	2,6	0,3	2,5	0,2 Ti; 0,3 Cr	То же	То же

Таблица 3.29

Типичные механические свойства силуминов

Сплав	Способ литья и термообработка	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	σ_{-1}, МПа
АК12(АЛ2)	Литье в землю после модифицирования	180	80	7	42
АК9ч(АЛ4)	Литье в землю после модифицирования, закалка и искусственное старение	260	200	4	–
АК7ч(АЛ9)	Литье в землю, закалка и искусственное старение	200	110	6	40
АК5М(АЛ5)	Литье в землю, закалка и искусственное старение	220	180	1	–
АК8л(АЛ34)	То же	330	280	3	–
АК12М2МгН(АЛ25)	Литье в кокиль, старение без закалки	200	–	–	–
АК21-М2,5Н2,5	Литье в кокиль, отжиг	170	–	–	–

Из дополнительных легирующих компонентов в силуминах наибольшее значение имеют магний и медь, введение которых делает сплавы термически упрочняемыми. Магний образует фазу Mg_2Si, являющуюся, как было показано применительно к деформируемым сплавам, эффективным упрочнителем при термообработке. В присутствии больших количеств кремния растворимость фазы Mg_2Si в алюминии уменьшается, поэтому содержание магния в силуминах меньше, чем в деформируемых сплавах системы Al–Mg–Si, и тем меньше, чем выше содержание кремния.

Специальные силумины, содержащие магний и медь, подвергают закалке и последующему искусственному старению. Упрочнение специальных силуминов при термической обработке обеспечивает их значительно более высокую прочность и особенно предел текучести, при пониженной пластичности по сравнению с простым силумином.

Силумины отличаются малой плотностью, так как в их состав входит кремний – более легкий элемент, чем алюминий. Так, плотность эвтектического силумина АК12 (АЛ2) составляет 2,66 г/см^3. Сплавы системы A1–Si характеризуются высокой коррозионной стойкостью, причем добавки марганца и магния дополнительно повышают ее. Медь же резко снижает коррозионную стойкость. Так, у сплава АК5М (АЛ5), содержащего 1,0–1,5 % Cu, коррозионная стойкость ниже, чем у других силуминов.

Высокие литейные свойства силуминов определяют их хорошую свариваемость плавлением.

Важное преимущество сплава АК12 – малый интервал кристаллизации (близкий к нулю), поэтому в отливках не образуется усадочной пористости. Сплав рекомендуется для изготовления герметичных деталей. Однако образование концентрированных усадочных раковин (что характерно для сплавов с малым интервалом кристаллизации) вызывает трудности при отливке крупных и сложных по конфигурации деталей.

Более прочным силумином является сплав АК9ч (АЛ4), упрочняемый термообработкой. При некотором снижении содержания кремния в сплаве АК9ч (АЛ4) по сравнению с АК12 (АЛ2) достигается благоприятное сочетание литейных свойств: относительно малая усадочная пористость и значительно меньшая (чем у АК12) концентрированная усадочная раковина. Это позволяет применить сплав АК9ч для наиболее ответственных крупногабаритных деталей, например картеров двигателей внутреннего сгорания.

Сплав АК7ч (АЛ9), который не подвергают ни модифицированию перед литьем, ни искусственному старению (отливки только закаливают), довольно широко применяют благодаря сочетанию удовлетворительной прочности, высокой пластичности и хороших литейных свойств.

Высоколегированные заэвтектические силумины применяют для отливки поршней двигателей внутреннего сгорания.

Сплавы на основе системы A1–Cu

Для получения максимальной прочности отливки из всех сплавов подвергают закалке и последующему искусственному старению [упрочняющая фаза во всех случаях θ ($A1_2Cu$)].

Сплавы на основе системы A1–Cu закаливают с (545 ±3) ^oC (выдержка 5–9 ч) в горячей воде и подвергают старению при (175 ±5) ^oC в течение 3–5 ч. Поскольку температура нагрева под закалку очень высока, а в

сплаве могут быть неравновесные эвтектики, плавящиеся при более низкой температуре, нагрев проводят ступенчато (нагрев до 530 °С, выдержка, дальнейший нагрев). Искусственное старение для сплава АМ5 (АЛ 19) также применяют не всегда.

Химический состав и механические свойства сплавов системы А1–Cu приводятся в табл. 3.30, 3.31.

Таблица 3.30

Состав высокопрочных и жаропрочных литейных сплавов на основе системы Al–Cu

Сплав	Компоненты, %						Примеси, %	
	Cu	Mn	Ti	Zr	Cd	Другие	Fe	Si
АЛ7	4,0–5,0	–	–	–	–	–	≤ 1,0	≤ 1,2
АМ5	4,5–5,3	0,6–1,0	0,15–0,35	–	–	–	≤ 0,2	≤ 0,3
АМ4,5Кд	4,5–5,1	0,35–0,8	0,15–0,35	–	0,07–0,25	–	≤ 0,15	≤ 0,20
ВАЛ14	4,5–5,0	0,50–0,90	0,15–0,35	0,05–0,25	0,04–0,12	–	≤ 0,15	≤ 0,20
АЛ33	5,5–6,2	0,6–1,0	–	0,05–0,20	–	(0,8–1,2) Ni (0,15–0,30) Ce	≤ 0,30	≤ 0,30
ВАЛ18	4,9–5,5	0,6–1,0	0,05–0,35	0,05–0,35	–	(0,6–1,0) Ni	≤ 0,50	≤ 0,30

Таблица 3.31

Механические свойства высокопрочных и жаропрочных литейных сплавов на основе системы Al–Cu

Сплав	Механические свойства отливок в землю при 20 °С*	
	$\sigma_в$, МПа	δ, %
АЛ7	240	4
АМ5	350	6
АМ4,5Кд	420	7
ВАЛ14	460	10
АЛ33	280/160**	2
ВАЛ18	300/125**	2

*После закалки и искусственного старения.
**В числителе – при комнатной температуре; в знаменателе – при 350 °С.

Сплавы АМ5 (АЛ 19) и АЛ33 значительно превосходят силумины и двойной алюминиево-медный сплав АЛ7 (по длительной прочности при 300 °С). В литом состоянии сплавы более жаропрочны, чем в деформированном, так как в литом состоянии интерметаллидные фазы залегают, как правило, по границам зерен и дендритных ячеек, образуя твердый каркас,

препятствующий пластической деформации материала. В процессе обработки давлением ободки интерметаллидных фаз, залегающих по границам дендритных ячеек и зерен, разрушаются, и отдельные кристаллики, не связанные между собой, располагаются в виде строчек. При таком характере распределения они значительно меньше повышают жаропрочность. Основные недостатки литейных сплавов на основе системы A1–Cu – плохие литейные свойства и пониженная, по сравнению с другими литейными сплавами, коррозионная стойкость. Отливки из этих сплавов нуждаются в тщательной защите от коррозии.

Сплавы АМ5, АМ4,5Кд, ВАЛ14 в основном используют для изготовления высоконагруженных деталей, работающих при комнатной и повышенных температурах (250–300 °С). Сплав АЛ33 предназначен для работы при повышенных температурах.

Сплавы на основе системы A1–Mg

Литейные алюминиевые сплавы на основе системы A1–Mg отличаются такими же характерными особенностями, как и деформируемые сплавы, – при высокой прочности они имеют высокую пластичность и, что наиболее важно, высокую коррозионную стойкость.

Основной легирующий компонент во всех сплавах этой группы (АМг5К, АМг5Мц, АМг6л, АМг10) – магний, большая часть которого находится в твердом растворе.

Сплав АМг10 (АЛ27) с 9,5–10,5 % Mg упрочняется при термообработке, причем в основном после закалки, т.е. вследствие растворения магния в алюминии. При последующем старении прочность изменяется незначительно, а пластичность заметно снижается. Поэтому данный сплав подвергают только закалке, которую проводят с (430 ±5) °С (выдержка 12–20 ч) в масле. Охлаждения в масле вполне достаточно для получения пересыщенного твердого раствора магния в алюминии, вместе с тем оно положительно (по сравнению с охлаждением в воде) влияет на коррозионную стойкость сплавов.

После закалки сплавы с высоким содержанием магния типа АМг10 упрочняются при естественном старении, причем процесс идет длительное время – механические свойства изменяются в течение многих лет. Это явление отрицательное, поскольку относительно небольшой прирост прочностных характеристик сопровождается резким снижением пластичности.

Сплавы системы A1–Mg имеют высокие прочность и пластичность (табл. 3.32).

Характеристики пластичности сплава АМг10 (АЛ27) выше, чем у многих деформируемых сплавов, а предел текучести много ниже вре-

менного сопротивления, что обычно характерно для термически не упрочняемых сплавов. Это объясняется механизмом упрочнения сплавов Al–Mg: сплав АМг10 (АЛ27) упрочняется в результате растворения магния в алюминии, а не из-за последующего дисперсионного твердения.

Таблица 3.32

Типичные механические свойства сплавов системы Al–Mg (отдельно отлитые образцы)

Сплав	Способ литья и обработка	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	σ_{-1}, МПа
АМг5К	Литье в землю, без термообработки	170	100	3	45
АМг5Мц	-«-	210	120	4	–
АМг6л	-«-	200	120	4	–
АМг10	То же, закалка	375	200	22	60

Однако широкое применение этих сплавов в технике ограничивается рядом их существенных недостатков.

Широкий интервал кристаллизации (100–120 ^oC), высокое газосодержание и сильная окисляемость определяют плохие литейные свойства. Алюминиево-магниевые сплавы склонны к образованию горячих трещин при литье, хотя и в меньшей степени, чем сплавы на основе системы Al–Cu. По жидкотекучести алюминиево-магниевые сплавы уступают силуминам, но превосходят алюминиево-медные сплавы. Высокое газосодержание в алюминиево-магниевых сплавах приводит к сильно развитой газовой пористости в отливках. Большая окисляемость сплавов в расплавленном состоянии, а также взаимодействие с азотом воздуха способствуют образованию неметаллических включений, которые замешиваются в расплав и попадают в отливку. Эти включения обнаруживаются при изломе отливки в виде серых и черных пятен на поверхности излома – оксиды типа шпинели $Mg(AlO_2)_2$.

При плавке и литье сплавов системы Al–Mg необходимо защищать расплав от взаимодействия с воздухом специальными флюсами, а также подвергать его тщательной дегазации и рафинированию.

Отличаясь очень высокой общей коррозионной стойкостью, сплавы системы Al–Mg с большим содержанием магния, в частности АМг10, подвержены коррозии под напряжением или коррозионному растрескиванию.

В настоящее время из сплавов системы Al–Mg большее распространение получили сплавы с 4,5–6,0 % Mg – АМг5Мц (АЛ28) и другие, не чувствительные к образованию газовой пористости и окислению. Однако, несмотря на недостатки, сплав АМг10 и его модификации благодаря присущим им очень ценным качествам применяют в промышленности.

Сплавы на основе систем Al–Zn–Mg и Al–Zn–Mg–Cu

В последние годы более широко применяются литейные сплавы системы Al–Zn–Mg. Типичный представитель – сплав АЦ4Мг (АЛ24). Важной особенностью сплава АЦ4Мг является его самозакаливаемость. Отливки из сплава АЦ4Мг с достаточно высокой прочностью получают без специальной закалки. Скорость охлаждения отливки после ее кристаллизации в форме достаточна для фиксации в ней пересыщенного твердого раствора и последующего упрочнения при естественном или искусственном старении.

Отливки из сплава АЦ4Мг закаливают с температуры 540–560 °С с охлаждением в кипящей воде или на воздухе и подвергают искусственному старению при 160–170 °С (выдержка 20–24 ч).

Механические свойства сплава АЦ4Мг приводятся в табл. 3.33.

Таблица 3.33

Типичные механические свойства сплава АЦ4Мг (отдельно отлитые в земляную форму образцы)

Состояние	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %
Литое, естественно состаренное	220	170	2,5
Закаленное и искусственно состаренное	350	280	3,5

К числу недостатков сплава АЦ4Мг относится определенная склонность к коррозии под напряжением; для ее уменьшения, а также для улучшения литейных свойств рекомендуется вводить в сплав 0,8–1,2 % Fe.

Специальные алюминиевые сплавы

К группе специальных алюминиевых сплавов отнесены сплавы, изделия из которых не могут быть получены традиционными технологическими приемами (литьем слитка с последующей его обработкой давлением или фасонным литьем). Для обеспечения необходимого состава, структуры и свойств этих сплавов применяют особые, специальные технологические процессы – порошковую или гранульную металлургию.

Специальные алюминиевые сплавы содержат в качестве легирующих компонентов либо Al_2O_3, либо в большом количестве очень малорастворимые или практически нерастворимые в твердом алюминии металлы: хром, цирконий, железо, никель и т.д.

Сплавы на основе системы $Al–Al_2O_3$ (САП) и другие алюминиевые сплавы, спеченные из порошков

САП (спеченный алюминиевый порошок или спеченная алюминиевая пудра) представляет собой материал, который получают прессованием и последующим спеканием алюминиевого порошка, состоящего из чешуек толщиной 1 мкм. Такой алюминиевый порошок называют пудрой.

Механические свойства САП значительно отличаются от механических свойств литого или деформированного технического алюминия. Если механические свойства деформированного технического алюминия имеют следующие значения: $\sigma_в$ = 60–90 МПа; $\sigma_{0,2}$ = 20–30 МПа; δ = 20–40 %, то у САП $\sigma_в$ = 250–400 МПа; $\sigma_{0,2}$ = 200–300 МПа; δ = 5–8 %.

Большое различие в механических свойствах САП и обычного алюминия объясняется тем, что в САП содержится значительное количество оксида алюминия (Al_2O_3). Каждая частичка пудры, из которой получен САП, покрыта тонким слоем оксида алюминия. Чем тоньше пудра, тем больше суммарная поверхность частиц, тем больше в САП оксида алюминия.

Как видно из приведенного выше сравнения механических свойств, САП значительно прочнее деформированного алюминия. Однако многие деформируемые сплавы при нормальной температуре прочнее САП. Таким образом, для применения при нормальной температуре САП не представляет большого интереса. Основное преимущество его перед прочими алюминиевыми сплавами – высокая жаропрочность. САП сохраняет высокую прочность при температурах выше 350 ^oC, т.е. при таких температурах, при которых теплопрочные алюминиевые сплавы (Д16, Д19, Д20, АК4-1) разупрочняются в столь сильной степени, что о применении их не может быть и речи. САП отличается относительно высокой прочностью даже при температуре 500 ^oC, при которой временное сопротивление САП колеблется от 60 до 100 МПа в зависимости от содержания оксида алюминия.

Технология изготовления полуфабрикатов из САП включает следующие операции:

1) получение алюминиевой пудры;

2) холодное брикетирование пудры;

3) вакуумная дегазация брикетов;

4) горячая подпрессовка или спекание нагретых брикетов под давлением;

5) получение из брикетов полуфабрикатов горячей (и последующей холодной) деформацией.

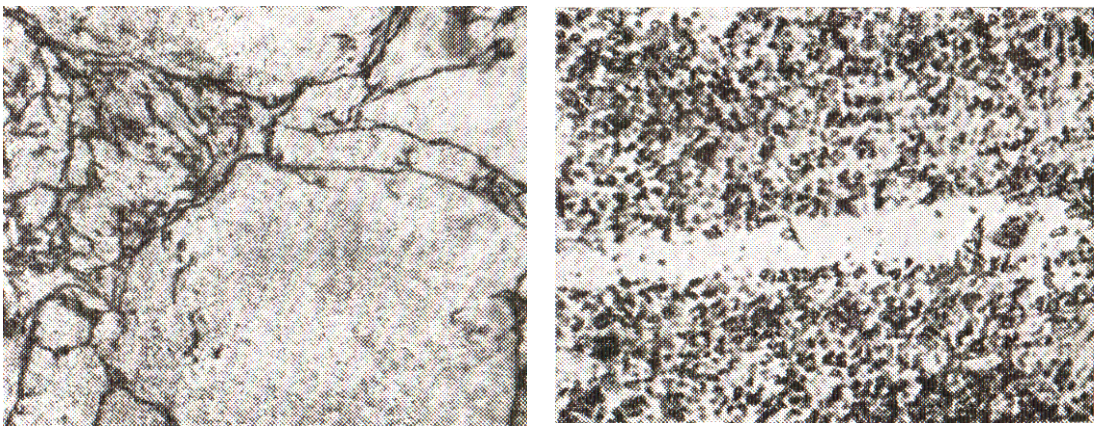
Получение пудры – самая ответственная операция. От качества пудры (величины и формы частиц) зависят свойства готовых изделий. Пудру обычно получают пульверизацией (разбрызгиванием) жидкого

алюминия с последующим размолом полученного порошка в шаровых мельницах.

В исходном порошке (100–150 мкм), полученном пульверизацией, уже имеется некоторое количество оксида алюминия, но небольшое (< 0,5 % $A1_2O_3$), поскольку порошок грубый. При измельчении порошка в шаровых мельницах частички расплющиваются, их поверхность увеличивается и происходит дополнительное окисление.

При механическом измельчении порошка в шаровую мельницу добавляют жировую присадку, обычно стеарин, в количестве 0,5–0,8 % от массы порошка. Если не добавить жира, алюминиевый порошок сначала измельчается, а потом начинается слипание частиц и измельчение прекращается. Жировая добавка, препятствуя слипанию частиц (комкованию), имеет большое значение в процессе изготовления пудры. Если добавить мало жира, не получится достаточного измельчения порошка, а следовательно, в пудре будет мало оксида алюминия. Если добавить слишком много жира, порошок очень сильно измельчится, и в пудре будет содержаться слишком много оксида алюминия.

Для изготовления САП используют специальную алюминиевую пудру трех марок: АПС-1 (6–9 % $A1_2O_3$), АПС-2 (9–13 % $A1_2O_3$), АПС-3 (13–18 % $A1_2O_3$). Пудры этих марок удовлетворяют перечисленным выше требованиям.



а *б*

Рис. 3.29. Микроструктура холоднокатаных полуфабрикатов из сплава типа САП: *а* – брикет; *б* – прессованная полоса. х340

САП представляет собой смесь алюминия с мельчайшими чешуйками оксида алюминия. Такая структура и обусловливает особые свойства этого материала. Прочность САП связана линейной зависимостью с расстоянием между частицами оксида алюминия. Чем меньше это расстояние, тем большие напряжения требуются для скольжения дислокаций. Микроструктура полуфабрикатов из сплава типа САП показана на рис. 3.29.

Чешуйки оксида алюминия, совершенно нерастворимые в алюминии, в сильной степени препятствуют всякому перераспределению дислокаций. Процессы рекристаллизации в САП, содержащем более 7-8 % $A1_2O_3$, не идут. Наклеп, вызванный холодной деформацией, не удается снять даже отжигом при 450 °С в течение сотен часов. И только выдержка при температурах выше 500 °С в течение ста часов приводит к частичному снятию наклепа. Этим объясняется высокая жаропрочность САП.

Основной фактор, влияющий на механические свойства САП, – содержание оксида алюминия. Наиболее резкий рост прочностных характеристик (и снижение пластичности) наблюдается при повышении содержания оксида алюминия до 7 %. Дальнейшее увеличение содержания оксида алюминия сопровождается менее интенсивным ростом прочности и снижением пластичности (рис. 3.30).

Состав и механические свойства САП показаны в табл. 3.34.

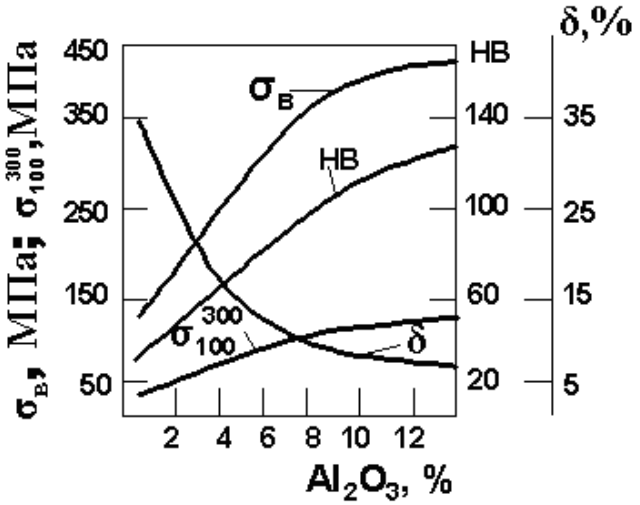


Рис. 3.30. Зависимость механических свойств САП от содержания Al_2O_3

Таблица 3.34

Состав и типичные механические свойства прессованных прутков из сплава типа САП

Сплав	Компоненты*, %		20 °С			500 °С			
	Al_2O_3	Fe	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	σ_{100}, МПа
САП–1	6–9	< 0,25	300	200	8	80	–	2	45
САП-2	9,1–13	< 0,20	330	230	4	90	80	1	50
САП-3	13,1–18	< 0,20	400	340	3	120	–	1	55

*Основа – алюминий.

Зависимость временного сопротивления прессованных полуфабрикатов из САП-1, САП-2 и сплавов ВД17 и Д20 от температуры испытания показана на рис. 3.31.

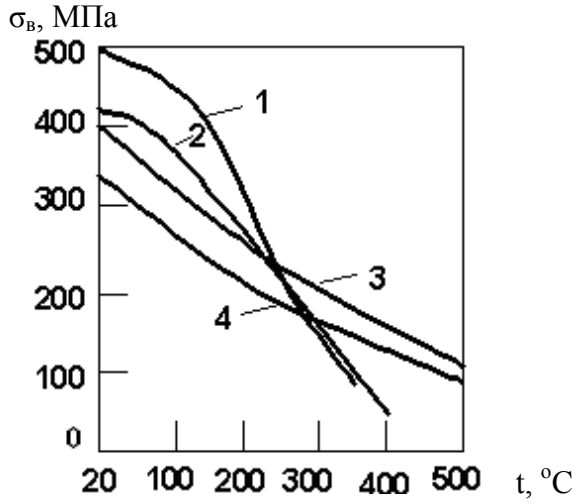


Рис. 3.31. Зависимость временного сопротивления ($\sigma_в$) сплавов ВД17 (1), Д20 (2), САП-2 (3) и САП-1 (4) от температуры испытания

Отрицательная особенность САП – снижение пластичности с повышением температуры. Если относительное удлинение обычных деформируемых алюминиевых сплавов с повышением температуры испытания резко растет, то относительное удлинение, например САП-2, снижается с повышением температуры, от 4 % при 20 °С до 1 % при 500 °С.

По характеристикам длительной прочности при повышенных температурах САП также значительно превосходит обычные жаропрочные алюминиевые сплавы.

САП, содержащий 10-11 % $A1_2O_3$, имеет такую же высокую коррозионную стойкость, как мягкий технический алюминий.

Электропроводность и теплопроводность САП понижаются с ростом содержания оксида алюминия, при 10–13 % $A1_2O_3$ значения этих величин составляют 70–75 % от соответствующих значений для мягкого технического алюминия. Коэффициент термического расширения при температурах от 20 до 500 °С несколько ниже, чем у технического алюминия.

По технологическим свойствам САП значительно отличается от большинства деформируемых алюминиевых сплавов. Вследствие низкой пластичности САП холодная деформация его весьма затруднена. Так, все операции штамповки листов из САП (гибка, отбортовка, глубокая вытяжка и т.д.) проводят при 420–470 °С, тогда как для обычных деформируемых алюминиевых сплавов эти операции не требуют нагрева. Несмотря на то, что относительное удлинение САП, как было показано, падает с повышением температуры, все показатели технологической пластичности улучшаются: минимальный радиус гиба уменьшается, предельный коэффициент вытяжки и предельный коэффициент отбортовки возрастают.

Листы из САП можно клепать заклепками, изготовленными также из САП, но с пониженным содержанием оксида алюминия. Можно применять заклепки из САП с таким же содержанием оксида алюминия, как в листах, но тогда клепку следует проводить при повышенных температурах.

Листы САП-1, плакированные другими алюминиевыми сплавами, удовлетворительно свариваются контактной сваркой. Сварка плавлением вызывает значительные трудности. САП рекомендуется для изготовления деталей, работающих при температурах 300–500 ºС.

Спеченные алюминиевые сплавы, содержащие другие (помимо $A1_2O_3$) легирующие компоненты, пока не нашли широкого применения, хотя уже получены перспективные сплавы с особыми физическими свойствами (с малым коэффициентом термического расширения): САС-1 (спеченный алюминиевый сплав) и САС-2 (табл. 3.35).

Таблица 3.35

Свойства* порошковых алюминиевых сплавов с низким коэффициентом линейного расширения

Сплав (размер частиц, мкм)	Химический состав**, %	$\alpha \cdot 10$, K^{-1}	υ, кг/м^3	$\sigma_в$, МПа	δ, %
САС 1-400 (< 400)	25–30 Si; 5–7 Ni	14,5–15,5	2730	260–280	2–4
САС 1-50 (< 50)	25–30 Si; 5–7Ni	14,5–15,5	2730	340–360	2–4
САС1-вк (< 50)	35–37 Si; 5–7Ni	11,5–13,5	2650	380–400	1,0
САС-2 (< 400)	25–30 Si; 5–7 Fe	15,0–16,0	2730	240	0,9
САС-3 (< 400)	25–30 Si; 3–5 Cr	15,0–16,5	2720	280	0,6
САС-4 (< 400)	10–15 Si; 15–25 % SiC	16,0–17,0	2780	230	5,0

*При комнатной температуре.
**Остальное – алюминий.

Коэффициент термического расширения для большинства алюминиевых сплавов колеблется в пределах от $22 \cdot 10^{-6}$ до $24 \cdot 10^{-6}$ 1/°С (для интервала температур 20–100 °С). Спеченные из порошков сплавы САС-1 (25–30 % Si, 5–7 % Ni) и САС-2 (25–30 % Si, 5–7 % Fe) отличаются очень низким коэффициентом термического расширения:

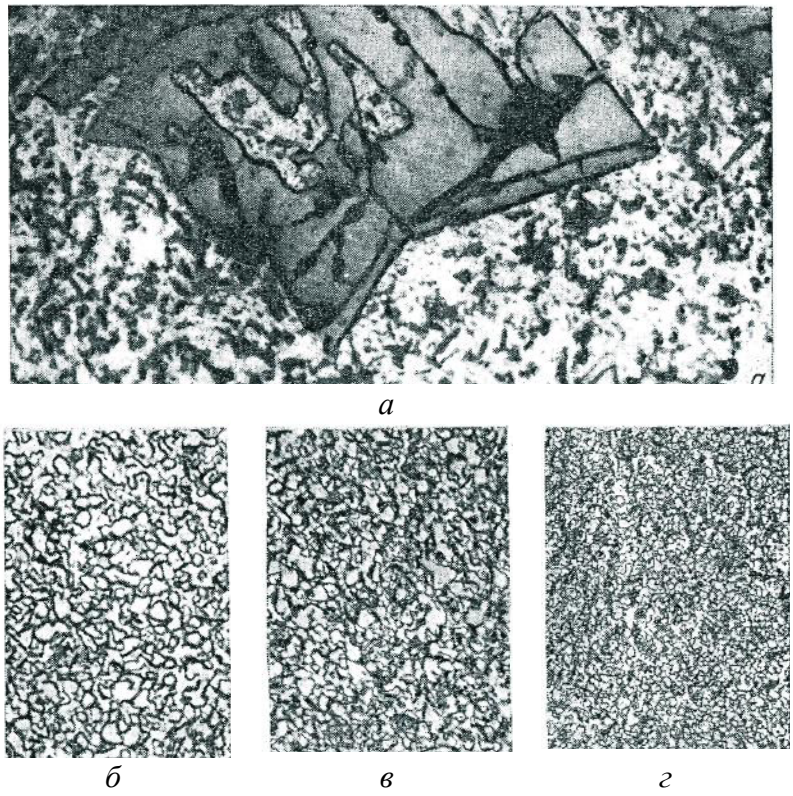
для САС-1 $\alpha = 14{,}5 \cdot 10^{-6}$–$15{,}5 \cdot 10^{-6}$ 1/°С;

для САС–4 $\alpha = 16 \cdot 10^{-6}$ 1/°С.

Изделия из сплавов САС-1 и САС-2 изготавливают из порошков, полученных пульверизацией жидких сплавов, что обеспечивает достаточно равномерную дисперсную структуру.

Если из сплава САС-1 отлить слиток, то в его структуре будут грубые пластины первичного кремния и грубые кристаллы первичных никелевых интерметаллидов (рис. 3.32). При такой структуре сплав очень хрупок, и

его невозможно использовать как конструкционный материал. Полученный же из порошка САС-1 содержит в своей структуре довольно мелкие включения кремния и интерметаллидов и обладает вполне удовлетворительными механическими свойствами: $\sigma_в$ = 220–240 МПа; $\sigma_{0,2}$ = 210–230 МПа; δ = 0,5 %.



а *б* *в* *г*

Рис. 3.32. Микроструктура сплавов системы Al-Si: *а* – литой образец; *б* – САС1-400; *в* – САС1-вк; *г* – САС1-50. х320

Гранулируемые алюминиевые сплавы

Гранулами называют литые частицы, диаметр которых колеблется в пределах от десятых долей до нескольких миллиметров. Из гранул можно изготавливать прессованные полуфабрикаты и листы любых алюминиевых сплавов. Эти листы по свойствам не уступают прокатанным из слитка. При определенных условиях такая технология имеет некоторые преимущества – не требуется сложного литейного оборудования, мощных прокатных станов, металлорежущих станков для обработки слитков.

Более важен другой аспект использования метода гранулирования. При литье гранул центробежным методом капли жидкого металла охлаждаются в воде. Скорость охлаждения при кристаллизации гранул диаметром 1–4 мм составляет 10^3–10^4 °С/с. Столь высокие скорости охлаждения при литье открывают новые возможности легирования алюминиевых сплавов компонентами, нерастворимыми или малорастворимыми в твердом алюминии. При высоких скоростях охлаждения при кристаллизации (10^3–10^6 °С/с) в сплавах алюминия с переходными металлами образуются

пересыщенные твердые растворы, содержание легирующих компонентов в которых значительно превышает их предельную растворимость по диаграмме состояния. Например, предельная равновесная растворимость марганца в алюминии 1,4 %, а при охлаждении алюминиево-марганцевых сплавов из жидкого состояния со скоростью 10 ^{o}C/c образуются твердые растворы, содержащие до 5 % Mn. Такие твердые растворы называют аномально пересыщенными.

Если обычно количество вводимых в алюминиевые сплавы Mn, Cr, Zr, Ti, V составляет десятые или даже сотые доли процента, то при высоких скоростях кристаллизации при литье гранул, благодаря образованию аномально пересыщенных твердых растворов, содержание этих компонентов может быть увеличено в несколько раз.

При высоких скоростях кристаллизации в сильной степени меняется и структура гетерогенных сплавов. Грубые первичные и эвтектические включения интерметаллидов, получаемые в слитках при обычных методах литья, снижают механические свойства сплавов; по мере увеличения скорости кристаллизации эти включения становятся более тонкими и равномерно распределенными и положительно влияют на свойства.

Алюминиевые сплавы являются основными конструкционными материалами в авиации. Их применяют для изготовления силовых элементов самолета: обшивки, шпангоутов, лонжеронов, нервюр, а также топливных и масляных баков.

Алюминиевые сплавы широко используют в конструкциях ракет и искусственных спутников Земли. Алюминиевые сплавы служили основным конструкционным материалом корпусов ракет «Восток» и «Восход», на которых советские космонавты открыли эпоху космических полетов.

Алюминиевые сплавы, все более широко применяемые в судостроении, имеют существенное преимущество перед сталями. Алюминиевые корпуса не обрастают ракушками, что резко ухудшает обтекаемость корабля и снижает скорость его движения. На очистку стального корпуса от ракушек тратится очень много времени и средств. Поэтому, хотя первоначальная стоимость алюминиевого корпуса дороже стального, в эксплуатации он дешевле и первоначальные избыточные затраты быстро окупаются.

Высокая электропроводность алюминия обусловливает широкое применение его для массивных проводников электрического тока (линии передач, шины распределительных устройств), т.е. там, где наиболее ощутимы его преимущества по сравнению с другими материалами. Так, алюминиевые оболочки кабелей обладают меньшей плотностью и большей прочностью, чем свинцовые. Для этих целей расходуют большое количество алюминия.

В последнее время алюминиевые сплавы все больше используют в строительстве и транспортном машиностроении. Алюминиевые сплавы

применяют для изготовления дисков колес легковых и грузовых автомобилей, в автомобилестроении используются также прессованные профили.

Алюминий и некоторые его сплавы обладают свойством не терять пластичности при криогенных температурах, поэтому из них изготавливают резервуары для хранения криогенных жидкостей, например, жидкого метана (температура –161 ^{o}C). Из чистого алюминия делают теплообменники для сжижения гелия, который, как известно, переходит в жидкое состояние при 4 К.

Алюминий и его сплавы применяют в промышленных и бытовых холодильниках. Хорошо известно применение алюминия в пищевой промышленности: тонкую алюминиевую фольгу толщиной 0,009 мм используют для упаковки различного вида продуктов; из алюминиевой ленты толщиной 0,2-0,3 мм изготавливают консервные банки.

Алюминиевые сплавы применяют в атомных реакторах. Большинство атомных реакторов сейчас работает на тепловых нейтронах. Для конструктивных элементов таких реакторов нужны металлы, слабо поглощающие нейтроны. Алюминий, относящийся к их числу, кроме того, обладает хорошей коррозионной стойкостью в горячей воде и перегретом паре, CO_2, т.е. в тех средах, которые часто применяют в качестве теплоносителя в реакторах [1–5, 7–13, 15–18].

Контрольные вопросы и задания

1. Дайте общую характеристику видов термической обработки алюминиевых сплавов.

2. Для чего выбирают режим гомогенизации алюминиевых сплавов?

3. Охарактеризуйте технологию отжига слитков для снятия напряжений.

4. Каковы цель и технология рекристаллизационного отжига?

5. Объясните назначение и технологию отжига термически упрочняемых сплавов с целью разупрочнения.

6. Охарактеризуйте технологию отжига листов термически не упрочняемых алюминиевых сплавов.

7. Каковы цель и технология закалки алюминиевых сплавов?

8. Приведите условия распада твердого раствора и виды старения алюминиевых сплавов.

9. Каков механизм старения алюминиевых сплавов?

10. Что такое «возврат при старении», для чего и как его проводят? Назовите его недостатки.

11. Что такое структурное упрочнение алюминиевых сплавов и пресс-эффект?

12. Охарактеризуйте технологию термической обработки прессованных изделий.

13. Дайте описание технологии термической обработки труб.

14. Какова технология термической обработки поковок?

15. Опишите технологию термической обработки штамповок.

16. Какова особенность термомеханической обработки алюминиевых сплавов?

17. Дайте описание технологии термической обработки литейных алюминиевых сплавов.

18. Какие защитные атмосферы используют при термической обработке алюминиевых сплавов?

19. Перечислите виды брака при термической обработке алюминиевых сплавов и методы контроля.

20. Охарактеризуйте основные свойства алюминия. Какие примеси встречаются в алюминии?

21. Дайте классификацию алюминиевых сплавов.

22. Охарактеризуйте химический состав, структуру, свойства, маркировку, режим термообработки, применение дуралюминов.

23. Опишите химический состав, структуру, свойства, маркировку, режим термообработки, применение «авиалей».

24. Охарактеризуйте химический состав, структуру, свойства, маркировку, режим термообработки, применение сплавов на основе системы алюминий–магний–кремний–медь.

25. Опишите химический состав, структуру, свойства, маркировку, режим термообработки, применение высокопрочных сплавов.

26. Охарактеризуйте химический состав, структуру, свойства, маркировку, режим термообработки, применение жаропрочных сплавов.

27. Приведите химический состав, структуру, свойства, маркировку, режим термообработки, применение сплавов системы алюминий–марганец.

28. Опишите химический состав, структуру, свойства, маркировку, режим термообработки, применение сплавов системы алюминий–магний.

29. Охарактеризуйте химический состав, структуру, свойства, маркировку, режим термообработки, применение литейных алюминиевых сплавов.

30. Что такое специальные материалы САПы?

31. Поясните, что такое САС.

32. Перечислите преимущества изготовления полуфабрикатов из гранул.

4. МАГНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

Магний – очень легкий металл: его плотность при комнатной температуре равна 1,74 г/см^3. Плотность же алюминия – 2,7 г/см^3. По содержанию в земной коре магний (2,1 % мас.) находится на третьем месте после алюминия (8,8 %) и железа (5,1 %). Поэтому магний является основой легких и сверхлегких (с литием) сплавов.

Магниевые сплавы подвергают отжигам, закалке и старению.

4.1. Принципы выбора режимов термической обработки магниевых сплавов

В термической обработке магниевых и алюминиевых сплавов имеется много общего, что объясняется отсутствием полиморфных превращений в этих металлах и близостью температур плавления.

Магниевые сплавы так же, как и алюминиевые подвергают гомогенизационному и рекристализационному отжигам, отжигу для снятия остаточных напряжений, закалке и с тарению.

Низкие скорости диффузионных процессов в твердом магнии приводят в условиях неравновесной кристаллизации к сильному развитию дендритной ликвации (даже при малых скоростях охлаждения), а дендритная ликвация – к снижению механических свойств и технологической пластичности. Поэтому перед деформацией сплавы подвергают *гомогенизационному отжигу*.

Рекристаллизационный отжиг понижает прочность, но повышает пластичность магниевых сплавов и в значительной мере устраняет анизотропию свойств полуфабрикатов в продольном и поперечном направлениях. При выборе режимов данного отжига необходимо учитывать склонность к росту зерна при повышенных температурах. Температура начала рекристаллизации чистого магния равна примерно 150 ^{o}C, а магниевых сплавов – 250–280 ^{o}C. Поэтому отжиг магниевых сплавов обычно проводят при температурах ~350 ^{o}C, т.к. при более высоких температурах происходит рост зерна.

Отжиг для снятия остаточных напряжений проводят при температурах, более низких, чем используемые для рекристаллизационного от-

жига, сразу же после технологической обработки, создающей остаточные напряжения.

Закалка и старение проводятся для повышения прочностных свойств. Критические скорости охлаждения невысоки, и фиксация при закалке гомогенного состояния, соответствующего температуре нагрева под закалку, происходит уже при охлаждении на воздухе. Лишь для некоторых сплавов необходимо охлаждение струями воздуха или подогретой до 80–95 °С водой.

Закалка приводит к существенному повышению прочностных, а иногда и пластических свойств сплавов; особенно это относится к литейным сплавам (рис. 4.1).

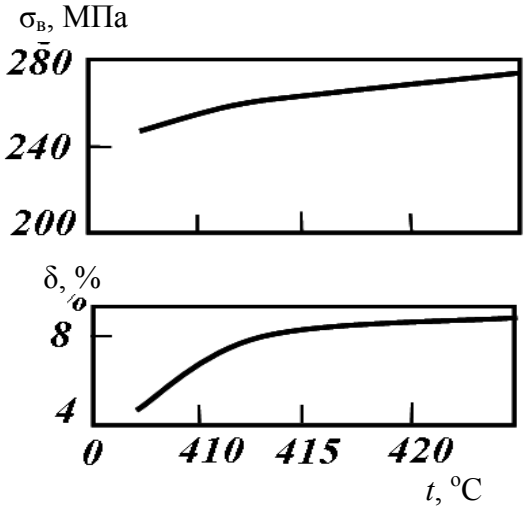


Рис. 4.1. Влияние температуры нагрева под закалку на механические свойства закаленного сплава МЛ5; продолжительность нагрева под закалку 16 ч (И.Ф. Колобнев и др.)

Естественного старения большинства магниевых сплавов после закалки не происходит. Продолжительность искусственного старения магниевых сплавов значительно больше, чем алюминиевых. Искусственное старение магниевых сплавов повышает прочностные свойства закаленного материала, но эффект упрочнения, например сплава МЛ10, сравнительно невелик (рис. 4.2).

Эффект старения магниевых сплавов систем Mg–Al и Mg–Al–Zn также небольшой (25–35 %). Упрочнение при старении сплавов систем Mg–Nd и Mg–Nd–Mn–Ni, наоборот, весьма значительно.

Распад пересыщенного твердого раствора цинка в магнии происходит через ряд предварительных стадий выделения стабильной β-фазы (Mg–Zn):

$$\alpha_{пер} \rightarrow ЗГП \rightarrow \text{предвыделения } \beta' \rightarrow \beta'' \rightarrow \beta.$$

Распад пересыщенного раствора неодима в магнии происходит по схеме, аналогичной классическому распаду в сплавах системы Al–Cu:

$$\alpha_{пер} \rightarrow ЗГП \rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta\ (Mg_{12}Nd).$$

В достаточно обогащенных литием сплавах системы Mg–Li, дополнительно легированных алюминием или цинком, пересыщенные β-твердые растворы на основе лития с ОЦК решеткой распадаются по схемам [1]:

$$\beta \rightarrow MgLi_2Al \rightarrow AlLi;$$
$$\beta \rightarrow MgLi_2Zn \rightarrow ZnLi \text{ (или } MgLiZn).$$

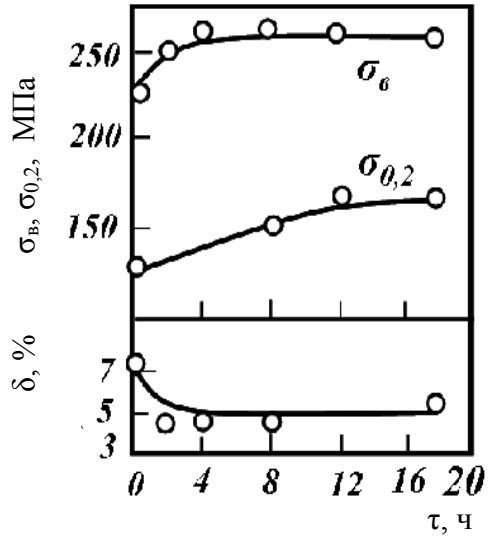


Рис. 4.2. Влияние продолжительности старения при 205–230 °С на механические свойства сплава МЛ10 после закалки с 540 °С, выдержка 8 ч, охлаждение при закалке обдувкой воздухом (Н.М. Тихова)

Магниевые сплавы применяют главным образом как жаропрочные материалы, поэтому температура старения должна быть выше рабочих температур данного сплава с тем, чтобы в условиях эксплуатации не происходило слишком быстрой коагуляции упрочняющих фаз.

Поскольку повышение прочностных характеристик магниевых сплавов при закалке, по сравнению со свойствами отожженного или литого металла, весьма велико, а старение не вносит значительного дополнительного упрочнения, магниевые сплавы часто подвергают только закалке, а фасонные отливки – гомогенизации с охлаждением на воздухе.

В табл. 4.1 приведены условные обозначения видов термической обработки изделий и полуфабрикатов из магниевых сплавов.

При термической обработке магниевые сплавы *взаимодействуют с газами*, составляющими атмосферу печи. В результате *взаимодействия с кислородом* образуется окись магния MgO. Окись магния имеет существенно меньший объем, чем металл, поэтому магний должен сравнительно быстро окисляться. Тем не менее до температур 450–475 °С окисная пленка оказывает защитное действие. Это, по-видимому, связано с тем, что при небольшой толщине окисной пленки возникающие в ней растягивающие напряжения не нарушают ее целостности [4].

Наиболее сильно ускоряют окисление магния никель и медь. Галлий, цинк, олово и алюминий также повышают скорость окисления магния, но в меньшей степени, чем первые два элемента.

Таблица 4.1

Режимы термической обработки
в зависимости от назначений

Вид термической обработки	Условное обозначение	Назначение
Искусственное старение без предварительной закалки	Т1	Повышение механических свойств сплавов
Отжиг	Т2	Снятие остаточных напряжений и наклепа
Закалка	Т4	Повышение прочностных характеристик
Закалка на воздухе и старение	Т6	Повышение прочности при некотором снижении относительного удлинения
Закалка в воде и старение	Т61	Максимальное повышение прочности литых деталей

В настоящее время установлен лишь один элемент, уменьшающий скорость окисления магния. Это бериллий. Он является по отношению к магнию поверхностно активным элементом и поэтому концентрируется в поверхностных слоях оксидной пленки. Окись бериллия образуется с увеличением объема (в отличие от окиси магния) и поэтому способствует увеличению защитных свойств пленки.

Интенсивность взаимодействия магниевых сплавов с кислородом при повышении влажности воздуха существенно уменьшается. В широком температурном интервале скорость окисления магния во влажном воздухе примерно в два раза меньше, чем в сухом воздухе. Это связано с тем, что во влажном воздухе вместо пленки окиси магния растет пленка гидроокиси $Mg(OH)_2$, образующаяся с увеличением объема. При нагреве на воздухе до 623 ^{o}C магний воспламеняется. Влажная магниевая пыль воспламеняется при 360 ^{o}C. Поэтому для исключения возгорания отливок перед загрузкой в печь для термообработки их необходимо очищать от магниевой пыли, стружки и заусенцев [13].

При температурах термической обработки магниевые сплавы слабо реагируют с *азотом*. Значительные загрязнения азотом, приводящие к ухудшению механических свойств, возможны лишь при взаимодействии металла с азотом при температурах, близких к температуре плавления [4].

4.2. Технология термической обработки литейных и деформируемых магниевых сплавов

Литейные магниевые сплавы подвергают термической обработке для повышения механических свойств (закалка и старение) и уменьшения остаточных напряжений (отжиг Т2).

Так как магниевые сплавы при повышенных температурах могут вступать в реакцию с составляющими атмосферы печи, при нагреве используют только электрические печи. Нагревательные элементы должны быть тщательно экранированы, экраны и внутренний кожух печи изготавливают из нержавеющей стали. Нагрев полуфабрикатов из магниевых сплавов в жидких селитровых ваннах запрещен во избежание взрыва и пожаров.

Для уменьшения окисления нагрев проводят в нейтральной атмосфере углекислого газа, аргона и др. или в воздушной атмосфере с добавкой 0,5–1 % SO_2.

В структуре отливок имеются неравновесные фазы, поэтому для ряда сплавов разработаны ступенчатые режимы нагрева под закалку.

Время выдержки при температуре нагрева под закалку колеблется в широких пределах и зависит от состава сплава и структуры отливок. Величина зерна в отливках в значительной мере определяется толщиной стенки сечения и применяемым способом литья. Чем массивнее отливка и меньше скорость охлаждения при затвердевании, тем грубее зерно. В зависимости от этих факторов время выдержки при нагреве под закалку может изменяться в широких пределах.

Закалка литейных магниевых сплавов приводит к существенному повышению механических свойств, особенно в сплавах системы Mg–Al–Zn, поэтому ее часто проводят без последующего старения (режим Т4). Охлаждение после нагрева под закалку выполняют в спокойном воздухе. Для интенсификации охлаждения при закалке некоторых сплавов применяют также обдувку струями воздуха или охлаждение в подогретой до 80–95 ^{o}C воде. Искусственное старение проводят в печах с воздушной атмосферой, а охлаждение – на спокойном воздухе. Процессы распада при старении сопровождаются объемными эффектами, вызывающими изменение размеров отливок.

С целью повышения технологической пластичности при обработке давлением слитки магниевых сплавов подвергают гомогенизационному отжигу (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Режимы гомогенизации магниевых сплавов

Марка сплава	I ступень нагрева		II ступень нагрева	
	Температура, °С	Время выдержки, ч	Температура, °С	Время выдержки, ч
МА1	490	12	–	–
МА2	400	18	–	–
МА2-1	390	10	420	8
МА3	340	4	400	12
МА8	490	12	–	–
МА11	490	24	–	–
МА12	530	24	–	–

Температуры начала и конца рекристаллизации *деформируемых* магниевых сплавов составляют, соответственно, 150–300 °С и 200–400 °С в зависимости от состава и чистоты сплавов и условий деформации. Величина рекристаллизованного зерна существенно возрастает с повышением температуры отжига, особенно при малых степенях деформации. Поэтому температура рекристаллизационного отжига не должна быть чрезмерно высокой.

Поскольку эффект упрочнения магниевых сплавов при старении невелик, то наиболее распространенными видами термической обработки полуфабрикатов из магниевых сплавов являются высокотемпературный (рекристаллизационный) и низкотемпературный (для снятия напряжений) отжиги, а также закалка [4].

К наиболее распространенным *дефектам термической обработки* относят неполную закалку, рост зерна, окисление поверхности, пережог и коробление полуфабрикатов.

Неполная закалка вызывается либо пониженной температурой нагрева под закалку, либо недостаточной выдержкой при этой температуре. Проявляется она в снижении прочностных свойств.

Рост зерна при нагреве под закалку связан с неоднородностью структурного состояния полуфабрикатов после литья или деформации. Чтобы предотвратить возникновение роста зерна и вызываемого им снижения механических свойств, можно использовать отжиг для снятия напряжений перед закалкой либо ступенчатый нагрев под закалку.

Окисление поверхности при нагреве под закалку вызывается несоответствием защитных атмосфер требуемым условиям. Это может быть связано с недостаточной подачей сернистого газа, подсосом воздуха, содержащим водяные пары, и т.п.

Пережог возникает при превышении допустимых значений температуры нагрева под закалку или слишком высоких скоростей нагрева. При пережоге оплавляются легкоплавкие неравновесные или избыточные равновесные фазы, что приводит к резкому снижению механических свойств.

Коробление полуфабрикатов и деталей из магниевых сплавов при термической обработке определяется многими факторами, особенно неравномерным распределением температур по сечению изделия в процессах нагрева под закалку. Для предотвращения коробления необходимо применять специальные поддоны или приспособления для изделий сложной конфигурации [4].

4.3. Свойства магния и его взаимодействие с легирующими элементами и примесями

По химическим свойствам магний относится к щелочноземельным металлам.

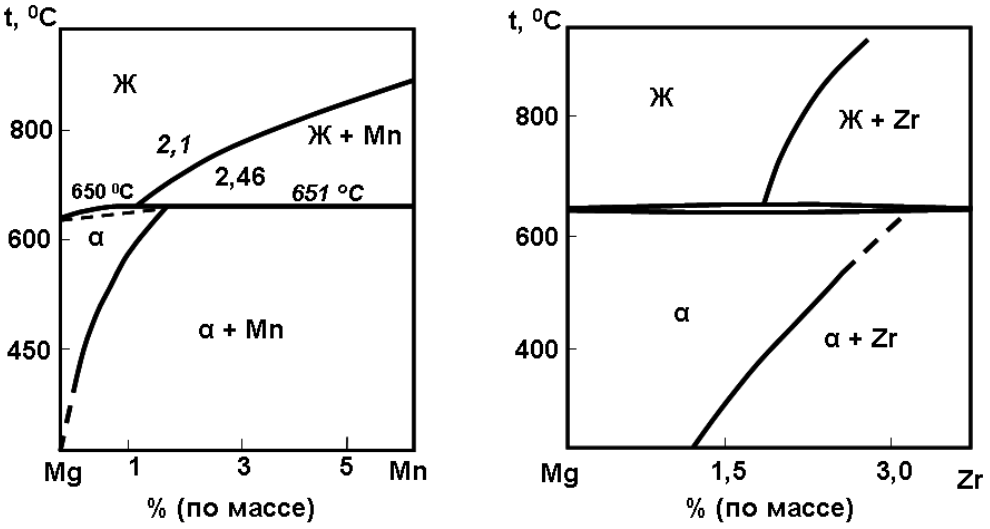
Физические свойства магния приведены в табл. 4.3. Магний плавится при 650 °С и кипит при 1107 °С. Магний относится к наиболее легким конструкционным металлам, его плотность равна ~1,74 г/см^3 при 20 °С. Магний имеет гексагональную плотноупакованную структуру. В чистом виде магний получил в 1829 г. французский химик А. Бюсси. В земной коре содержится 2,1 % магния.

Таблица 4.3

Основные физические свойства магния

Свойство	Значение
Атомный номер	12
Атомная масса	24,32
Плотность при 20 °С, г/см^3	1,738
Температура плавления, °С	650
Температура кипения, °С	1107
Удельная теплоемкость при 20 °С, Дж/(кг·К)	1047,6
Удельная теплопроводность при 20 °С, Вт/(м·К)	167
Коэффициент линейного термического расширения при 25 °С, 10^6 К$^{-1}$	26
Удельное электросопротивление при 20 °С, мкОм·м	0,045

Некоторые переходные металлы (Ti, Mn, Zr) частично растворяются и в жидком, и в твердом магнии, но в небольших количествах. Эти переходные элементы образуют с магнием диаграммы состояния перитектического типа (рис. 4.3).



а *б*

Рис. 4.3. Диаграммы состояния систем Mg–Mn (*а*) и Mg–Zr (*б*)

Бериллий, элемент той же группы, что и магний, не растворяется в нем даже в жидком состоянии. Литий, напротив, хорошо растворяется в магнии; растворимость лития в магнии достигает 5,7 % (рис. 4.4).

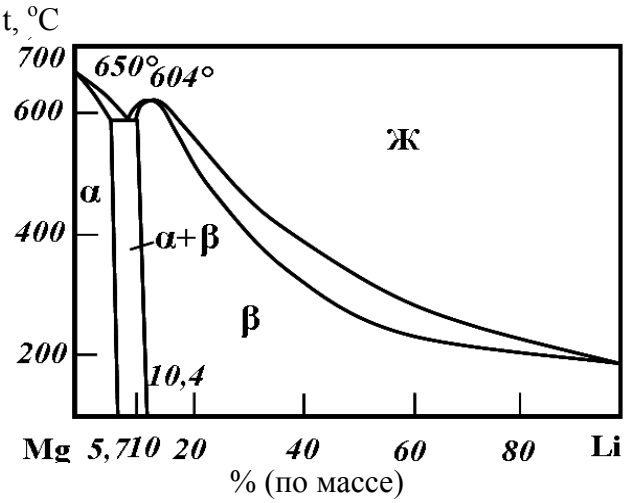


Рис. 4.4. Диаграмма состояния системы Mg–Li

Хорошо растворяются в магнии соседние с ним по таблице Д.И. Менделеева металлы, такие, как алюминий, индий, галлий, цинк. Так, например, в магнии при температуре нонвариантной реакции растворяется (% по массе): 12,6 % Al (по новым данным); 8,4 % Zn (рис. 4.5).

Со стороны магния в большинстве систем происходит эвтектическое превращение (рис. 4.6).

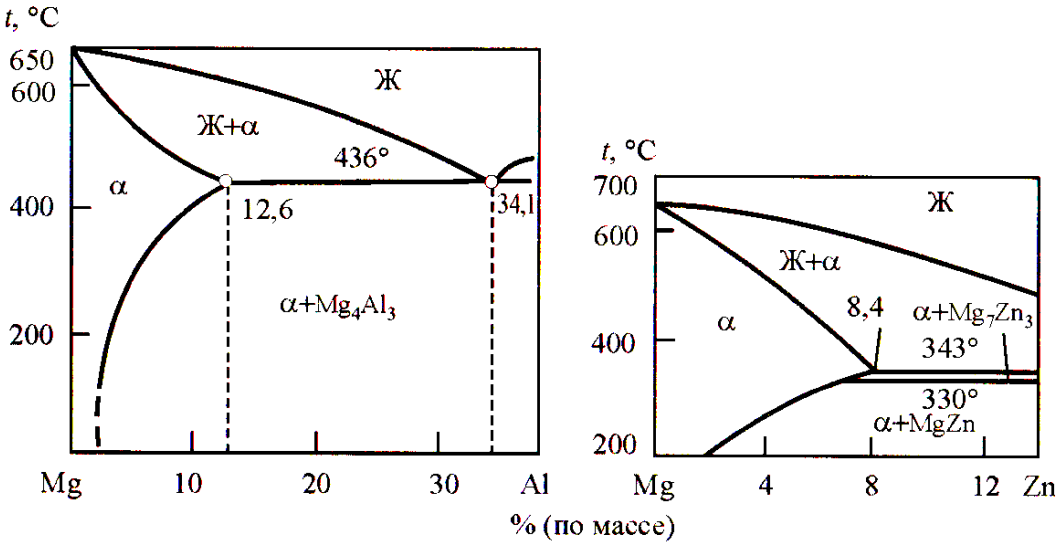


Рис. 4.5. Диаграммы состояния систем Mg–Al (*а*) и Mg–Zn (*б*)

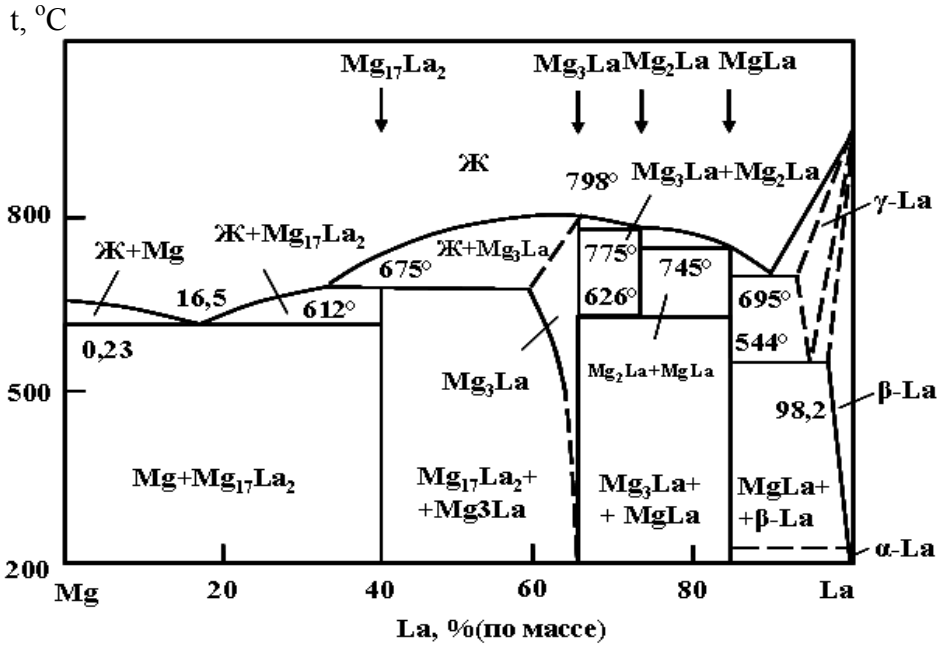


Рис. 4.6. Диаграмма состояния системы Mg–La

Растворимость лантана в магнии невелика и составляет 0,23 % (по массе) при температуре эвтектической реакции.

Помимо лантана, магний легируют церием и неодимом, которые образуют с магнием соединения $Mg_{12}Ce$, и $Mg_{41}Nd_5$. Растворимость этих элементов в магнии несколько больше и равна 0,74 % Ce и 3,6 % Nd при эвтектической температуре.

Различные элементы по-разному влияют на временное сопротивление разрыву и относительное удлинение магния (рис. 4.7). К числу сравнительно сильных упрочнителей магния относятся: иттрий, кремний, алюминий, цинк и марганец.

По влиянию на пластичность магния легирующие элементы можно разбить на две группы: а) элементы, уменьшающие пластичность (марганец, кремний); б) элементы, повышающие пластичность магния при их введении до определенной концентрации (Li, Zn, Al, Sc, Ce).

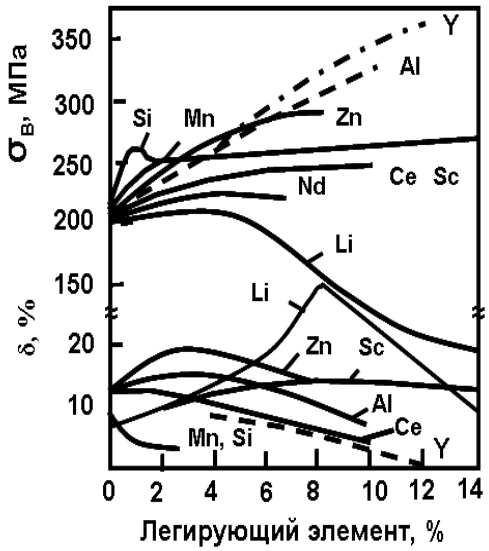
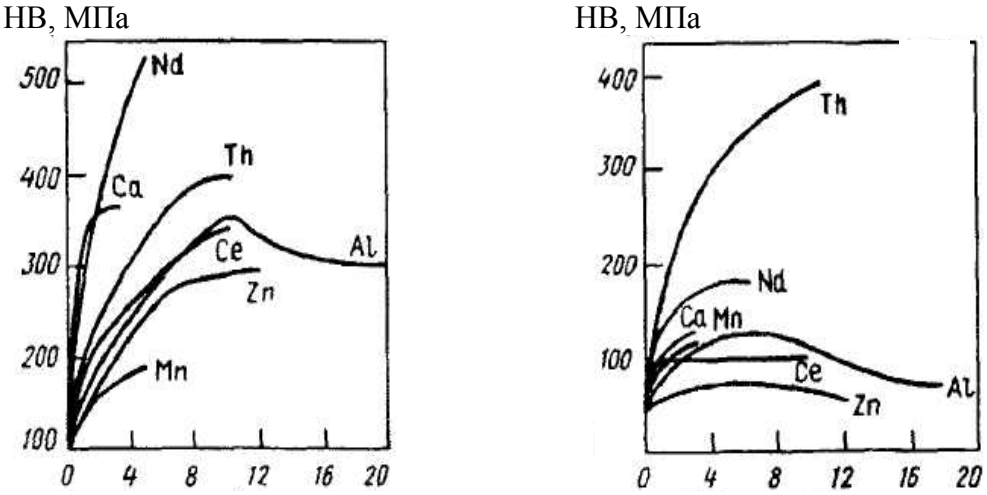


Рис. 4.7. Влияние легирующих элементов на временное сопротивление разрыву и относительное удлинение магния при 20 °С (прессованные прутки)



а *б*

Рис. 4.8. Влияние легирующих элементов на твердость магния при температурах 150 °С (*а*) и 250 °С (*б*) (М.Е. Дриц)

Упрочняющее действие алюминия и цинка сохраняется лишь до температур 150–200 °С (рис. 4.8).

При температурах 150–200 °С наиболее сильно повышает жаропрочные свойства неодим и в меньшей степени – торий. При температурах 250–300 °С, наоборот, торий обеспечивает более высокую твердость, чем неодим.

Для достижения высокой жаропрочности необходимо, чтобы интерметаллидные дисперсные фазы слабо разупрочнялись с повышением температуры, медленно коагулировали.

Фазы Mg_4Al_3, MgZn, Mg_2Ca при нагреве до 300°С теряют более 70–90 % исходной твердости. Фазы, которые магний образует с переходными и редкоземельными элементами, жаропрочны. Наиболее жаропрочными являются фазы Mg_4Th, Mg_9Nd, Mg_9Ce – при нагреве до 300 °С они теряют менее 50 % исходной твердости.

4.4. Магниевые сплавы

Магниевые сплавы, как и алюминиевые, по способу производства из них полуфабрикатов и изделий разделяют на две основные группы:

▪ деформируемые сплавы (табл. 4.4) – для производства полуфабрикатов различными методами обработки давлением;

▪ литейные сплавы (табл. 4.5) – для получения деталей методами фасонного литья.

По *уровню прочности* магниевые сплавы разделяют на малопрочные, средней прочности и высокопрочные сплавы. В зависимости от *плотности* выделяют легкие и сверхлегкие магниевые сплавы. К сверхлегким относятся сплавы, легированные литием (МА21, МА18), а к легким – все остальные. Сплавы магния с литием (МА18, МА21) – самые легкие конструкционные металлические материалы.

По возможным температурам эксплуатации магниевые сплавы делят на следующие группы:

1) сплавы общего назначения (для работы при обычных температурах);

2) жаропрочные (для длительной работы при температурах до 200 °С);

3) высокожаропрочные (для работы до 250–300 °С);

4) сплавы для эксплуатации при криогенных температурах.

По *чувствительности к упрочняющей термической обработке* различают термически упрочняемые и термически не упрочняемые сплавы. Магниевые сплавы разделяют также на группы в зависимости от той системы, к которой они относятся *по своему химическому составу*.

Таблица 4.4

Химический состав магниевых деформируемых сплавов, % (по массе)

Система	Сплав	Al	Mn	Zn	РЗМ*	Прочие элементы
Mg– Mn	МА1	–	1,3–2,5	–	–	–
	МА8	–	1,3–2,2	–	(0,15–0,35)Ce	–
Mg–Al–Zn–Mn	МА2	3,0–4,0	0,15–0,5	0,2–0,8	–	–
	МА2–1	3,8–5,0	0,3–0,7	0,8–1,5	–	–
	МА3	5,5–7,0	0,15–0,5	0,5–1,5	–	–
	МА5	7,8–9,2	0,15–0,5	0,2–0,8	–	–
Mg–Zn–Zr	МА14	–	–	5,0–6,0	–	(0,3–0,9)Zr
	МА15	–	–	2,5–3,5	(0,7–1,1)La	(1,2–2,0)Cd (0,45–0,9)Zr
	МА19	–	–	5,5–7,0	(1,4–2,0)Nd	(0,2–1,0)Cd (0,5–0,9)Zr
	МА20	–	–	1,0–1,5	(0,12–0,2)Ce	(0,05–0,12)Zr
Mg–РЗМ	МА12	–	–	–	(2,5–3,5)Nd	(0,3–0,8)Zr
Mg–Y–Cd	ВМД10	–	0,4–0,6	–	(0,05–0,15)Ce	(7,8–9,0)Y (0,2–0,5)Cd
Mg–Li	МА21	4,0–6,0	0,1–0,4	0,8–2,0	–	(3,0–5,0)Cd (7,0–9,0)Li
	МА18	0,5–1,0	0,1–0,4	2,0–2,5	(0,15–0,35)Ce	(10,0–11,5)Li

*РМЗ – редкоземельные металлы.

Таблица 4.5

Химический состав литейных магниевых сплавов, % (по массе)

Система	Сплав	Основные компоненты*					Прочие элементы
		Al	Mn	Zn	Zr	Cd	
Mg–Al–Zn–Mn	МЛ4	5,0–7,0	0,15–0,5	2,0–3,0	–	–	–
	МЛ5	7,5–9,0	0,15–0,5	0,2–0,8	–	–	–
	МЛ6	9,0–10,2	0,1–0,5	0,6–1,2	–	–	–
Mg–Zn–Zr	МЛ8	–		5,5–6,6	0,7–1,1	0,2–0,8	–
	МЛ12	–		4,0–5,0	0,6–1,1	–	–
	МЛ15	–		4,0–5,0	0,7–1,1	–	(0,6–1,2)La
	МЛ17	–		7,8–9,2	0,7–1,1	0,2–1,2	(0,03–0,3)Nd
	МЛ18	–		7,0–8,0	0,7–1,1	0,4–1,0	(1,0–1,6)Ag
Mg–РЗМ–Zr	МЛ9	–		–	0,4–1,0	–	(1,9–2,6)Nd (0,2–0,8)In
	МЛ10			0,1–0,7	0,4–1,0	–	(2,2–2,8)Nd
	МЛ11	–		0,2–0,7	0,4–1,0	–	(2,5–4,0)РЗМ
	МЛ19	–		0,1–0,6	0,4–1,0	–	(1,6–2,3)Nd (1,4–2,2)Y

*Остальное – магний.

Деформируемые магниевые сплавы

По основным легирующим элементам деформируемые магниевые сплавы подразделяют на несколько групп (табл. 4.6).

К *первой группе* относятся сплавы, в которых основным легирующим элементом является марганец. Марганец не образует с магнием соединений (см. рис. 4.3, *а*) и выделяется в чистом виде. Сплавы системы Mg–Mn термической обработкой не упрочняются, как и сплавы системы Al–Mn.

Основная цель легирования магния марганцем – улучшение коррозионной стойкости и свариваемости.

Таблица 4.6

Механические свойства прессованных полуфабрикатов

Система	Сплав	Механические свойства*			Предельные рабочие температуры, °С
		$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	
Mg–Mn	МА1	240–260	130–140	5–6	150
	МА8	240–260	120–150	7–12	200
Mg–Al–Zn–Mn	МА2	260–280	160–180	10–12	150
	МА2–1	260–280	160–180	12	150
	МА3	300	240	12	150
	МА5	310	220	8	150
Mg–Zn–Zr	МА14	340–350	290–300	9–10	125
	МА15	300–320	250–260	6–14	150
	МА19	380–400	330–360	5–8	150
	МА20	240–260	140–180	15–20	150
Mg–РЗМ	МА12	270	130–160	6–14	200
Mg–Y–Cd	ВМД10	300–330	240–270	7–17	300
Mg–Li	МА21	200–280	130–250	8–25	100
	МА18	150–220	100–180	15–40	**

*Свойства в продольном направлении.

**Сплав МА18 может работать при нормальной и криогенной температурах.

Двойной сплав системы Mg–Mn (МА1) в настоящее время почти не производится. Большее распространение получил сплав МА8, относящийся к системе Mg–Mn–Ce (табл. 4.4). Сплав МА8 отличается высокой технологической пластичностью, средней прочностью (табл. 4.6), высокой коррозионной стойкостью, хорошей свариваемостью. Из него получают плиты, листы, штамповки, профили и трубы. Сплав не упрочняется термической обработкой.

Вторая группа деформируемых магниевых сплавов относится к системе Mg–Al–Zn–Mn. Алюминий и цинк обладают высокой растворимо-

стью в магнии. Растворяясь в магнии, они обеспечивают достаточно большой эффект растворного упрочнения (см. рис. 4.7).

Сплавы системы Mg–Al–Zn–Mn склонны к коррозии под напряжением. Коррозионная стойкость сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn тем ниже, чем больше содержание алюминия. Цинк не влияет на коррозионную стойкость магниевых сплавов, а марганец ее повышает.

К наиболее распространенным сплавам системы Mg–Al–Zn–Mn относятся МА2-1 и МА2-1пч (повышенной чистоты).

Сплав МА2-1 отличается от сплава МА8 большей прочностью; в то же время он обладает высокой технологичностью. Сплав легко прокатывается, поддается всем видам листовой штамповки. В отличие от других сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn, сплав МА2-1 хорошо сваривается. Он термически не упрочняется и поставляется в отожженном, полунагартованном или горячекатаном состоянии. Сплав МА2-1пч отличается от МА2-1 более высокой коррозионной стойкостью и лучшей свариваемостью.

Третья группа деформируемых магниевых сплавов МА14, МА15, МА19, МА20 принадлежит к системе Mg–Zn–Zr (табл. 4.4, 4.6). Сплавы этой группы отличаются высокими механическими свойствами, что обусловлено упрочняющим влиянием цинка в сочетании с модифицирующим действием циркония. Введение циркония очищает сплав от железа, т.к. образуются тугоплавкие интерметаллиды Zr_2Fe_3 и ZrFe, оседающие на дно расплава. Цирконий связывает водород и тем самым препятствует развитию пористости. Оставшийся в растворе цирконий взаимодействует с магнием по перитектической реакции, что обеспечивает увеличение числа центров кристаллизации и измельчение зерна. Цирконий повышает прочность и пластичность магния, улучшает также коррозионную стойкость. Введение циркония в магниевые сплавы связано с большими технологическими трудностями из-за малой растворимости циркония в жидком магнии (см. рис. 4.3, *б*).

К рассматриваемой системе принадлежит наиболее прочный промышленный сплав МА19. Технологичность этого сплава невысока, он плохо сваривается аргоно-дуговой сваркой и хорошо – контактной.

Сплав МА14 подвергают искусственному старению после горячей обработки давлением, что позволяет повысить временное сопротивление разрыву на 20–40 МПа, а предел текучести на 40–50 МПа; относительное удлинение при этом падает в 1,5–2 раза.

Четвертая группа представлена магниевыми сплавами, в которых главными легирующими элементами являются редкоземельные металлы (РЗМ). К сплавам рассматриваемой группы принадлежит МА12 (табл. 4.4, 4.6). Основной легирующий элемент в этом сплаве – неодим (2,5–3,5 %). Неодим обеспечивает высокую жаропрочность. В сплавах магния с РЗМ марганец и никель существенно повышают их сопротивление ползучести, дли-

тельную прочность и в меньшей степени временное сопротивление разрыву. Основная цель легирования цирконием – измельчение зерна, что вызывает улучшение технологической пластичности.

По временному сопротивлению разрыву при комнатной температуре сплав МА12 относится к сплавам средней прочности (табл. 4.6), но его прочностные свойства с повышением температуры снижаются менее интенсивно, чем у других деформируемых магниевых сплавов. Сплав МА12 термически упрочняется. Механические свойства сплава МА12 повышают методами ТМО.

К *пятой группе* относятся сплавы, легированные иттрием, в частности ВМД10. Сплав ВМД10 относится к системе Mg–Y–Cd (табл. 4.4). Он относится к высокопрочным магниевым сплавам. Полуфабрикаты из этого сплава по уровню механических свойств превосходят широко распространенные серийные магниевые сплавы (табл. 4.6).

Шестую группу деформируемых магниевых сплавов составляют сплавы системы Mg–Li (табл. 4.4, 4.6). Легирование магния еще более легким металлом литием с плотностью всего 0,53 г/см^3 приводит к значительному уменьшению их плотности. Легирование магния литием позволяет создать сплавы с плотностью 1,3–1,6 г/см^3, что значительно увеличивает удельные характеристики механических свойств.

Сплавы системы Mg–Li в зависимости от фазового состава делят на три группы: α (до 5,7 % Li), α + β (5,7–10,3 % Li) и β (Li > 10,3 %).

Из сплавов этой группы наибольший интерес представляют β-сплав МА18 и (α + β)-сплав МА21. Сплав МА18 отличается самой малой плотностью (1,5 г/см^3) среди магниевых сплавов. Он обладает высокой пластичностью и ударной вязкостью, превосходной технологичностью; листовая штамповка, гибка, вытяжка могут производиться в холодном состоянии. Сплав МА21 отличается от сплава МА18 более высокими прочностными характеристиками, большей коррозионной стойкостью.

Литейные магниевые сплавы

Основными легирующими элементами в литейных сплавах являются алюминий, цинк, марганец, кремний, церий, цирконий, торий. Механические свойства наиболее распространенных литейных магниевых сплавов приведены в табл. 4.7, а химический состав дан в табл. 4.5.

Промышленные магниевые литейные сплавы принадлежат в основном к трем системам: Mg–Al–Zn, Mg–Zn–Zr и Mg–РМЗ–Zr (табл. 4.7).

Наиболее распространены сплавы *первой группы*, относящиеся к системе Mg–Al–Zn: МЛ4, МЛ5, МЛ6.

Таблица 4.7

Механические свойства и предельные рабочие температуры литейных магниевых сплавов

Система	Марки сплавов	Режим термической обработки*	Механические свойства, не менее		Предельные рабочие температуры, °С
			$\sigma_в$, МПа	δ, %	
Mg–Al–Zn	МЛ4	–	160	3	–
	МЛпч	Т4	220	5	150
	МЛ5, МЛ5пч**	–	150	2	–
	МЛ5он**	Т4	230	5	150
	МЛ6	–	150	1	–
		Т4	220	4	150
Mg–Zn–Zr	МЛ8	Т61	280	4	150
	МЛ12	Т1	230	5	200
	МЛ15	Т1	210	3	200
	МЛ17	Т61	300	3	150
	МЛ18	Т61	340	6	150
Mg–РЗМ–Zr	МЛ9	Т6	250	6	250
	МЛ10	Т6	250	5	250
	МЛ11	Т6	160	3	250
	МЛ19	Т6	250	5	300

*Режимы термической обработки: Т1 – искусственное старение без предварительной закалки; Т4 – закалка; Т6 – закалка на воздухе и старение; Т61 – закалка в воде и старение.
**Сокращения: пч – повышенной чистоты; он – общего назначения.

Относительно лучшими литейными свойствами отличаются сплавы МЛ5 и МЛ6: малая линейная усадка, хорошая жидкотекучесть, меньшая склонность к образованию рыхлот, чем у других магниевых сплавов.

Литейные свойства сплава МЛ4 удовлетворительны, но он склонен к пористости и образованию темных оксидных включений (чернот).

Как и деформируемые, некоторые литейные сплавы (МЛ4пч, МЛ5пч) производят на чистейшем магнии, что приводит к повышению пластичности и коррозионной стойкости.

Сплавы МЛ5 и МЛ6 в литом состоянии хрупки из-за значительного количества эвтектических включений γ-фазы, образующейся в результате неравновесной кристаллизации. Эти включения могут быть переведены в твердый раствор гомогенизацией при 415–420 °С в течение 12–14 ч. Гомогенизация (закалка) приводит к повышению и прочностных, и пластических свойств фасонных отливок. Прочностные свойства сплавов МЛ4, МЛ5 и МЛ6 можно дополнительно повысить искусственным старением.

Сплавы *второй группы*, относящиеся к системе Mg–Zn–Zr, по сравнению со сплавами системы Mg–Al–Zn, обладают следующими преиму-

ществами: 1) более высокими прочностными характеристиками; 2) малой чувствительностью механических свойств отливок к толщине сечения; 3) более высоким отношением предела текучести к временному сопротивлению разрыву; 4) меньшей чувствительностью механических свойств к влиянию микрорыхлоты.

Типичный представитель этой группы сплавов – сплав МЛ12. Этот сплав отличается высокой прочностью, хорошей коррозионной стойкостью, лучшими литейными свойствами; отливки из этого сплава обладают большой плотностью. Сплав термически упрочняется путем закалки с 400 ^{o}C и искусственного старения при 150 ^{o}C в течение 50 ч.

Сплав МЛ15 отличается от сплава МЛ12 дополнительным легированием лантаном, который повышает жаропрочные свойства, улучшает свариваемость, уменьшает склонность к образованию микрорыхлот и горячих трещин. Сплав термически упрочняется старением при 300 ^{o}C в течение 6 ч.

Сплавы этой группы МЛ8, МЛ17 и МЛ18 дополнительно легированы кадмием; кадмием и неодимом, кадмием и серебром соответственно. Кадмий повышает механические свойства и улучшает технологическую пластичность сплавов системы Mg–Zn–Zr, а неодим и серебро увеличивают прочностные характеристики.

Сплавы *третьей группы* МЛ9, МЛ10, МЛ11, МЛ19, относящиеся к системе Mg–РЗМ–Zr, отличаются высокой жаропрочностью.

Основной легирующий элемент в сплавах МЛ9, МЛ10 – неодим; в сплаве МЛ19 – неодим, иттрий, а в МЛ11 – цериевый мишметалл (75 % Ce, остальное РЗМ). Сплавы на основе системы Mg–Nd (МЛ9, МЛ10) отличаются высокими механическими свойствами при комнатной температуре, высокой жаропрочностью, хорошими литейными и технологическими свойствами. Сплав МЛ19 этой системы относится к наиболее жаропрочным сплавам на основе магния (табл. 4.7).

Из всего производимого магния около половины идет на легирование алюминиевых сплавов. Остальной магний расходуют на производство магниевых сплавов. Чистый магний обладает недостаточно высоким комплексом механических свойств. Изделия из магния не изготавливают. Технический магний используют в пиротехнике; в качестве раскислителя и модификатора – в металлургии. В технике используют в основном магниевые сплавы. В самолетостроении из магниевых сплавов изготавливают колеса и вилки шасси, различные рычаги, корпуса приборов, насосов, коробок передач, фонари и двери кабин, детали планера самолета. Магниевые сплавы успешно используют в конструкциях вертолетов, в аэрокосмической промышленности.

Магниевые сплавы нашли применение в конструкции автомобилей, особенно гоночных (колеса, картеры, крышки, маслопомпы); в приборостроении (бинокли, кино- и фотоаппараты, мотопилы, пылесосы и др.).

Из-за высокой демпфирующей способности из магниевых сплавов изготавливают кожуха для размещения электронной аппаратуры управляемых снарядов.

Магниевые сплавы применяют для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов в атомных реакторах, так как магний имеет малую способность поглощать тепловые нейтроны и не взаимодействует с ураном.

Магниевые сплавы используют в текстильной промышленности (например, бобины, шпульки, катушки и др.).

Магний идет также на получение титана магнийтермическим способом.

Фазы Mg_2Si, Mg_2Sn, MgZn, Mg_3Sb_2 являются полупроводниками, поэтому их применяют в радиоэлектронике [1–5, 13, 17].

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите виды термической обработки магниевых сплавов.
2. С какой целью проводят гомогенизацию магниевых сплавов?
3. С какой целью выбирают технологию рекристаллизационного отжига и отжига для снятия напряжений?
4. Каковы особенности закалки и старения магниевых сплавов?
5. Каков механизм старения магниевых сплавов?
6. Перечислите дефекты термической обработки магниевых сплавов.
7. Каковы основные свойства магния?
8. Как магний взаимодействует с примесями и газами?
9. Как магний взаимодействует с легирующими элементами?
10. Дайте классификацию магниевых сплавов.
11. Приведите химический состав, маркировку, структуру, свойства, термообработку. Где применяют деформируемые магниевые сплавы общего назначения?
12. Охарактеризуйте химический состав, маркировку, структуру, свойства, термообработку, применение высокопрочных сплавов.
13. Дайте описание химического состава, маркировки, структуры, свойств, термообработки, применения жаропрочных сплавов.
14. Охарактеризуйте химический состав, маркировку, структуру, свойства, термообработку, применение сверхлегких сплавов.
15. Каковы химический состав, маркировка, структура, свойства, термообработка, применение литейных магниевых сплавов?

5. ТИТАН И ЕГО СПЛАВЫ

При разработке технологии термической обработки титана и его сплавов необходимо учитывать следующие их способности: полиморфное превращение титана, низкую теплопроводность, высокую химическую активность, склонность к наводораживанию.

Титановые сплавы чаще подвергают отжигу, закалке, старению, реже – химико-термической и термической обработке.

5.1. Принципы выбора режимов отжига

Гомогенизационный отжиг для титановых сплавов не применяют, так как гомогенизация слитков не вносит существенного изменения в характер микроструктуры и уровень механических свойств исследованных полуфабрикатов.

Дорекристаллизационный, *рекристаллизационный отжиг*, а также *отжиг для уменьшения остаточных напряжений* применяют лишь для α- и β-сплавов с термодинамически устойчивой β-фазой. Фактические температуры начала и конца рекристаллизации в сопоставлении с температурами полиморфного превращения, а также режимы отжига полуфабрикатов из сплава ВТ6 даны в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Температуры полного полиморфного превращения ($t_{п.п}$), начала ($t_Р^н$) и конца ($t_Р^к$) рекристаллизации, режимы простого отжига сплава ВТ6

A_{c3}, °С	$t_{п.п}$, °С	$t_Р^н$, °С	$t_Р^н / t_{п.п}$	$t_Р^к$, °С	$t_Р^к / t_{п.п}$	Температура отжига, °С	
						Листы и листовые полуфабрикаты	Прутки, поковки, штамповки
980–1010	990	850	0,85	950	0,95	750–800	750–800

Температура рекристаллизационного отжига должна быть выше температуры начала рекристаллизации. Но она не должна быть чрезмерно высокой, если необходимо получить достаточно мелкозернистый материал. Кроме того, при высоких температурах отжига образуется значительный альфированный слой (слой, обогащенный кислородом).

Свойства α-сплавов после до- и рекристаллизационного отжига не зависят от скорости охлаждения.

Отжиг (α + β)-сплавов сочетает элементы отжига первого рода, основанного на рекристаллизационных процессах, и отжига второго рода, основанного на фазовой перекристаллизации.

Кроме приведенного выше разделения видов отжига по процессам, протекающим в металле при нагреве (до- и рекристаллизационный отжиг; отжиг для уменьшения остаточных напряжений; отжиг, включающий фазовую перекристаллизацию), отжиг (α + β)-сплавов еще классифицируют по технологии. Различают простой, изотермический и двойной отжиг.

Самый простой режим отжига (α + β)-сплавов заключается в их нагреве при наинизших температурах, достаточных для довольно полного разупрочнения, с последующим охлаждением на воздухе или по заданному режиму. *Простой отжиг* (α + β)-сплавов является дорекристаллизационным, так как проводится при температурах ниже начала рекристаллизации (табл. 5.1). Охлаждение на воздухе после простого отжига приемлемо не для всех сплавов. Механические свойства (α + β)-сплавов с большим содержанием β-стабилизаторов и β-сплавов существенно зависят от скорости охлаждения после отжига.

Изотермический отжиг применяют для (α + β)-сплавов. Он состоит из нагрева сплава при сравнительно высоких температурах, достаточных для полигонизации или рекристаллизации, охлаждения до температур, обеспечивающих высокую стабильность β-фазы, выдержки при этой температуре с последующим охлаждением на воздухе. Для перехода от первой ступени ко второй полуфабрикаты и изделия или охлаждают с печью до температуры второй ступени, или переносят в другую печь. Изотермический отжиг обеспечивает более высокие пластичность, термическую стабильность и длительную прочность, чем простой отжиг. Применяют изотермический отжиг для жаропрочных сплавов.

Двойной ступенчатый отжиг отличается от изотермического тем, что после отжига на первой ступени сплав охлаждают до комнатной температуры на воздухе, а затем снова нагревают до температуры второй ступени – она ниже, чем на первой ступени.

В отличие от простого и изотермического отжига, приводящих к разупрочнению сплавов, двойной отжиг, наоборот, вызывает повышение прочностных характеристик при некотором снижении пластичности.

Продолжительность простого отжига и первой ступени изотермического и двойного отжига определяется сечением детали или полуфабриката: при максимальном сечении, мм – 1,5; 1,6–2,0; 2,1–6,0; 6,1–50 время выдержки, мин, составит 15, 20, 25, 60 соответственно. При сечениях более 50 мм рекомендуют увеличивать выдержку до 2 ч.

Для уменьшения остаточных напряжений применяет *неполный отжиг* при температурах ниже температуры начала рекристаллизации продолжительностью 0,5–2 ч с последующим охлаждением на воздухе. Чтобы снять напряжения, возникшие при сварке, продолжительность неполного отжига должна составлять 2–12 ч.

Крупнозернистую структуру титана и его сплавов исправляют двойной фазовой перекристаллизацией. Зерно при такой термообработке измельчается вследствие внутрифазового наклепа при фазовых превращениях и последующей рекристаллизации при повторном нагреве.

В однофазных α-сплавах при литье не возникает высоких остаточных напряжений, поэтому отжиг не требуется. Отливки из литейных (α + β)-сплавов отжигают для уменьшения остаточных напряжений и стабилизации структуры. Отжиг литейных сплавов проводят по тем же режимам, что и для деформируемых титановых сплавов.

5.2. Принципы выбора режимов закалки и старения

Упрочнение титановых сплавов при закалке и старении определяется их фазовым составом после закалки и количеством метастабильных фаз. При этом поведение сплавов при закалке и старении существенно зависит от того, какие элементы (β-эвтектоидообразующие или β-изоморфные) определяют фазовый состав закаленных сплавов.

Закалка

Закалка титановых сплавов может быть двух видов: с полиморфным превращением и без него. Закалку без полиморфного превращения можно проводить как из β-, так и из (α + β)-области. Результатом ее является фиксация метастабильной β-фазы. Закалку с полиморфным превращением также осуществляют как из β-, так и из (α + β)-области, но результатом ее будут метастабильные мартенситные фазы α' и α''. Практика показала, что лучшее сочетание прочностных, пластических и эксплуатационных свойств получается при закалке без полиморфного превращения, т.е. в случае, когда мартенситные фазы не образуются.

Возможность фиксировать различные фазы при закалке определяют концентрацией β-стабилизаторов в сплаве (рис. 5.1). При закалке с темпе-

ратур, соответствующих β-области, сплавы, лежащие левее т. C_1, закаливают на α'-фазу (мартенсит). Сплавы, находящиеся между т. C_1 и т. $C'_{кр}$, закаливают на α"-фазу. В сплавах, расположенных между тт. $C'_{кр} - C''_{кр}$, фиксируют фазы (α"+ β + ω). В сплавах, лежащих между тт. $C''_{кр} - C'''_{кр}$, после закалки образуются (β + ω)-фазы. При концентрациях легирующего элемента больше т. $C'''_{кр}$ при закалке фиксируют однофазную β-структуру. Некоторые легирующие элементы (алюминий, цирконий, олово) подавляют образование ω-фазы в сплавах титана с изоморфными β-стабилизаторами при закалке, поэтому у этих сплавов нет третьей критической концентрации $C'''_{кр}$.

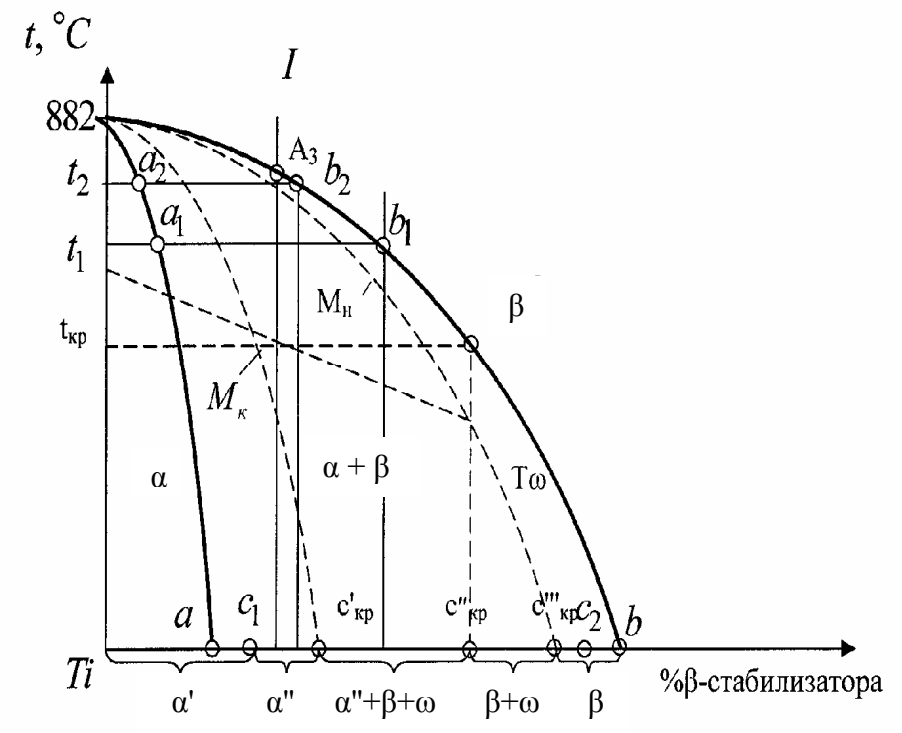


Рис. 5.1. Фазовый состав титановых сплавов с изоморфными β-стабилизаторам и после закалки из β-области

На рис. 5.1 представлена низкотемпературная часть диаграммы состояния сплавов титана с изоморфными β-стабилизаторами. На эту диаграмму нанесены линии начала $M_н$ и конца $M_к$ мартенситного превращения, а также линии начала (β → ω)-превращения ($T_ω$). Линии $M_к$ и $T_ω$ смещаются к более низким температурам с увеличением содержания β-стабилизатора и достигают комнатной температуры при концентрациях $C'_{кр}$ и $C'''_{кр}$. Температуру $M_н$ также снижают с увеличением содержания β-стабилизатора.

α' – *мартенсит* (фаза игольчатого строения), который представляет собой пересыщенный твердый раствор замещения легирующих элементов в Ti–α (имеет ГПУ решетку).

α" – *мартенсит*, который образуется при большей степени легированности (имеет ромбическую решетку). Переход от α'- к α"-структуре сопровождается уменьшением прочности и твердости сплавов и повышением их пластичности.

Метастабильная промежуточная фаза ω трудно обнаруживается металлографически, так как когерентна решетке β-твердого раствора (имеет гексагональную решетку с периодами a = 0,46 нм; c = 0,282 нм). Появление этой фазы вызывает повышение твердости и хрупкости титановых сплавов.

β-*твердый раствор* легирующих элементов в Ti_β имеет решетку ОЦК.

Если содержание легирующего элемента не превышает концентрацию C_2 (рис. 5.1), то зафиксированная закалкой β-фаза распадается при приложении напряжений, потому ее называют механически нестабильной. При содержании легирующих элементов, превышающих т. C_2, полученная закалкой β-фаза не испытывает превращений под действием напряжений, ее называют механически стабильной.

При закалке с температур, соответствующих (α + β)-области, α-фаза не испытывает фазовых превращений, а в β-фазе развиваются те же превращения, что и в сплавах равного с β-фазой состава при закалке из β-области. Если сплав *I* (рис. 5.1) нагреть под закалку до температуры t_1, то его структура будет представлена α-фазой состава a_1 и β-фазой состава b_1. Сплав состава т. b_1 при закалке из β-области приобретает структуру (α" + β + ω). Структура сплава *I* после закалки с температуры t_1 будет (α + α" + β + ω). Соответственно, структура сплава *I* после закалки с температуры t_2 будет α + α".

Температуру, при которой в титановых сплавах (α + β)-структура сменяется β-структурой, называют температурой (α + β/β)-перехода, или применяют термин: температура конца (α → β)-превращения при нагреве. Температуру, разделяющую фазовые области (α + β) и β, обозначают A_3, добавляя букву «*C*» (нагрев) или «*r*» (охлаждение). Температуру эвтектоидного превращения обозначают A_1.

Критическая концентрация ($C"_{кр}$) соответствует наименьшему содержании β-стабилизаторов, при котором закалкой фиксируется β-фаза с ω-фазой внутри нее, а мартенситное превращение подавляется (рис. 5.1). В титановых сплавах важна также критическая температура $t_{кр}$, соответствующая второй критической концентрации $C"_{кр}$. При закалке сплавов с температур выше $t_{кр}$ образуется мартенситная фаза; при закалке с более низких температур превращение β-фазы в мартенсит исключено.

В табл. 5.2. приведен режим термической обработки сплава ВТ6.

В титановых (α + β)-сплавах после закалки с температур, близких к $t_{кр}$, наблюдают провал предела текучести $\sigma_{0,2}$, связанный с распадом метастабильной β-фазы и мартенсита α" под действием напряжений. В ряде

случаев наблюдают также провал временного сопротивления $\sigma_в$. После закалки сплавы подвергают старению. Оптимальное сочетание механических свойств состаренных (α + β)-сплавов наблюдают после закалки с температур между $t_{кр}$ и A_{c3}.

Таблица 5.2

Режим упрочняющей термической обработки сплава ВТ6

A_{c3}, °С	$t_{кр}$, °С	% β-фазы	Температура, °С		Продолжительность старения, ч
			нагрева под закалку	старения	
980–1010	850	20–30	900–950	450–550	2-4

Закалку титановых сплавов чаще проводят в воде (ВТ6, ВТ14, ВТ16) или в масле. Некоторые сплавы (ВТ15, ВТ22) закаливают при охлаждении на воздухе.

Продолжительность нагрева под закалку выбирают такой же, как и при простом отжиге.

Время переноса деталей после нагрева под закалку в закалочный бак должно быть минимальным. Это требование менее жестко для сплавов ВТ22, ВТ15, ВТ30. Перерыв между закалкой и старением для всех сплавов не регламентирован.

Титановые сплавы не нашли широкого практического применения в закаленном состоянии. Вместе с тем от температуры нагрева под закалку и от других параметров этого процесса в значительной мере зависит состав и количество фиксируемых метастабильных фаз, что в свою очередь оказывает решающее влияние на уровень механических свойств титановых сплавов при последующем старении.

Старение (отпуск)

Старение (или отпуск) применимы только для материалов, находящихся в закаленном состоянии, и главным процессом, протекающим при этом, является распад метастабильного твердого раствора. При закалке без полиморфного превращения распадается пересыщенный твердый раствор (этот процесс принято называть *старением*). А при закалке с полиморфным превращением распадается мартенситная фаза (процесс распада мартенсита называют *отпуском*). Основными параметрами процесса старения и отпуска являются температура нагрева и время выдержки. Скорость нагрева и охлаждения, как правило, играют второстепенную роль.

На практике для титановых сплавов в основном применяют закалку без полиморфного превращения, поэтому наиболее распространенным является процесс старения.

Старение применяют с целью повышения прочности титановых сплавов, которая может увеличиваться от 10 до 90–100 %. Уровень прочностных и пластических свойств полностью зависит от фазовых и структурных превращений, происходящих в сплаве как при закалке, так и при последующем старении.

Максимальное упрочнение можно получить в сплавах так называемого «критического состава», в которых сочетается высокая метастабильность β-фазы с достаточно большой концентрацией β-стабилизирующих элементов. К этому классу можно отнести сплавы, находящиеся между точками $C''_{кр}$ и C_2 (рис. 5.1). В сплавах, расположенных правее т. C_2, распад β-фазы проходит вяло и упрочнение невелико.

Упрочнение при старении обусловлено процессами распада β и α''-фаз. Повышение прочностных характеристик из-за распада α'-фазы невелико. Упрочнение, обусловленное ω-фазой, в настоящее время практически не используют из-за хрупкости сплавов, получаемых при этом способе упрочнения. Чтобы избежать такой хрупкости титановые сплавы подвергают старению по режимам, не приводящим к ее образованию, чаще всего при 500–600 °С. При этих температурах из β-твердого раствора выделяется дисперсная α-фаза, повышающая прочность и твердость. Если β-фаза распадается без образования ω-фазы или объем ее невелик, то сплавы можно подвергать старению и при более низких температурах. При низкотемпературном старении выделения α-фазы более дисперсны и поэтому обеспечивают большее упрочнение.

Старение в (α + β)-сплавах протекает во времени тем более интенсивно, чем меньше в них β-стабилизаторов. Например, в сплаве ВТ6 уже после старения в течение 1-2 ч при 400–600 °С достигается максимум прочности, а затем следует разупрочнение. Продолжительность старения обычно выбирают большей, чем время, необходимое для достижения максимальной прочности. Это обусловлено тем, что при максимальной прочности слишком низки пластические свойства, чтобы обеспечить надежную, безаварийную эксплуатацию изделий и конструкций, т.е. титановые сплавы, по существу, применяют в состоянии небольшого перестаривания.

Титановые сплавы подвергают старению по одно- и двухступенчатому режимам. Чаще применяют одноступенчатое старение. При двухступенчатом старении температуру старения на второй ступени выбирают более высокой, чем на первой. Двухступенчатый режим старения обеспечивает более высокий комплекс механических свойств по сравнению с одноступенчатым. Отливки из титановых (α + β)-сплавов не подвергают упрочняющей термической обработке, так как при пластинчатой структуре, ха-

рактерной для литого состояния, пластичность термически упрочненных сплавов очень низка. По этой же причине считают, что деформируемые (α + β)- и β-сплавы можно подвергать упрочняющей термической обработке, если исходная структура равноосная, мелкозернистая, а не пластинчатая.

5.3. Водородная хрупкость титана и его сплавов. Защита от газонасыщения

Водородная хрупкость титана и его сплавов проявляется в резком снижении механических свойств при содержаниях водорода, больших критического значения. Водород сравнительно мало влияет на механические свойства металлов при испытаниях на разрыв со стандартными скоростями деформации. О склонности титана и его сплавов к водородной хрупкости обычно судят по результатам испытаний на ударную вязкость и замедленное разрушение.

Титановые сплавы с небольшим количеством β-фазы наиболее склонны к водородной хрупкости. Высокая склонность к водородной хрупкости титановых сплавов с небольшим количеством β-фазы (2–5 %) связана с тем, что водород в (α + β)-сплавах концентрируется в β-фазе.

Алюминий увеличивает растворимость водорода в α-фазе и затрудняет образование гидридной фазы, поэтому увеличение содержания алюминия в α-титановых сплавах – эффективный способ уменьшения их склонности к водородной хрупкости. Так, гидридная хрупкость в чистом титане развивается при содержании водорода более 0,01 %, а в сплаве ВТ5 (Ti + 5 % A1) – более 0,035 % (по массе).

Растворимость водорода в β-фазе значительно больше, чем в α-фазе, и поэтому титановые сплавы с β- или с (α + β)-структурой с достаточно большим количеством β-фазы мало склонны к водородной хрупкости. Водородная хрупкость сплавов этого типа начинает развиваться еще до появления видимых выделений гидридов, что обусловлено охрупчиванием β-фазы растворенным в ней водородом. Эта хрупкость аналогична хладноломкости, вызванной такими примесями внедрения, как кислород, азот, и связана с тем, что атомы водорода блокируют источники дислокаций во вторичных плоскостях скольжения и уменьшают скорость движения генерированных ими дислокаций. Последующее выделение гидридов вызывает гидридную хрупкость, что переводит металл в полностью хрупкое состояние.

Водородная хрупкость в титановых сплавах в наиболее опасной форме проявляется при замедленном разрушении, под которым понимают

зарождение и развитие в металле, находящемся под постоянным или мало изменяющимся по величине напряжением, трещин, ведущих в конечном итоге к разрушению образца или изделия. Замедленное разрушение сводится по существу к тому, что в результате направленной диффузии атомов водорода в поле напряжений или транспортировки атомов водорода дислокациями в локальных областях перед вершиной трещины создается такая концентрация водорода, при которой или выделяются гидриды, или β-фаза становится хрупкой.

В настоящее время установлены максимально допустимые концентрации водорода в титане и его сплавах:

Сплав	ВТ1-00	ВТ1-0	ОТ4-1	ОТ4-1В	ОТ4	ОТ4В
Содержание водорода, % мас.	0,008	0,010	0,005	0,010	0,010	0,010

В остальных сплавах допускается не более 0,012–0,15 % водорода. Металлургическая промышленность в настоящее время выпускает полуфабрикаты с содержанием водорода меньше максимально допустимых значений. Однако при последующих технологических операциях, особенно связанных с травлением полуфабрикатов, содержание водорода в титане и его сплавах может существенно возрастать. Помимо этого, возможно наводороживание титановых изделий в процессе их эксплуатации. Поэтому при выборе титановых сплавов для тех или иных применений следует учитывать вероятность развития в них водородной хрупкости и при необходимости заменять один сплав другим, в котором водородная хрупкость не развивается при практически возможных концентрациях водорода.

Для *защиты* титана и его сплавов *от газонасыщения* при нагреве под обработку давлением и термическую обработку разработали различные защитные покрытия. Они необходимы для предотвращения окисления, а также защищают титан от наводороживания. Наиболее широко применяют эмали ЭВТ-8, ЭВТ-8А, ЭВТ-23. Эмаль ЭВТ-23 обеспечивает надежную защиту титановых сплавов до высоких температур: 750–830 ^{o}С. При нагреве титановых сплавов, покрытых эмалью Э8Т-23, выше 830–850 ^{o}С начинается их газонасыщение, хотя и значительно менее интенсивное, чем при нагреве на воздухе.

Устойчивую и прочную защитную пленку образуют боросиликатные и алюмосиликатные стекла. Используют также металлические покрытия.

Эффективным способом защиты титановых сплавов от окисления является термическая обработка их в среде инертных газов, например, в аргоне или в гелии.

Рациональным способом борьбы с наводороживанием металла при технологических операциях является удаление водорода из готовых деталей и элементов конструкций вакуумным отжигом, который приводит также к снятию нежелательных остаточных напряжений.

5.4. Термомеханическая обработка

Термомеханическую обработку (ТМО) титановых сплавов применяют ограниченно. ТМО α- и псевдо-α-титановых сплавов не приводит к существенному повышению их прочности по сравнению со сталью, однако резко повышает однородность структуры и свойств по сечению и длине изделий. ТМО (α + β)-сплавов приводит к повышению их прочности на 5–30 % по сравнению с прочностью после стандартной закалки и старения при одновременном увеличении поперечного сужения.

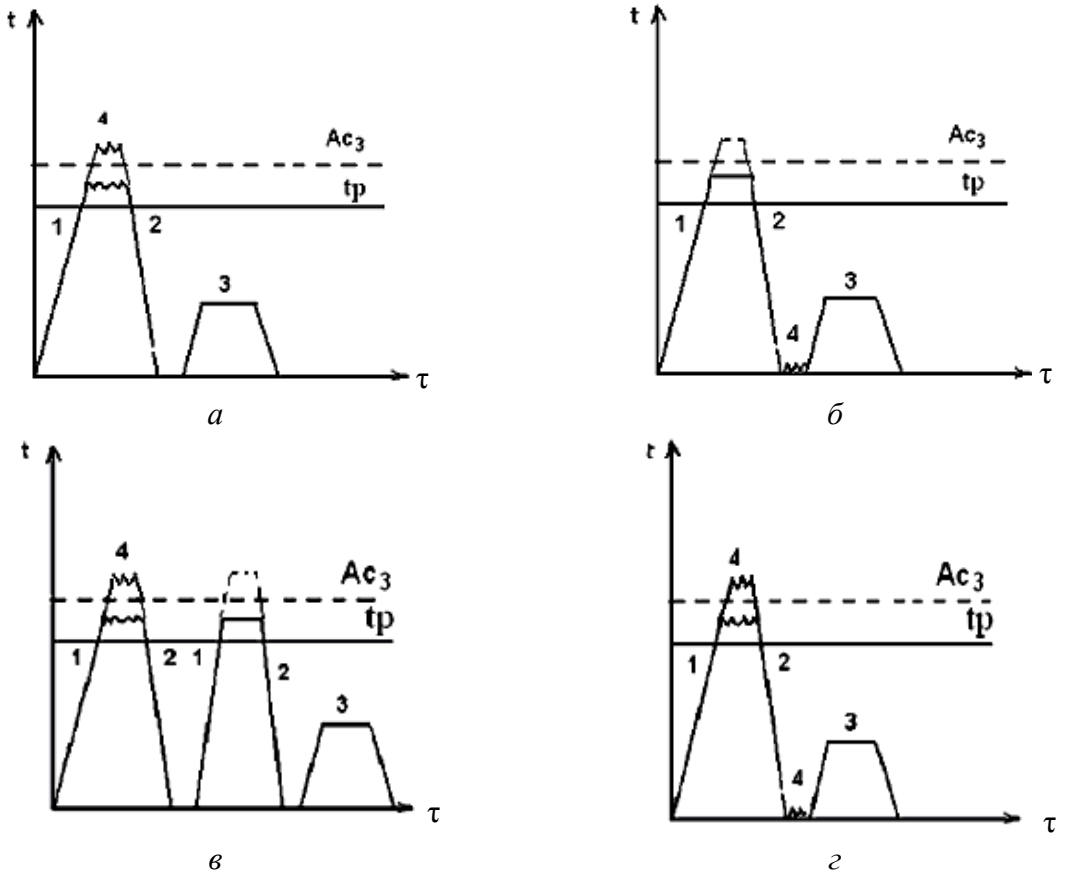


Рис. 5.2. Основные схемы ТМО титановых сплавов: *а* – ВТМО; *б* – НТМО; *в* – ПТМО; *г* – комбинированная (ВТМО + НТМО); 1 – нагрев под закалку и деформация; 2 – охлаждение в воде; 3 – старение; 4 – деформация; $t_р$ – температура рекристаллизации; Ac_3 – температура (α + β/β)-перехода

Высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО) титановых сплавов заключается в горячей деформации сплава в (α + β)- или β-области, закалке и старении (рис. 5.2).

В результате закалки, осуществляемой сразу после окончания горячей деформации, в металле подавляются рекристаллизационные процессы

и сохраняются, хотя бы частично, особенности структуры и тонкого строения горячедеформированного металла. Старение сплава с такой структурой обеспечивает повышенные механические свойства, по сравнению с упрочняющей термической обработкой, включающей стандартную закалку и старение.

За счет применения НТМО (рис. 5.2, *б*) удалось получить большую прочность, но меньшую пластичность, чем при ВТМО. Положительные результаты достигнуты при предварительной (ПТМО) и комбинированной ТМО. Однако считают [4], что большее применение найдет ВТМО, которая успешно используется при прессовании, прокатке и штамповке.

5.5. Химико-термическая обработка

Из всех видов химико-термической обработки (ХТО) наиболее широко для титана и его сплавов применяют азотирование и оксидирование. В последнее время создан новый способ – термоводородная обработка (ТВО), которая основана на обратном легировании водородом.

Азотирование в десятки раз повышает износостойкость и жаростойкость титановых изделий. Вместе с тем существенно снижаются такие характеристики пластичности, как относительное удлинение и особенно поперечное сужение; предел выносливости на базе 10^7 циклов уменьшается на 10–25 %. К тому же азотированный слой тонок, и поэтому доводка азотированных деталей до нужных размеров встречает существенные затруднения. В связи с этим азотирование титана и его сплавов, хотя и является наиболее распространенным видом химико-термической обработки, применяется в ограниченных масштабах.

Поверхностного упрочнения титана и его сплавов достигают также *оксидированием*. Окисные слои большой толщины, образующиеся в результате окисления при температурах выше 850–900 ^{o}C, отрицательно влияют на механические и служебные свойства титана и его сплавов.

В настоящее время в промышленности применяют три технологические схемы оксидирования:

- на воздухе при 700–800 ^{o}C с последующим медленным охлаждением с печью.
- на воздухе при 850 ^{o}C с последующим охлаждением в воде для удаления слоя окалины.
- в засыпке графитом или песком при 700–850 ^{o}C с последующим охлаждением вместе с засыпкой на воздухе.

При выборе режимов оксидирования для того или иного конкретного применения учитывают, что с понижением температуры уменьшается вредное влияние диффузионного слоя на циклическую прочность сплава, но вместе с тем уменьшается толщина оксидированного слоя.

Изделия из титановых сплавов, полученные с использованием технологий фасонного литья, имеют низкий уровень механических и эксплуатационных свойств, что определяется пористостью, микроликвацией, неблагоприятной микроструктурой (крупное зерно, крупнопластинчатое внутрезеренное строение). Устранить пористость возможно, используя высокотемпературную газостатическую обработку (ВГО). Однако ВГО практически не влияет на структуру литого металла в тех зонах отливки, где поры отсутствуют. Применение отжига для устранениия остаточных литейных напряжений не приводит к повышению прочности сплавов.

Создан новый эффективный способ управления структурой титановых сплавов – *термоводородная обработка* (ТВО), которая основана на обратимом легировании водородом. Разработаны научные основы ТВО, которая способствует улучшению структуры сплавов различных классов. Одним из наиболее перспективных направлений применения ТВО является преобразование литой структуры с целью повышения комплекса механических свойств отливок. В работе А.А.Ильина с сотрудниками, опубликованной в 2002 г. был предложен метод повышения комплекса механических свойств литых псевдо-α- и (α + β)-титановых сплавов, основанный на сочетании ВГО и ТВО.

Цель обработки литых сплавов – получение мелкодисперсной внутризеренной (α + β)-структуры (при сохранении размеров исходного β-зерна), которая обеспечивает высокие кратковременную прочность и сопротивление усталости. Исследования провели на литом псевдо-α-сплаве ВТ20Л, высокопрочном литом (α + β)-сплаве ВТ23Л и жаропрочном псевдо-α-сплаве Ti-6242 (широко используют за рубежом: Ti –6 % Al–2 % Mo–4 % Zr–2 % Sn).

Разработка режимов ТВО основана на анализе взаимодействия сплавов с водородом, фазовых равновесий в системе сплав–водород, влияния термического воздействия на фазовый состав и структуру сплавов, исследовании процессов, происходящих при вакуумной обработке и т.д.

Одной из проблем повышения качества фасонных отливок и уровня их свойств является устранение пористости. ВГО повышает плотность литого материала, устраняя (частично или полностью) пористость. Исходная литая структура сплавов при ВГО практически не меняется. Введение в титановые сплавы определенного количества водорода приводит к эффекту водородного пластифицирования, который обусловлен снижением предела текучести сплава при температурах деформации. Поэтому проведение

ВГО предварительно наводороженного металла может оказаться эффективным как для устранения пор, так и для улучшения конечной структуры.

Предложены два способа сочетания термоводородной и газостатической обработки: 1 – проведение ТВО после ВГО; 2 – проведение ВГО предварительно наводороженного сплава. Окончательный вакуумный отжиг отливок после обработки по способам 1 и 2 для удаления водорода проводили при 750 °С.

Для устранения микроликвации литые образцы сплавов ВТ20Л и ВТ23Л перед дальнейшей обработкой подвергали гомогенизирующему отжигу (ГО) в вакууме при температурах 1000 °С (ВТ20Л) и 970 °С (ВТ23Л) в течение 1 ч.

ВГО заготовок сплава Ti-6242 проводили при 920 °С. Режим ТВО включал наводороживание до концентрации 0,8 % в интервале температур 900–820 °С и вакуумный отжиг при 750 °С в течение 4 ч.

Часть заготовок с целью укрупнения структурных составляющих и повышения пластичности после ТВО подвергали отжигу при 950 °С в течение 1 ч с последующим охлаждением на воздухе.

Все заготовки (в состояниях: литье + ВГО; ТВО; ТВО + отжиг) подвергали окончательному старению при 590 °С, 8 ч для достижения равновесного состояния и выделения дисперсной α_2-фазы.

Было установлено, что максимальное измельчение α-пластин в теле β-зерна достигают при концентрации водорода 0,5–0,9 %. Рекомендуется выбирать концентрацию водорода равной 0,8 %. Оптимальной температурой вакуумного отжига считают 750 °С. Параметры ВГО: давление в газостате 155 МПа, температура 950 °С.

Структура образцов после обработки по обоим способам однородная по сечению и представляет собой мелкодисперсную пластинчатую α-фазу в β-матрице и тонкую α-оболочку по границе исходного β-зерна. Степень дисперсности структуры при обработке по способу 1 несколько выше, чем по способу 2, что обусловлено большей концентрацией вводимого водорода: 1-й способ – 0,8 % водорода; 2-й способ – 0,5 и 0,3 % водорода.

После обработки по двум способам конечное содержание водорода в образцах, определенное спектральным методом, не превышало 0,006 % (мас.).

Механическим испытаниям подвергали образцы в исходном литом состоянии после ВГО, а также после обработки по способам 1 и 2 (табл. 5.3).

Установлено, что обработка по обоим предложенным способам приводит к повышению прочности на 15–20 % по сравнению с исходным литым состоянием.

Сочетание ВГО и ТВО по способу 1 приводит к увеличению предела выносливости в два раза по сравнению с исходным литым состоянием. Достигнутый уровень сопротивления усталости превышает даже характеристики этих сплавов в деформированном состоянии. Это объясняют как

дополнительным повышением плотности отливок, так и благоприятным изменением структуры. Полученная мелкодисперсная внутрезеренноя структура обладает повышенным сопротивлением усталостному разрушению.

Таблица 5.3

Механические свойства сплавов ВТ23Л и ВТ20Л после различной обработки

Сплав	Состояние, способ обработки	γ, кг/м^3	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	ψ, %	KCU, МДж/м^2
ВТ23Л	Исходное литое	4418	1000	960	7,2	15,0	0,47
	Литое + ГО +ВГО	4556	980	940	9,4	18,9	0,59
	Способ 1 (ГО + ВГО + ТВО)	4560	1190	1120	8,5	19,0	0,56
	Способ 2 (ГО + НО + ВГО + ВО)	4563	1110	1060	8,9	19,6	0,56
ВТ20Л	Исходное литое	4403	860	820	9,0	19,0	0,55
	Литое + ГО + ВГО	4507	910	870	9,8	19,6	0,62
	Способ 1 (ГО + ВГО + ТВО)	4510	1080	990	8,9	17,5	0,57
	Способ 2 (ГО + НО + ВГО + ВО)	4512	1060	960	9,3	19,6	0,60

Примечание: НО – наводороживающий отжиг; ВО – вакуумный отжиг; ГО – гомогенизирующий отжиг; γ – плотность отливки.

Предложенные способы обработки приводят также и к стабилизации свойств сплавов.

Исследовали сплав Ti-6242, который широко используют за рубежом в качестве жаропрочного материала для изготовления лопаток и дисков компрессора авиадвигателей с рабочей температурой до 500 ^{o}C. В результате обработки по рекомендуемому режиму в сплаве Ti-6242 была получена структура, представляющая собой чрезвычайно мелкие пластины α-фазы толщиной менее 1 мкм в объеме исходного β-зерна. Зерно имеет тонкую, частично фрагментированную α-оболочку. Такая структура очень эффективно препятствует генерации и движению дислокаций, что способствует повышению прочности и работы зарождения усталостной трещины, но при этом снижается пластичность. Проведение после ТВО отжига при 950 ^{o}C (α +β)-область, приводит к укрупнению частиц α-фазы в теле β-зерна до 2-3 мкм и увеличению толщины α-оболочки. В процессе охлаждения от 950 ^{o}C со скоростью около 10 ^{o}C/с происходит распад β-фазы с выделением очень мелких пластин «вторичной» α-фазы толщиной менее 1 мкм.

Заключительное старение при 590 ^{o}C в течение 8 ч должно приводить к дополнительному выделению мелкодисперсной α-фазы, достижению равновесного состава α- и β-фаз и частичному упорядочению в микрообъемах α-частиц (образованию когерентной α_2-фазы).

Результаты механических испытаний на растяжение сплава Ti-6242 при нормальной температуре приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Механические свойства сплава Ti-6242 после кратковременных испытаний на растяжение при нормальной температуре

Вид обработки	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %
ТВО	1135	1155	1,1
ТВО + отжиг при 950 °С 1 ч	1000	1055	4,7
Литье + ВГО	880	960	11,3

Анализ полученных результатов показывает, что ТВО приводит к существенному повышению предела текучести $\sigma_{0,2}$ (на 255 МПа) и временного сопротивления разрыву $\sigma_в$ (на 195 МПа) по сравнению с состоянием после литья и ВГО, но резкому снижению пластичности (δ = 1,1 %). Проведение после ТВО отжига, укрупняющего частицы α-фазы, также приводит к повышению $\sigma_{0,2}$ и $\sigma_в$ по сравнению с состоянием после литья и ВГО, но в меньшей степени (на 120 и 95 МПа соответственно). Пластичность сплава повышена до удовлетворительного уровня (δ = 4,7 %).

Таким образом, предложенные способы обработки литых титановых сплавов ВТ20Л, ВТ23Л и Ti-6242, основанные на различном сочетании ВГО, ТВО и термической обработки, дают существенное преобразование литой структуры и повышение плотности отливок. Сочетание ВГО и ТВО позволяет повысить прочностные (на 10–20 %) и особенно усталостные (в 1,5–2 раза) характеристики исследуемых сплавов по сравнению с литым состоянием при удовлетворительной пластичности и ударной вязкости. Это дает возможность прогнозировать высокую работоспособность и надежность изделий, полученных фасонным литьем.

5.6. Дефекты термически обработанных изделий и полуфабрикатов

При обработке изделий и полуфабрикатов могут возникать дефекты чисто термического происхождения. Рассмотрим наиболее типичные из них.

Нежелательная крупнозернистость может образоваться из-за перегрева металла выше точки Ac_3 или вследствие слишком больших выдержек при температурах, соответствующих верхней части (α + β)-области. *Отклонение* механических и служебных *свойств от заданных* техническими условиями возникает из-за нарушения технологических параметров термической обработки. Недопустимое *сильное газонасыщение* может

быть обусловлено термической обработкой в атмосфере с повышенным содержанием активных по отношению к титану газов. *Испарение легирующих элементов* из поверхностного слоя или по границам зерен происходит в процессе вакуумного отжига при слишком высоких температурах. *Коробление изделий или полуфабрикатов* возможно из-за недопустимо больших скоростей нагрева и охлаждения при термической обработке. Нельзя допускать *появления трещин*, обусловленных термическими и фазовыми напряжениями.

Основные способы борьбы с первыми пятью типами дефектов – это строгое соблюдение режимов термической обработки. Эти дефекты могут наблюдаться независимо от класса и уровня прочности сплава. Последний тип дефектов – трещины, обусловленные термическими и фазовыми напряжениями – характерен для сплавов с недостаточным запасом пластичности. Трещины возникают при неблагоприятных схемах укладки изделий в печах, в частности в дисках из сплавов ВТ3-1 и ВТ9. При старении в закаленных заготовках из высокопрочных сплавов ВТ22 и Ti6Al3Mo2Fe0,5Cr0,5Mn (опытный сплав) образуются тонкие трещины, направленные от поверхности к центру заготовок, причем это разрушение происходит без приложения внешних нагрузок. Температурно-временные условия начала самопроизвольного растрескивания описывают С-образными кривыми. Наиболее интенсивное растрескивание наблюдается при температуре старения, равной 400 ^{o}C. При температурах старения выше 500 и ниже 200 ^{o}C трещины в закаленных сплавах при старении не образуются.

Самопроизвольное растрескивание развивается под совместным воздействием термических (закалочных) и фазовых напряжений в условиях, когда затруднена релаксация напряжений. Наиболее эффективны следующие способы борьбы с растрескиванием: а) снижение температуры нагрева под закалку; б) повышение температуры старения до 500–550 ^{o}C, причем скорость нагрева до этих температур должна быть достаточно велика, чтобы не произошло растрескивание при нагреве; в) применение изотермической закалки; г) введение предварительного высокотемпературного старения (выше 500 ^{o}C) перед окончательным низкотемпературным.

5.7. Физические и механические свойства титана

Титан был открыт в 1789 г. Клапротом. И только начиная с 1948 г. титан стали применять в промышленности.

В земной коре содержится 0,6 % титана. Его атомный номер – 22.

Титан плавится при довольно высокой температуре – (1668 ±4) ^{o}C; скрытая теплота плавления и испарения титана почти в два раза больше, чем у железа. Температура кипения титана равна 3169 ^{o}C.

Известны две аллотропические модификации титана. Низкотемпературная α-модификация, существующая до 882,5 ^{o}C, обладает гексагональной плотноупакованной решеткой. При температуре 25 °C периоды решетки α-титана составляют: a = 0,29503 нм; c = 0,46831 нм; c/a = 1,5873; кратчайшие межатомные расстояния равны 0,2894 и 0,2951 нм.

Высокотемпературная β-модификация, устойчивая от 882,5 ^{o}C до температуры плавления, имеет объемно центрированную кубическую решетку. Период решетки β-титана при комнатной температуре, полученный путем экстраполяции данных для β-сплавов, равен 0,3282 нм.

Плотность α-титана при комнатной температуре равна 4,505 г/см^3. При переходе α-титана в β-титан объем металла несколько уменьшается. Титан обладает низкой теплопроводностью, которая в 13 раз меньше, чем у Al, и в 4 раза меньше по сравнению с Fe. Коэффициент термического расширения титана при комнатной температуре сравнительно мал; с повышением температуры он возрастает.

Модули упругости титана невелики и обнаруживают существенную анизотропию. При измерении в направлении оси *C* модуль Юнга равен 146 ГПа, а в перпендикулярном направлении – 106 ГПа. Для поликристаллического титана среднее значение модуля Юнга 103 ГПа. Титан имеет довольно высокое удельное электросопротивление.

Чистейший иодидный титан обладает высокими пластическими свойствами при сравнительно низкой прочности ($\sigma_в$ = 220–260 МПа; $\sigma_{0,2}$ = 100–125 МПа; δ = 50–70 %; ψ = 60–90 %).

Титан – химически активный металл. Во многих агрессивных средах он обладает исключительно высоким сопротивлением коррозии, т.к. на поверхности титана образуется защитная пленка из рутила (TiO_2).

Титан интенсивно реагирует лишь с четырьмя неорганическими кислотами: плавиковой, соляной, серной и ортофосфорной. Титан стоек в тех средах, которые не разрушают защитную оксидную пленку на его поверхности, и особенно в тех средах, которые способствуют ее образованию. Титан устойчив в разбавленной серной кислоте, уксусной и молочной кислотах, сероводороде, во влажной хлорной атмосфере, в царской водке и многих других агрессивных средах. Титан отличается высокой коррозионной стойкостью в морской воде.

Коррозионную стойкость титана в агрессивных средах можно значительно повысить легированием. Коррозионную стойкость титана в растворах серной, соляной и фосфорной кислот эффективно повышают рений, молибден, цирконий, ниобий, тантал.

Титан склонен к коррозии под напряжением в присутствии хлористого натрия; это явление получило название солевой коррозии. Солевая коррозия проявляется в том, что под действием напряжений в месте контакта поваренной соли, а также других галоидов с титановым сплавом возникают трещины, которые постепенно распространяются в глубь металла, приводя к преждевременному разрушению. Это растрескивание наблюдается при температурах примерно от 215 до 550 ^{o}C, т.е. в том температурном интервале, в котором применение титановых сплавов наиболее целесообразно.

Титан при достаточно высоких температурах взаимодействует с газами: кислородом, азотом, водородом, оксидом и диоксидом углерода, водяным паром, аммиаком.

Технический титан взаимодействует с кислородом особенно интенсивно при температурах выше 700 ^{o}C. Скорость поглощения титаном азота значительно меньше скорости поглощения кислорода. Поэтому при нагреве на воздухе в основном происходит окисление, а роль азота весьма незначительна, хотя воздух на 4/5 состоит из азота.

Титан при низких температурах абсорбирует чрезвычайно большие количества водорода. Например, при температуре 600 ^{o}C и давлении 0,1 МПа титан поглощает 32000 см^{3}/100 г водорода, в то время как железо при той же температуре – всего 1,31 см^{3}/100 г, а алюминий – 0,026 см^{3}/100 г. Реакция взаимодействия титана и его сплавов с водородом обратима, так что вакуумным отжигом водород из металла можно удалить.

Основной источник наводороживания при взаимодействии титана и его сплавов с окружающей средой – пары воды. При взаимодействии с титаном водяные пары разлагаются с образованием оксидной пленки на поверхности образца и водорода, который распределяется между газовой фазой и твердым титаном.

5.8. Взаимодействие титана с легирующими элементами и примесями

В соответствии с правилами Юм-Розери титан образует непрерывные твердые растворы с α- и β-модификациями циркония и гафния, а β-модификация титана – с ванадием, ниобием, танталом, хромом, молибденом и вольфрамом. С.Г. Глазунов разделил все легирующие элементы, в зависимости от влияния на полиморфизм титана, на три группы.

▪ *Первая группа* представлена α-стабилизаторами – элементами, повышающими температуру полиморфного превращения титана (рис. 5.3, *а*). Из металлов к числу α-стабилизаторов относятся алюминий, галлий и индий, из неметаллов – углерод, азот и кислород.

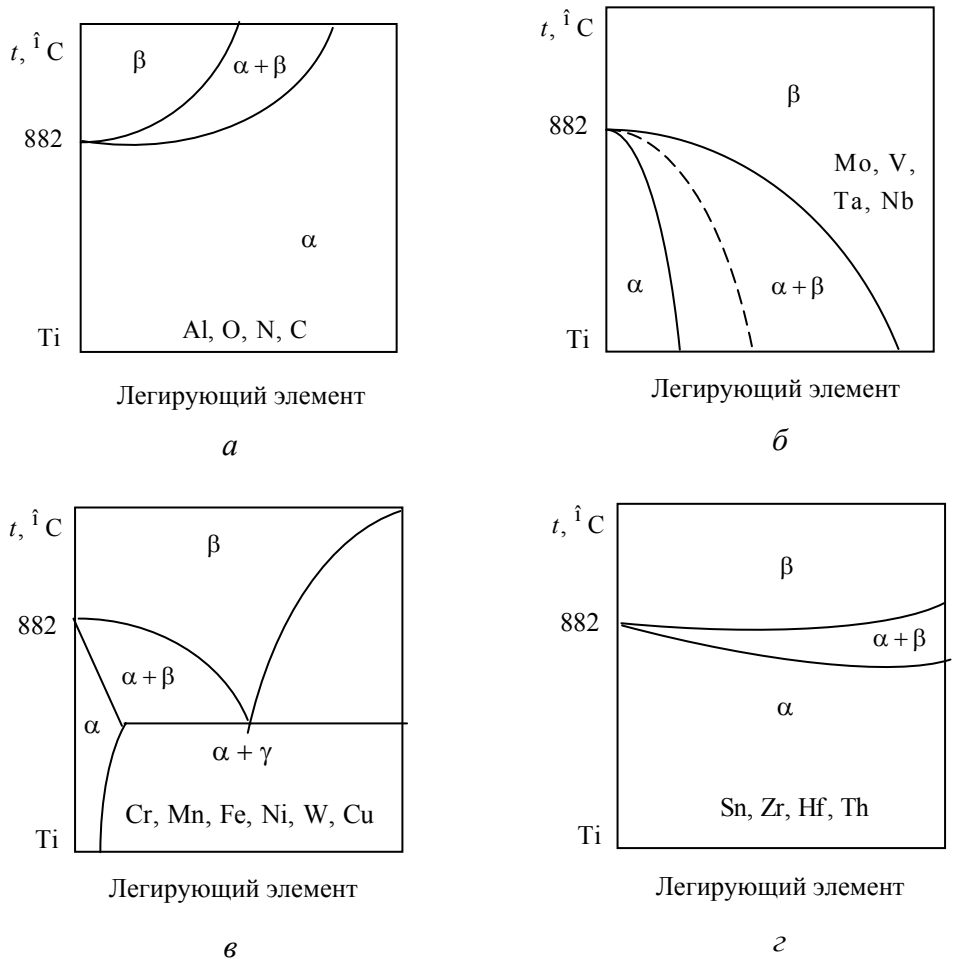


Рис. 5.3. Диаграммы состояния системы титан–легирующий элемент (схемы): *а* – Ti–α-стабилизаторы; *б* – Ti–изомоформные β-стабилизаторы; *в* – Ti–эвтектоидообразующие β-стабилизаторы; *г* – Ti–нейтральные элементы

▪ *Ко второй* группе принадлежат β-стабилизаторы – элементы, понижающие температуру полиморфного превращения титана. Эти элементы в свою очередь можно разбить на три подгруппы. В сплавах титана с элементами первой подгруппы происходит эвтектоидный распад β-фазы: $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ (рис. 5.3, *в*). К числу таких элементов относятся хром, марганец, железо, медь, никель, кобальт – их называют эвтектоидообразующими β-стабилизаторами. Элементы второй подгруппы (V, Mo, Nb, Ta, W) образуют непрерывные растворы с β-титаном. Их называют изоморфными β-стабилизаторами (рис. 5.3, *б*).

▪ *Третья группа* представлена легирующими элементами, мало влияющими на температуру полиморфного превращения титана. К числу таких элементов относятся олово, цирконий, германий, гафний и торий. Эти элементы называют нейтральными упрочнителями (рис. 5.3, *г*).

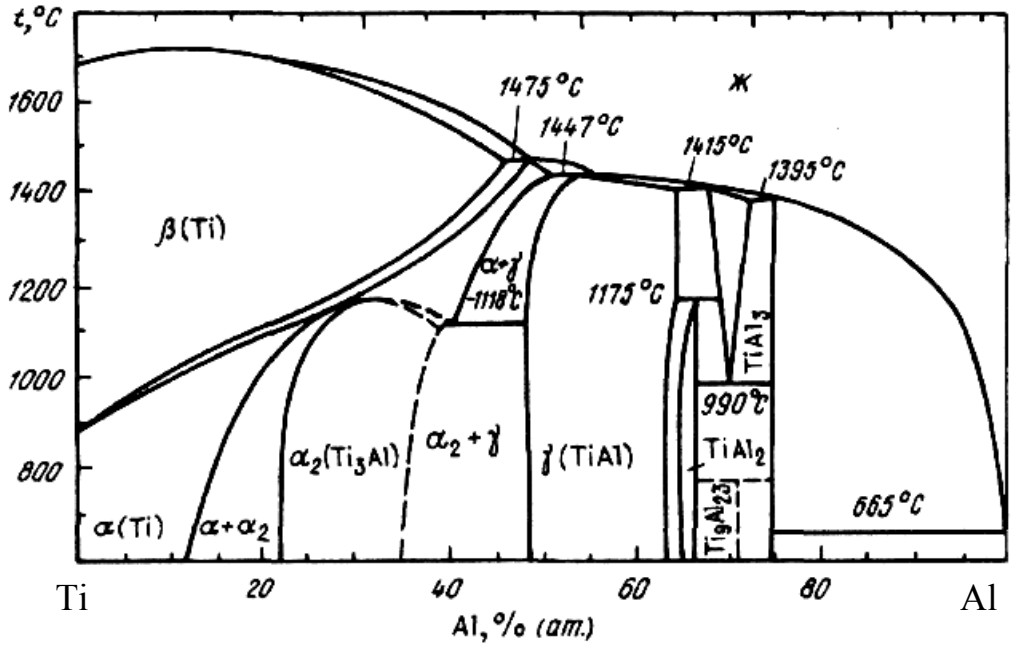


Рис. 5.4. Диаграмма состояния системы Ti–Al

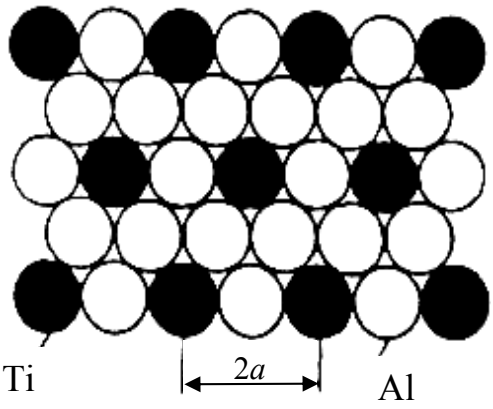


Рис. 5.5. Расположение атомов титана и алюминия в плоскости (0001) α_2-фазы

Почти все промышленные титановые сплавы легированы алюминием, так что система Ti–Al в металловедении Ti имеет большое значение. В системе Ti–Al в богатой титаном области (рис. 5.4) образуются два интерметаллида Ti_3Al (α_2-фаза) и TiA1 (γ-фаза). Фаза α_2 (Ti_3A1) имеет ГПУ кристаллическую структуру, близкую к решетке α-фазы, но отличается от нее упорядоченным расположением атомов титана и алюминия (рис. 5.5). Фаза γ(TiAl) обладает упорядоченной тетрагонально искаженной гранецентрированной структурой, аналогичной сверхструктуре CuAu, в которой слои, упакованные атомами титана, чередуются со слоями, занятыми атомами

алюминия. В богатой титаном области происходят два перитектических превращения: (ж + β) → α (при 1475 °С) и (ж + α) → γ (при 1447 °С). При более низкой температуре (1118 °С) наблюдается эвтектоидный распад α-фазы по схеме $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$.

5.9. Фазовые превращения в титане и его сплавах

В титане основным превращением является полиморфное: $Ti_\alpha \leftrightarrow Ti_\beta$ При небольших скоростях охлаждения это превращение идет путем образования зародышей новой фазы и роста зерен. При быстром охлаждении переход $Ti_\beta \leftrightarrow Ti_\alpha$ происходит по типу мартенситных превращений.

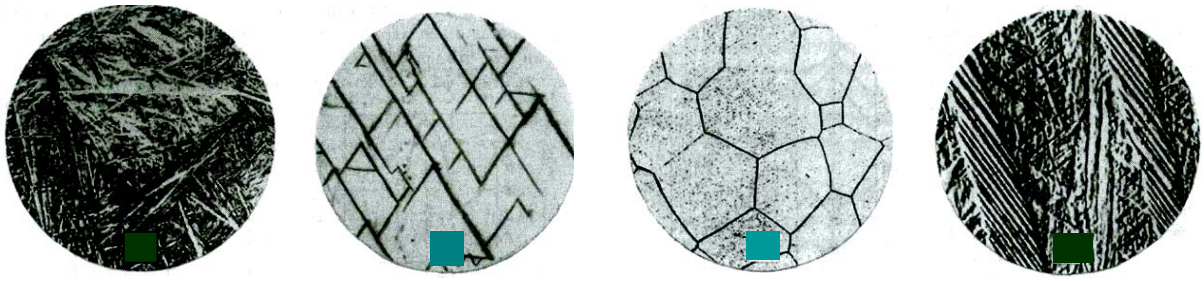
Полиморфное превращение в титане происходит в соответствии с принципом ориентационного и размерного соответствия. Согласно этому принципу, форма и ориентация зародышей новой фазы при кристаллизации в анизотропной среде должны соответствовать принципу минимальной поверхностной энергии в данном объеме, а минимум поверхностной энергии достигается при максимальном сходстве в расположении атомов на соприкасающихся гранях старой и новой фаз.

Хотя при охлаждении зерна β-фазы разбиваются при полиморфном превращении β → α на несколько более мелких кристаллов α-фазы, но в соответствии с ориентационным принципом: каждое α-зерно имеет общность в ориентировке с соседними зернами α-фазы, в результате чего возникает своеобразная текстура внутри каждого зерна, которую называют *внутризеренной текстурой*.

Типичная микроструктура сплавов со структурой α', α' + β(ω) и β на примере системы Ti–Cr приведена на рис. 5.6.

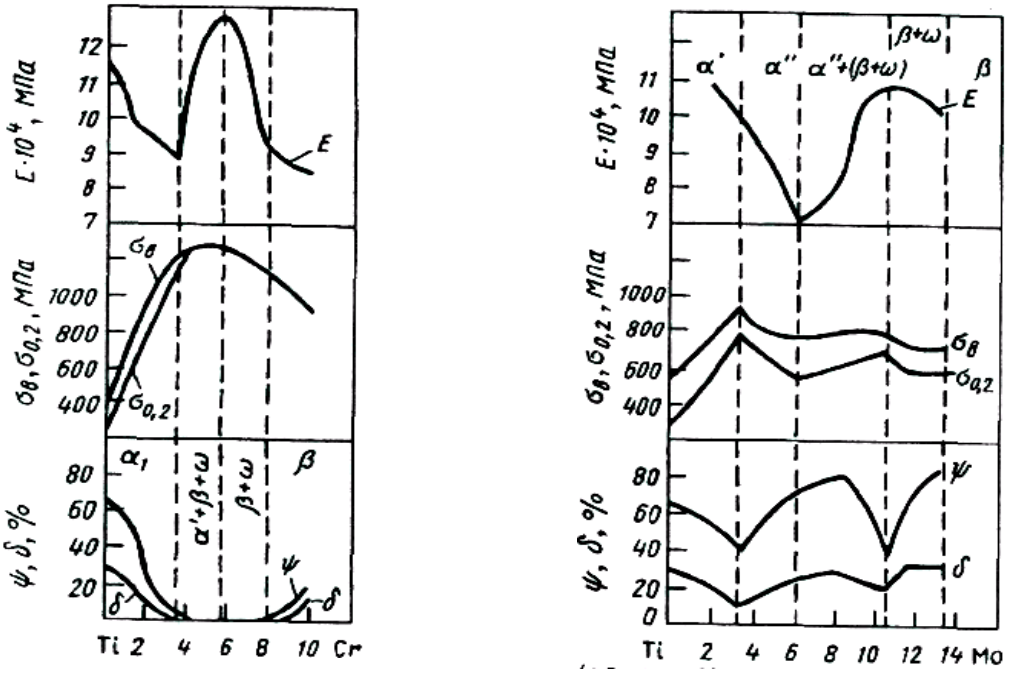
Зависимость механических свойств сплавов титана с эвтектодообразующими β-стабилизаторами от состава после закалки с температур, соответствующих β-области, иллюстрируется рис. 5.7 на примере сплавов системы Ti–Cr, закаленных с 950 °С. С увеличением содержания хрома в α'-мартенсите сильно повышаются характеристики прочности, а характеристики пластичности и модули упругости сплавов резко снижаются. Временное сопротивление разрыву достигает максимума в сплавах со структурой α' + β(ω). Высокая прочность и полное отсутствие пластичности обусловлено большим количеством ω-фазы. При увеличении содержания хрома свыше 6 % количество ω-фазы уменьшается, что приводит к сниже-

нию прочности и повышению пластичности. Модули упругости закаленных сплавов с эвтектоидообразующими легирующими элементами наименьшие у сплавов с максимально пересыщенным α'-мартенситом и наибольшие при максимальном количестве ω-фазы.



а *б* *в* *г*

Рис. 5.6. Микроструктура сплавов титана после закалки с температур, соответствующих β-области: *а* – Ti + 2 % Cr (по массе)–α'-фаза; *б* – Ti + 4 % Cr– α'-, β- и ω-фазы; *в* – Ti + 6 % Cr (по массе)– β-фаза (x300); *г* – Ti + 8 % Mo–α"-фаза (x1300) (Б.А. Колачев и др.)



а *б*

Рис. 5.7. Механические свойства сплавов титана с хромом (*а*) и молибденом (*б*) после закалки с температур, соответствующих β-области

Сплавы титана с изоморфными и квазиизоморфными β-стабилизаторами отличаются от сплавов титана с эвтектоидообразующими β-стабилизаторами тем, что при закалке с температур, соответствующих β-области, мартенситная фаза до некоторой концентрации (C_1) имеет гексагональную структуру (ее называют α'-мартенситом), а при больших концентрациях

начинается ромбическое ее искажение, тем более сильное, чем больше содержание легирующих элементов: такую фазу называют α"-мартенситом (см. рис. 5.1).

Поскольку переход от α'- к α"-мартенситу происходит путем одновременного постепенного смещения атомов по всему объему, его можно рассматривать как фазовый переход II рода.

Зависимость механических свойств закаленных с температур β-области (например 1000 °С) сплавов титана с изоморфными β-стабилизаторами (например молибдена) принципиально отличается от аналогичных зависимостей для β-эвтектоидных систем (рис. 5.7).

Прочностные свойства закаленных сплавов с увеличением содержания легирующего элемента сначала возрастают из-за повышения степени легированности α'-мартенсита, а затем, при смене α'-мартенсита на α"-мартенсит, начинают падать и достигают минимума при максимально легированном α"-мартенсите. При концентрациях β-стабилизирующего элемента выше первой критической $C'_{кр}$ прочностные свойства возрастают из-за увеличения доли β-фазы, упрочненной ω-фазой и достигают максимума при второй критической концентрации $C''_{кр}$, когда количество ω-фазы максимально. Дальнейшее увеличение содержания легирующего элемента приводит к снижению прочностных свойств сплавов в результате уменьшения количества ω-фазы. Прочностные свойства сплавов достигают минимума при третьей критической концентрации, когда количество ω-фазы становится равным нулю, а затем возрастают из-за увеличения степени легированности β-фазы. При эквиатомном составе можно ожидать максимума прочностных свойств.

Для пластических свойств характерны обратные зависимости: максимуму прочностных свойств соответствуют минимум пластических, минимуму прочностных – максимум пластических характеристик (рис. 5.7). Модули упругости закаленных из β-области сплавов с изоморфными β-стабилизаторами меняются в зависимости от состава качественно так же, как и в сплавах с эвтектоидообразующими β-стабилизаторами.

5.10. Титановые сплавы

Использующаяся в настоящее время классификация, предложенная С.Г. Глазуновым, основана на *структуре* титановых сплавов, которая формируется по принятым в промышленности режимам термической обработки (табл. 5.5).

Таблица 5.5

Классификация титановых сплавов по структуре в отожженном состоянии

Сплавы	Структура
α-сплавы	α-фаза
Псевдо-α-сплавы	α-фаза (в основном) + β-фаза (не более 5 %)
(α + β)-сплавы	В основном α- и β-фазы
Псевдо-β-сплавы*	В отожженном состоянии α-фаза + большое количество β-фазы
β-сплавы	Термодинамически стабильная β-фаза
Сплавы на основе интерметаллидов титана	Ti_3Al, TiAl, $TiAl_3$, TiNi, $TiSi_2$, Ti_5Si_3

*В этих сплавах закалкой или нормализацией с температур β-области можно легко получить однофазную β-структуру.

Выделяют также сплавы переходного класса: по структуре они занимают промежуточное положение между (α + β)- и псевдо-β-сплавами.

По структуре в закаленном состоянии титановые сплавы делят на следующие классы:

1) сплавы мартенситного класса;

2) сплавы переходного класса;

3) β-сплавы.

Различают также термически не упрочняемые и термически упрочняемые, а также деформируемые, литейные и порошковые (гранулированные) сплавы.

По *назначению* титановые сплавы делят:

- на конструкционные общего назначения;
- жаропрочные;
- коррозионно-стойкие;
- криогенного назначения;
- сплавы морского применения.

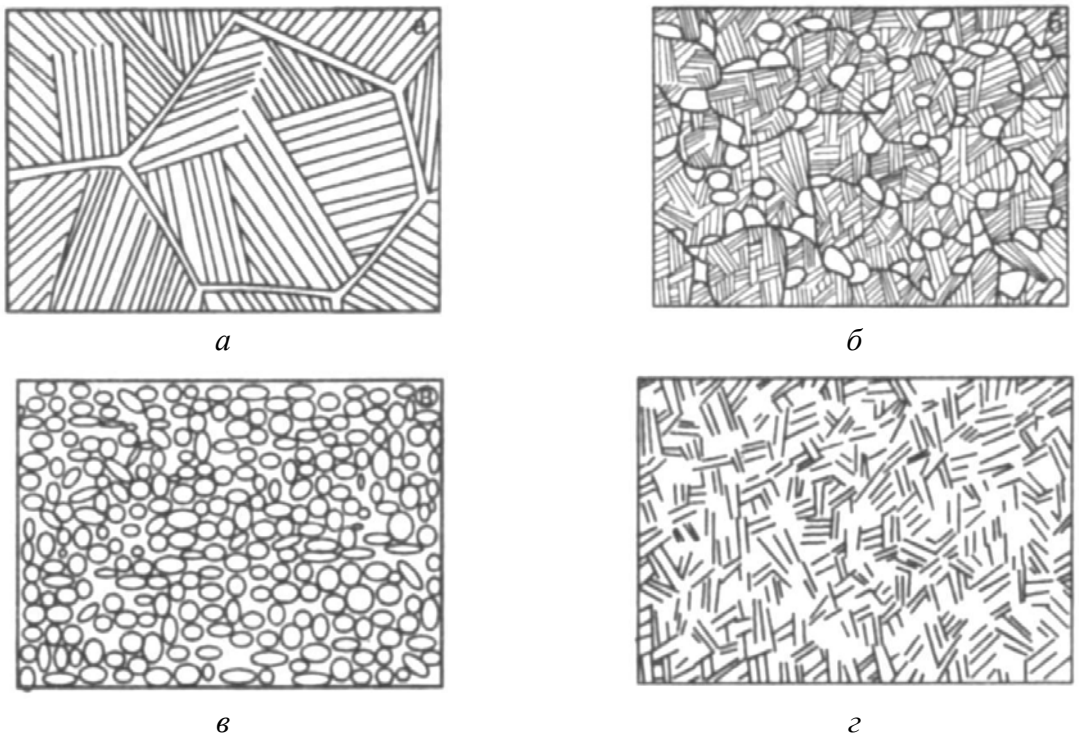
В зависимости от *формы структурных составляющих*, все наблюдаемые разновидности структур в титановых сплавах можно отнести к одному из четырех типов:

так называемая превращенная β-структура, которая получается при малых скоростях охлаждения из β-области; в структуре присутствует бывшее β-зерно, в котором расположены α-колонии (рис. 5.8, *а*);

смешанная, или дуплексная, структура, которая получается при нагреве в (α + β)-области и последующем медленном охлаждении; структура состоит из первичной α-фазы и β -превращенной матрицы (рис. 5.8, *б*);

равноосная, или глобулярная, структура, которая формируется при деформации в (α + β)-области с последующим рекристаллизационным отжигом при температурах ниже β-области (5.8, *в*);

так называемая структура корзиночного плетения, которая образуется при деформации вблизи температуры Ac_3 или при комбинированной деформации, когда она начинается в β-, а заканчивается в (α + β)-области (рис. 5.8, *г*).



а *б* *в* *г*

Рис. 5.8. Типичные структуры титановых сплавов: *а* – пластинчатая (β-превращенная); *б* – смешанная (дуплексная); *в* – равноосная (глобулярная); *г* – корзиночного плетения

Рассмотрим структуру и свойства деформируемых и литейных титановых сплавов.

Деформируемые титановые сплавы

Деформированные титановые сплавы делят на α-сплавы, псевдо-α-сплавы, (α + β)-сплавы, сплавы переходного класса, псевдо-β-сплавы, β-сплавы.

Химический состав деформируемых титановых сплавов приведен в табл. 5.6, а механические свойства – в табл. 5.7.

Таблица 5.6

Химический состав промышленных деформируемых титановых сплавов

Марка сплава	K_β	Содержание легирующих элементов, % (по массе), остальное– титан					
		Al	Zr	V	Mo	Cr	Другие элементы
α-сплавы							
ВТ1-00	0,0	–	–	–	–	–	–
ВТ1-0	0,0		–	–	–	–	–
ВТ5-1	0,0	4,3–6,0	–	–	–	–	(2,0–3,0) Sn
ПТ7М	0,0	1,8–2,5	2,0–3,0	–	–	–	–
Псевдо-α-сплавы							
ОТ4-0	0,15	0,2–1,4	–	–	–	–	(0,2–1,3) Mn
ОТ1	0,23	1,0–2,5	–	–	–	–	(0,7–2,0) Mn
ОТ4	0,23	3,5–5,0	–	–	–	–	(0,8–2,0) Mn
ПТ3В	0,13	3,5–5,0	–	1,2–2,5	–	–	–
ОТ4-1В	0,17	2,5–3,5	–	2,0–3,0	–	–	–
ОТ4В	0,17	4,0–5,5	–	2,0–3,0	–	–	–
АТ3	0,16	2,5–3,5	–	–	–	0,4–0,9	0,4 Fe; 0,4 Si
АТ6	0,6	5,0–7,0	–	–	–	0,4–0,9	То же
ВТ18У	0,09	6,2–7,3	3,5–4,5	–	0,4–1,0	–	1 Nb; 0,3 Si; 2,5 Sn
ВТ20	0,18	5,5–7,5	1,5–2,5	0,8–1,8	0,5–2,0	–	–
(α + β)-сплавы							
ВТ6	0,27	5,3–6,8	–	3,5–5,3	–	–	–
ВТ6с	0,27	5,3–6,8	–	3,5–5,0	–	–	–
ВТ6кт	0,27	5,5–6,5	–	3,5–4,5	–	–	–
ВТ14	0,33	3,5–6,3	–	0,9–1,9	2,5–3,8	–	–
ВТ8	0,30	6,0–7,3	–	–	2,8–3,8	–	(0,2–0,4) Si
ВТ8М	0,36	5,8–6,8	0,5–1,5	–	2,8–3,8	–	0,2 Si; 1 Sn
ВТ9	0,30	5,8–7,0	0,8–2,5	–	2,8–3,8	–	(0,2–0,35) Si
ВТ25У	0,39	6,0–7,0	3,0–4,5	–	3,5–4,5	–	0,2 Si; 1,8 Sn; 1 W
ВТ36	0,29	5,8–6,7	3,2–4,0	–	0,4–1,0	–	0,15 Si; 2 Sn; 5 W
ВТ3-1	0,60	5,5–7,0	–	–	2,0–3,0	0,8–2,3	0,3 Si; 0,5 Fe
ВТ23	0,75	4,0–6,3	–	4,0–5,0	1,5–2,5	0,8–1,4	(0,4–0,8) Fe
ВТ16	0,75	1,8–3,8	–	4,0–5,0	4,5–5,5	–	–
Сплавы переходного класса							
ВТ22	1,1	4,4–5,9	–	4,0–5,5	4,0–5,5	0,5–2,0	(0,5–1,5) Fe
ВТ22И	1,1	2,5–4,0	–	4,0–5,5	4,0–5,5	0,5–2,0	То же
ВТ30	1,0	–	5,5	–	11	–	4,5 Sn
Псевдо-β-сплавы							
ВТ35	1,5	2,0–4,0	0,5–2,0	14,0–16,0	0,5–2,0	2,5–3,5	(2,0–4,0) Sn
ВТ19	1,45	2,5–3,5	0,5–1,5	3,0–4,0	5,0–6,0	5,0–6,0	–
ВТ32	2,0	2,0–4,0	–	7,0–9,0	7,0–9,0	0,5–2,0	(0,5–2,0) Fe
β-сплавы							
4201	3	–	–	33	–	–	–
42014	3	–	0,10–0,70	29–35	–	–	0,15 Si

Таблица 5.7

Механические свойства прутков титана и его сплавов в отожженном состоянии при комнатной температуре

Сплав	$\sigma_в$, МПа	δ, %	ψ, %	KCU, Дж/см^2	σ_{-1}, МПа
		Не более			
ВТ1-00	300–450	25	55	120	160
ВТ1-0	400–550	20	50	100	230
ВТ5-1	800–1000	10	25	40	400
ПТ7М*	480–680	20	–	–	–
ОТ4-0	500–650	20	34	70	300
ОТ4-1	600–750	15	35	45	360
ОТ4	700–900	11	30	40	420
ОТ4-1В	600–750	15	35	45	–
ОТ4В	700–900	10	30	–	–
ПТ3В**	700–900	11	–	–	400
АТ3**	750–900	16	–	70	400
ВТ18У	1000–1200	10	25	16	–
ВТ20	950–1150	10	25	40	420
ВТ6	900–1050	10	30	40	530
ВТ3-1	1000–1250	10	30	30	530
ВТ8	1000–1200	9	25	30	530
ВТ9	1050–1250	9	25	30	540
ВТ25У	1050–1250	10	20	30	–
ВТ36	1050–1200	5	8	15	–
ВТ14	900–1080	10	35	50	400**
ВТ16	850–950	14	60	50	440
ВТ23	1050–1200	10	30	35	530
ВТ22	1100–1300	10	25	30	530
ВТ22И	900–950	12	40	45	–
ВТ35**	750–850	18	–	–	–
ВТ32	800–950	15	50	–	–

*Для трубы.
**Для листа.

Деформируемые α-титановые сплавы

Применяемые в настоящее время промышленные α-титановые сплавы можно разбить на четыре группы. К *первой группе* относятся двойные сплавы системы Ti–A1. Из сплавов этой группы в промышленном масштабе применяется лишь один сплав ВТ5, содержащий, помимо титана, 5 % алюминия. Он отличается более высокими прочностными свойствами по сравнению с титаном, но его технологичность невелика. Сплав деформируется только в горячем состоянии. В настоящее время он применяется только для фасонного литья, в этом случае его маркируют как ВТ5Л. Сплав ВТ5-1 (*вторая группа*) считают

наилучшим для применения при криогенных температурах и рекомендуют для изготовления деталей, работающих до температуры жидкого водорода. Для работы при криогенных температурах содержание примесей внедрения в этом сплаве должно быть сведено к минимуму, так как они вызывают хладноломкость. Состав сплава с пониженным содержанием примесей внедрения обозначают ВТ5-1кт.

Сплав ПТ-7М, легированный в среднем 2,25 % Al и 2,5 % Zr, предназначен в основном для производства труб.

К *третьей группе* относят сплавы АТ2, АТ2-2, АТ2-3. При понижении температуры до жидкого азота эти сплавы сохраняют α-фазу и высокую пластичность.

Четвертую группу составляют дисперсионно твердеющие α-сплавы. К этой группе относится английский сплав Ti + 2,5 % Cu, в котором снижение меди соответствует ее предельной растворимости в α-Ti. Сплав сваривают.

Деформируемые псевдо-α-сплавы

Псевдо-α-сплавы (см. табл. 5.6), в зависимости от вида легирующих элементов, можно разделить на четыре группы.

К *первой группе* относятся сплавы, в которые помимо алюминия введены эвтектоидообразующие β-стабилизаторы в количествах, близких к их предельной растворимости. Структура этих сплавов при комнатной температуре представлена α-фазой и небольшим количеством (1–5 %) β-фазы. Эту группу представляют сплавы системы Ti–Al–Mn (ОТ4-0; ОТ4-1; ОТ4), образующие своеобразную цепочку составов. При близком оптимальном содержании марганца в этих сплавах меняется концентрация алюминия, что позволяет получить большой диапазон свойств. Вместе с тем такая цепочка облегчает шихтовку сплавов и использование отходов.

Высокое сочетание механических свойств характерно для комплексно-легированных сплавов пятикомпонентной системы Ti–Al–Cr–Fe–Si (сплавы серии АТ). Эти сплавы также образуют цепочку составов; при постоянной концентрации суммы элементов Cr, Fe, Si (примерно 1,5 %) они имеют переменное содержание алюминия. Сплав АТ3 содержит 3 %, АТ4 – 4 %, АТ6 – 6 % Al. В сплавах этой серии нет дефицитных легирующих элементов. Сплавы серии АТ обладают достаточно высоким временным сопротивлением разрыву при удовлетворительной пластичности; они более жаропрочны, чем сплавы системы Ti–Al–Mn, но менее технологичны.

Вторую группу составляют сплавы, легированные алюминием и небольшими добавками изоморфных β-стабилизаторов, в частности ПТ3В и сплавы серии ОТ4В (ОТ4-1В; ОТ4В), отличающиеся от сплавов типа ОТ4 заменой марганца на ванадий. Содержание ванадия в сплавах серии ОТ4В выбрано большим, чем марганца в ОТ4, потому что первый элемент ока-

зывает менее интенсивное β-стабилизирующее действие, чем второй. Сплавы системы Ti–A1–V отличаются от сплавов Ti–A1–Mn меньшей склонностью к водородной хрупкости и вместе с тем обладают такой же высокой технологичностью при обработке давлением, как и сплавы серии ОТ4.

К *третьей группе* можно отнести комплексно-легированные сплавы, содержащие алюминий, β-стабилизаторы и нейтральные упрочнители. К этой группе принадлежат сплавы ВТ20 и ВТ18У. Сплав ВТ20 разрабатывали как более прочный листовой сплав по сравнению с ВТ5-1. Гарантированное временное сопротивление разрыву листов из сплава ВТ20 составляет 950 вместо 750 МПа для сплава ВТ5-1 при практически одинаковом относительном удлинении и поперечном сужении. Сплав ВТ18У относится к наиболее жаропрочным титановым сплавам; он может длительно работать при температурах 550–600 ^{o}C. Высокая жаропрочность сплава обусловлена большим содержанием в нём алюминия, циркония и олова с эквивалентом по алюминию, близким к оптимальному значению (~9 %). Повышению характеристик жаропрочности способствуют также небольшие количества молибдена и ниобия. Сплав легирован небольшим количеством кремния, существенно повышающим жаропрочность. В отличие от других псевдо-α-сплавов, сваривается сплав ВТ18У плохо.

К *четвертой группе* можно отнести сплавы, легированные нейтральными упрочнителями (обычно цирконием) и β-стабилизаторами (Nb, V, Mo) в количествах, близких к их предельной растворимости в α-фазе (сплав АТ2-1).

Большинство псевдо-α-титановых сплавов применяют в отожженном состоянии.

Сплавы (α + β) По типу легирующих элементов α + β-сплавы можно разбить на три группы. К *первой группе* можно отнести сплавы, легированные алюминием и изоморфными β-стабилизаторами. К классическим сплавам этого типа относятся ВТ6 и родственные ему зарубежные сплавы титана с 6 % A1 и 4 % V.

Сплавы типа ВТ6 (Ti–6A1–4V) наиболее распространены за рубежом. Сплав Ti–6A1–4V используется для изготовления крупногабаритных сварных и сборных конструкций летательных аппаратов, для изготовления баллонов, работающих под внутренним давлением в широком интервале температур от (–196) до (+450) ^{o}C, и целого ряда других конструктивных элементов. По данным зарубежной печати, около 50 % используемого в авиакосмической промышленности титана приходится на сплав Ti–6A1–4V, аналогом которого являются отечественные сплавы типа ВТ6.

Благодаря высокому содержанию β-фазы отожженный сплав ВТ16 обладает высокой пластичностью и технологичностью (см. табл. 5.7). Он хорошо деформируется как в горячем, так и в холодном состоянии, что

обусловлено не только большим количеством β-фазы, но и малым содержанием алюминия.

Сплав ВТ16 предназначается главным образом для изготовления деталей крепления – болтов, винтов, заклепок и т.п. Основным видом полуфабриката, изготавливаемого из этого сплава, является пруток диаметром от 4 до 20 мм, полученный прокаткой или волочением.

Вторую группу составляют сплавы, легированные алюминием, изоморфными β-стабилизаторами, кремнием и иногда нейтральными упрочнителями (в частности, цирконием). Сплавы этой группы содержат довольно много алюминия (6-7 %), а также кремний и цирконий, которые, как и алюминий, повышают сопротивление ползучести и длительную прочность, и поэтому относятся к жаропрочным.

Сплав этой группы ВТ8 легирован молибденом, алюминием и небольшими количествами кремния и циркония.

К *третьей группе* относятся сплавы, легированные алюминием, изоморфными и эвтектоидообразующими β-стабилизаторами, представленными как переходными, так и непереходными элементами (обычно кремнием). Отличие сплавов этой группы от предыдущей заключается в том, что при повышенных температурах β-фаза в них может распадаться по эвтектоидной реакции, что вызывает их охрупчивание. Высоколегированные сплавы этой группы содержат много β-фазы (до 50 % в отожженном состоянии). Структура и свойства сплава ВТ22 сильно зависят от колебания химического состава в пределах, установленных техническими условиями.

Сплав применяют в основном в виде поковок и штамповок. Он предназначен для получения высоконагруженных деталей и конструкций, длительно работающих до температур 350–400 ^{o}C.

Литейные титановые сплавы

Литейные свойства титана и его сплавов достаточно высоки. Их линейная усадка невелика (~1-2 %). Вследствие малого интервала кристаллизации титановые сплавы имеют высокую жидкотекучесть и обеспечивают получение плотных отливок. Жидкотекучесть сплавов ухудшается с увеличением интервала кристаллизации. Исключение составляют сплавы титана с алюминием, у которых с увеличением содержания алюминия жидкотекучесть возрастает, несмотря на расширение интервала кристаллизации, что объясняют увеличением теплоты затвердевания. Для фасонного литья применяют титан и его сплавы: ВТ1Л, ВТ5Л, ВТ14Л, ВТ6Л, ВТ9Л, ВТ20Л, ВТ35Л, которые по составу практически совпадают с аналогичными деформируемыми сплавами (табл. 5.8). В литейных сплавах допускает-

ся большее содержание примесей по сравнению с деформируемыми сплавами. Наиболее широко используют α-сплав ВТ5Л.

Таблица 5.8

Средний химический состав и гарантированные механические свойства литейных титановых сплавов

Марка сплава	Химический состав*, % (по массе)					Механические свойства (не менее)		
	Al	Mo	V	Si	Прочие элементы	$\sigma_в$, МПа	δ, %	KCU, Дж/см^2
ВТ1Л	–	–	–	–	–	350	10	50
ВТ5Л	5	–	–	–	0,8 Zr	700	6	30
ВТ6Л	6	–	4	–	0,3 Zr	850	5	25
ВТ3-1Л	6	2,5	–	0,25	1,5 Cr; 0,4 Fe; 0,5 Sr	950	4	25
ВТ14Л	5,3	3,3	1,5	0,15	0,3 Zr; 0,6 Fe	900	5	20
ВТ8Л	6,5	3,3	–	0,3	0,5 Zr	–	–	–
ВТ9Л	6,5	3,3	–	0,3	1,5 Zr	930	4	20
ВТ20Л	6,5	1,5	1,5	–	2 Zr	900	5	30
ВТ35Л	3	–	15	–	3 Sn; 3 Cr	1100**	7–10	–
ВТ21Л	6,5	1,0	1,0	0,25	0,4 Cr; 5 Zr	1000	4	20

*Остальное – титан.

**После горячего изостатического прессования и упрочняющей термической обработки.

Отливки отличаются меньшей пластичностью по сравнению с деформированными полуфабрикатами из того же сплава. Вместе с тем вязкость разрушения отливок значительно больше, чем у деформированных полуфабрикатов из тех же сплавов. Для литейных сплавов характерен относительно низкий предел выносливости, составляющий всего около 50 % от аналогичной характеристики деформированного полуфабриката с оптимальной микроструктурой. Литейный псевдо-β-сплав ВТ35Л отличается от других литейных сплавов высоким сопротивлением усталости на уровне выносливости деформированных полуфабрикатов.

Горячая изостатическая обработка позволяет существенно улучшить качество литого металла и значительно повысить механические свойства, ресурс и надежность деталей. В последние годы для улучшения литой структуры применяют термоводородную обработку.

Титановые сплавы широко применяют в авиационной технике (реактивные двигатели, диски и лопатки компрессора, конструкция сверхзвукового ТУ-144, в самолете ИЛ-76, ИЛ-86, ИЛ-96, ТУ-204, в вертолетах).

Применяют титановые сплавы в судостроении: гребные винты, обшивка морских судов, подводных лодок, торпед и т.д.

Титан и его сплавы используют в химической, нефтехимической, целлюлозно-бумажной и пищевой промышленности, в цветной металлургии, электронике, в медицине и других областях промышленности.

Азотирование титана приводит к образованию на его поверхности золотистой пленки, которая по внешнему виду похожа на золото [1–5, 17, 19–21].

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите виды термической обработки титановых сплавов.
2. Охарактеризуйте принцип выбора отжига (дорекристаллизационного, рекристаллизационного, а также отжига для уменьшения остаточных напряжений).
3. Опишите технологию изотермического отжига.
4. Приведите принципы выбора режима закалки титановых сплавов.
5. Охарактеризуйте принципы выбора режима старения (отпуска) титановых сплавов.
6. Каковы цель и технология термомеханической обработки титановых сплавов?
7. Охарактеризуйте цель и технологию химико-термической обработки титановых сплавов.
8. Охарактеризуйте цель и технологию термоводородной обработки.
9. Как выполняют защиту титана и его сплавов от газонасыщения?
10. Перечислите возможные дефекты термически обработанных изделий и полуфабрикатов.
11. Каковы основные свойства титана?
12. Как титан взаимодействует с примесями (газами)?
13. Как титан взаимодействует с легирующими элементами?
14. Какие фазовые превращения возможны в титане и его сплавах?
15. Охарактеризуйте метастабильные фазы в титановых сплавах.
16. Какие превращения происходят при отпуске, старении и изотермической обработке титановых сплавов?
17. Приведите классификацию титана и его сплавов.
18. Охарактеризуйте химический состав, структуру, режим термообработки, маркировку, свойства, применение деформируемых титановых α-сплавов.
19. Опишите химический состав, структуру, режим термообработки, маркировку, свойства, применение $(\alpha + \beta)$-сплавов.
20. Охарактеризуйте химический состав, структуру, режим термообработки, маркировку, свойства, применение β-сплавов.
21. Опишите химический состав, структуру, режим термообработки, маркировку, свойства, применение литейных титановых сплавов.

6. ТУГОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СПЛАВЫ

К тугоплавким условно относят металлы, температура плавления которых равна температуре плавления хрома (1875 °С) или выше ее (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Температура плавления тугоплавких металлов

Металл	Химический символ	Атомный номер	Температура плавления $t^*_{пл}$, °С	
			[3]	[5]
Хром	Cr	24	1 875	1 903
Ванадий	V	23	1 900	1 917
Родий	Rh	45		1 963
Гафний	Hf	72		1 949
Рутений	Ru	44		2 250
Ниобий	Nb	41	2 468	2 469
Иридий	Ir	77		2 447
Молибден	Mo	42	2 610	2 617
Тантал	Ta	73	3 000	2 997
Осмий	Os	76		3 047
Рений	Re	75		3 177
Вольфрам	W	74	3 380	3 387

*Температуры плавления приведены по различным литературным источникам.

6.1. Взаимодействие тугоплавких металлов с газами. Защита от газонасыщения

Из тугоплавких металлов только хром обладает высоким сопротивлением окислению. Это обусловлено образованием на поверхности хрома плотной тугоплавкой пленки из окисла Cr_2O_3, которая защищает металл от проникновения в него кислорода. Взаимодействие хрома с кислородом начинается лишь при температурах выше 900 °С. Все остальные тугоплавкие металлы интенсивно окисляются при температурах выше 300–500 °С.

Ванадий окисляется уже при 400 °С с образованием на поверхности металла плотной окисной пленки V_2O_5. При не слишком высоких темпера-

турах окисная пленка прочно связана с металлом и защищает его от проникновения кислорода. При температуре выше 675 °С окисел V_2O_5 плавится, и ванадий утрачивает самозащиту от окисления.

Ниобий и тантал начинают окисляться при температурах выше 200 и 300 °С соответственно. При температурах 300–700 °С кислород растворяется в металле, затем образуются субоксиды, которые при достаточно высоких температурах и выдержках сменяются окислами: интенсивное окисление происходит выше 500 °С для ниобия и выше 700 °С для тантала. Окислы имеют сравнительно высокие температуры плавления, но их удельные объемы значительно превышают объем основного металла. По этой причине окисные пленки растрескиваются и отслаиваются от металла, открывая доступ кислороду к его поверхности.

При температурах ниже 300 °С молибден довольно устойчив в кислороде. Выше этой температуры молибден окисляется с образованием на поверхности голубоватой окисной пленки, которая защищает металл до 500 °С. Выше 500 °С происходит испарение трехокиси молибдена, быстро ускоряющееся с повышением температуры. Выше 700 °С молибден окисляется на воздухе с образованием летучего окисла MoO_3 в виде белого дыма столь быстро, что металл буквально «тает на глазах».

Вольфрам начинает окисляться при температурах выше 400–500 °С. При температурах ниже 600 °С окисление происходит путем диффузии кислорода в металл. При более высоких температурах на поверхности металла образуется слой трехокиси вольфрама WO_3, который отделен от металла тонким слоем двуокиси WO_2. При достижении определенной толщины окисная пленка растрескивается, так как ее удельный объем значительно, чем у основного металла. После растрескивания пленки скорость окисления резко возрастает. При температурах выше 950 °С окисление вольфрама облегчается также из-за летучести трехокиси WO_3.

С азотом тугоплавкие металлы взаимодействуют в значительно меньшей степени, чем с кислородом. В азоте они устойчивы до следующих температур, °С: 800 (ванадий), 350 (ниобий), 450 (тантал), 650 (хром), 1500 (молибден), вольфрам практически не реагирует с азотом.

В связи с высокой химической активностью тугоплавких металлов и их сплавов по отношению к газам, при термической обработке принимают специальные меры предосторожности, исключающие насыщение металлов примесями, входящими в состав окружающей среды.

Наиболее распространенный способ *защиты* тугоплавких металлов *от взаимодействия с газами*, входящими в состав воздуха, является нагрев в нейтральных газах и в вакууме. В качестве защитной среды чаще всего применяют аргон, поскольку он дешевле и менее дефицитен, чем гелий. При использовании технического аргона для защиты таких активных ме-

таллов, как ниобий, тантал и их сплавы, его необходимо очищать от имеющихся в нем примесей (кислорода, паров воды, двуокиси углерода).

Вольфрам, молибден и их сплавы можно нагревать не только в аргоне, но и в водороде. Водород растворяется в молибдене и в вольфраме в ничтожных количествах – менее 0,0001 % (по массе) при температурах нагрева под обработку давлением и термическую обработку.

Водород значительно дешевле и менее дефицитен, чем аргон, но он взрывоопасен. Поэтому работа с водородом требует особых предосторожностей.

При термообработке и нагреве вольфрама и молибдена защитной средой может служить еще более дешевая и менее взрывоопасная, чем водород атмосфера, состоящая из 75 % H и 25 % N с содержанием < 0,004 % O и < 0,001 % паров воды.

Термическая обработка тугоплавких металлов в вакууме в еще большей степени, чем обработка в защитной атмосфере, обеспечивает высокую чистоту поверхности, предохраняет их от окисления. Удаление водорода из металла является при этом сопутствующим процессом. Прежде всего при выборе режима вакуумной термической обработки тугоплавких металлов нужно оценить, какова необходимая глубина вакуума. Например, для молибдена можно провести термообработку при остаточном давлении 0,8 Па и ниже, в то время как для ниобия требуется более глубокий вакуум (остаточное давление не более $6 \cdot 10^{-2}$ Па).

Отжиг тугоплавких металлов и их сплавов в условиях «чистого» вакуума позволяет существенно повысить пластичность тонких полуфабрикатов (тонких листов, жести, фольги, проволоки, тонкостенных трубок).

Технологический процесс вакуумной термической обработки включает следующие подготовительные операции: а) очистку поверхности от газонасыщенного слоя, образовавшегося при предшествующих технологических операциях; б) обезжиривание поверхности; в) подготовку садки к термической обработке.

При выборе способа защиты металлов от взаимодействия с газами учитывают их индивидуальные особенности. Тонкие (листовые) полуфабрикаты из ниобия и тантала, а также сплавов на их основе предпочтительнее отжигать в глубоком вакууме при возможно меньшем натекании, так как эти металлы обладают высокими геттерными свойствами и активно поглощают остаточные газы, даже при весьма малом парциальном давлении. Остальные тугоплавкие металлы и сплавы на их основе можно нагревать и в вакууме, и в среде нейтрального газа.

Для защиты слитков и заготовок из тугоплавких металлов от взаимодействия с газами при нагреве под горячую обработку, используют защитные обмазки. Для защиты ниобия используют покрытия.

6.2. Термическая обработка тугоплавких металлов и их сплавов

При разработке технологии термической обработки тугоплавких металлов и сплавов на их основе следует учитывать присущие им *особенности*:

- высокие температуры плавления;
- активное взаимодействие с газами, составляющими атмосферу;
- высокую склонность к хладноломкости.

Тугоплавкие металлы и сплавы на их основе часто используют в деформированном состоянии без какой-либо термической обработки или после отжига для уменьшения остаточных напряжений. Эта особенность применения тугоплавких металлов и их сплавов связана с тем, что рекристаллизационный отжиг в ряде случаев, а упрочняющая термическая обработка всегда приводят к хрупкости.

Наиболее распространенный вид термической обработки тугоплавких металлов и их сплавов – *отжиг* различного назначения: для снятия напряжений, полигонизационный (дорекристаллизационный), рекристаллизационный и иногда гомогенизационный.

Упрочняющая термическая обработка – закалка и старение – не нашла широкого промышленного применения, т.к. в результате этой обработки существенно повышается температура перехода из вязкого состояния в хрупкое. Кроме того, нет специального оборудования для закалки тугоплавких металлов с достаточно большой скоростью охлаждения.

Термомеханическая обработка сплавов на основе тугоплавких металлов позволяет существенно повысить комплекс их прочностных и пластических свойств, но пока она не нашла промышленного применения.

Отжиг

Для устранения последствий внутрикристаллитной ликвации с целью повышения технологичности при обработке давлением слитки подвергают *гомогенизационному* отжигу. Низкая пластичность слитков связана главным образом с неблагоприятным распределением примесей внедрения по объему зерен. В слитках углерод, всегда содержащийся как примесь в тугоплавких металлах технической чистоты, располагается преимущественно по границам зерен и в приграничных областях зерен в виде карбидов или сегрегационных скоплений.

Гомогенизацию тугоплавких сплавов проводят, как правило, в достаточно глубоком вакууме, так что при этом из металлов удаляются и газы, особенно водород. Таким образом, при гомогенизационном отжиге тугоплавких сплавов выравнивается состав твердого раствора, происходит растворение, коагуляция и сфероидизация избыточных фаз, дегазация металла.

Температура и продолжительность гомогенизационного отжига должны быть достаточными для выравнивания химического состава по зерну, растворения и коагуляции избыточных фаз. Однако слишком высокие температуры и длительные выдержки при отжиге приводят к охрупчиванию металла из-за роста зерна и более интенсивной сегрегации в процессе охлаждения на межзеренных границах, поскольку суммарная протяженность границ уменьшается.

Деформированные полуфабрикаты тугоплавких металлов и их сплавов подвергают *дорекристаллизационному* или *рекристаллизационному* отжигу. Температуры рекристаллизации тугоплавких металлов существенно зависят не только от режимов деформации, продолжительности отжига, но и от содержания примесей внедрения. Металлы высокой чистоты рекристаллизуются при значительно более низких температурах по сравнению с металлами технической чистоты. В табл. 6.2 приведены температуры начала рекристаллизации тугоплавких металлов и сплавов после предварительной холодной деформации со степенями деформации не менее 50 %. Температура рекристаллизации сплавов повышается с увеличением степени их легирования.

Таблица 6.2

Температуры рекристаллизации и режимы отжига тугоплавких металлов и сплавов

Материал	Температура, °С		
	начала рекристаллизации	дорекристаллизационного отжига	рекристаллизационного отжига
Ниобий			
С ~0,15 % примесей внедрения	1000–1100	1000	1200–1300
Малолегированные сплавы	1100–1200	1000–1100	1200–1300
Среднелегированные сплавы	–	1100–1200	1300–1400
Хром			
С ~0,1 % примесей внедрения	900–1000	–	1000
Малолегированные сплавы	–	–	1200
Молибден			
С ~0,02 % примесей внедрения	950–1000	–	1300
Малолегированные сплавы	1000–1400	–	1300–1500
Среднелегированные сплавы	1400–1600	–	1600–2000

По комплексу свойств после рекристаллизационного отжига хром, молибден, вольфрам и сплавы на их основе можно разбить на две группы. *Первую группу* составляют металлы VIA подгруппы технической чистоты и многие сплавы на их основе, за исключением сплавов, легированных рением и никелем. В отличие от металлов VA подгруппы, у этих материалов после рекристаллизационного отжига снижаются прочностные и пластические характеристики при комнатной температуре.

Вторую группу составляют сплавы систем W–Re, Mo–Re, Mo–W–Re и Mo–Zr–Ni–C, пластичные после рекристаллизационного отжига. Высокая пластичность сплавов первых трех систем в рекристаллизованном состоянии связана с хорошо известным рениевым эффектом. Высокая пластичность сплавов Mo–Zr–Ni–C в рекристаллизованном состоянии обусловлена никелем, который в сплавах рассматриваемой системы концентрируется преимущественно в приграничных слоях и препятствует образованию приграничных сегрегаций элементов внедрения.

Рениевый эффект и благоприятное влияние никеля на пластичность молибденовых сплавов сохраняются лишь после первичной рекристаллизации.

Формирование полигонизированной структуры является эффективным способом обеспечения оптимального комплекса свойств тугоплавких металлов и сплавов на их основе. *Полигонизационный* отжиг приводит к повышению прочностных, жаропрочных, пластических характеристик тугоплавких металлов; температура хладноломкости полигонизированного металла значительно ниже, чем рекристаллизованного. Наиболее сильно в результате полигонизационного отжига повышается предел упругости металлов.

Отжиг для снятия напряжений – довольно распространенный вид термообработки тугоплавких металлов и их сплавов. Остаточные напряжения в тантале снимаются при 600–800 °С, что составляет 0,27–0,33 $T_{пл}$. Отжиг ниобия и его сплавов проводят при 1 000–1 200 °С (0,46–0,54 $T_{пл}$). При этих температурах может развиваться полигонизация, но они недостаточны для прохождения рекристаллизации в техническом ниобии и его сплавах. По сути это дорекристаллизационный отжиг.

Закалка и старение

Упрочняющая термическая обработка сплавов на основе тугоплавких металлов (закалка и старение) основана на переменной, уменьшающейся с понижением температуры растворимости легирующих элементов в матрице сплава. Непременным легирующим элементом термически упрочняемых промышленных сплавов тугоплавких металлов является *угле-*

род, так что эффекты термического упрочнения связаны с растворением при нагреве под закалку карбидов, фиксацией пересыщенного твердого раствора при охлаждении и выделением при старении из пересыщенного раствора карбидов в более дисперсной форме.

Рассмотрим процессы, протекающие при упрочняющей термической обработке сплава ЦМ5: Mo + 0,5 % Zr + 0,06 % C. В сплавах на основе тугоплавких металлов пересыщенные твердые растворы образуются при охлаждении с печью. После рекристаллизационного отжига при 2 100 °С в вакууме скорость охлаждения образцов сплава ЦМ5 сразу после отключения нагревателя печи составляет около 800 °С/мин. Скорость охлаждения оказывается достаточной для частичной фиксации пересыщенных растворов, т.е. фактически протекает закалка. В процессе охлаждения в вакуумной печи в некоторых сплавах может произойти частичный распад пересыщенного твердого раствора, в связи с чем закалку в этом случае называют неполной. Структура сплава ЦМ5 после закалки – пересыщенный твердый раствор и карбид молибдена Mo_2C. При старении карбид Mo_2C частично растворяется, а из твердого раствора выделяется карбид циркония ZrC, обеспечивающий при старении значительно большее упрочнение, чем карбид молибдена Mo_2C.

Кинетика старения сплавов системы Mo–Zr–C показана на рис. 6.1, на котором приведено изменение твердости сплава ЦМ5, закаленного с 2100 °С, после старения при различных температурах. С повышением температуры процесс распада пересыщенного твердого раствора ускоряется и упрочнение сплавов возрастает.

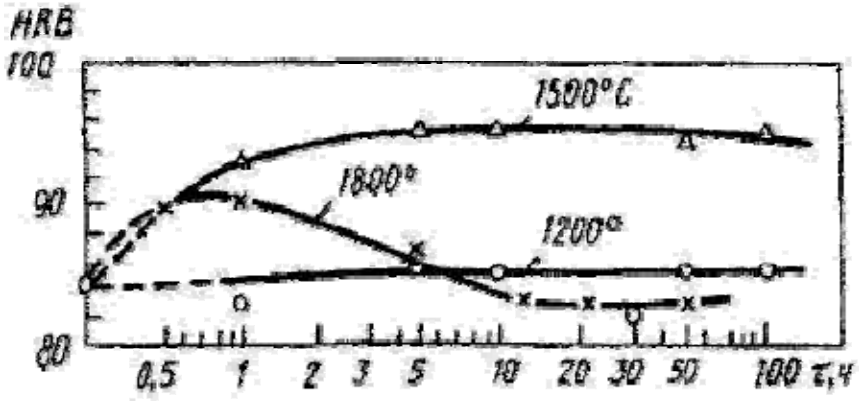


Рис. 6.1. Зависимость твердости (HRB) сплава ЦМ5 (Mo–0,4Zr–0,05C) от длительности старения при 1200, 1500 и 1800 °С после закалки с 2100 °С, 1 ч (Н.Н. Моргунова и Л.Н. Демина)

При слишком высоких температурах старения эффект термического упрочнения уменьшается не только из-за коагуляции упрочняющих фаз, но и в связи со сменой фазы ZrC фазой Mo_2C, что наблюдается в сплавах с

малым содержанием циркония. Наибольшее упрочнение сплава ЦМ5 достигается в результате старения при температуре 1500 °С. На начальных стадиях старения в сплаве ЦМ5 зарождаются когерентные частицы карбидной фазы, постепенно увеличиваются их размеры и количество. Твердость сплава возрастает. Как только частицы теряют когерентность по отношению к матрице и начинается их коагуляция, твердость сплава уменьшается [1].

Технология термической обработки деформируемых полуфабрикатов

Слитки тугоплавких металлов подвергают гомогенизации, а деформируемые полуфабрикаты – дорекристаллизационному и рекристаллизацинному отжигу.

Температуру дорекристаллизационного отжига назначают на 50–200 °С ниже температуры начала рекристаллизации, а режимы рекристаллизационного отжига выбирают таким образом, чтобы полностью завершилась первичная рекристаллизация, но укрупнения зерна из-за собирательной и вторичной рекристаллизации не произошло. Температура рекристаллизационного отжига обычно на 100–300 °С выше температуры начала рекристаллизации.

Слитки чистого ниобия (электронно-лучевого переплава) с малым содержанием примесей внедрения легко куются без подогрева и без промежуточных отжигов. Слитки технического ниобия и его сплавов подвергают горячей деформации, и тем не менее возникает необходимость промежуточных отжигов. В зависимости от температуры ковки и степени деформации кованый металл может иметь полностью рекристаллизованную, частично рекристаллизованную или нерекристаллизованную структуру.

Прутки, профили и полосы ниобия и его сплавов прессуют из кованых или прессованных заготовок, которые перед прессованием отжигают для устранения наследственного влияния литой структуры, достаточно полного снятия нагартовки от предшествующей деформации и растворения неметаллических включений (карбидов, окислов и других фаз). Так, например, прессованные и кованые заготовки ниобия и сплава ВН2А отжигают при 1350–1450 °С в течение 4-6 ч в вакууме при остаточном давлении $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ Па. При этих температурах заметно растворяются карбидные частицы, но зерно еще не растет.

При производстве труб предварительно прессованную из слитка полую заготовку подвергают вакуумному отжигу при температуре 1300–1350 °С. Трубы из прессованной заготовки прессуют при 1200–1300 °С. Трубы, по-

лученные при больших степенях деформации, имеют волокнистую структуру, которую устраняют рекристаллизационным отжигом при 1200–1350 °С в течение 1-2 ч (в зависимости от сплава).

Листы и полосы чистого ниобия получают холодной прокаткой отожженной кованой плоской заготовки без промежуточных отжигов.

Листы из технически чистого ниобия и его сплавов катают из прессованной и кованой заготовок. Исходную заготовку механически обрабатывают или травят, после чего подвергают вакуумному отжигу при 1350–1450 °С в течение 3-4 ч. Затем ее подвергают горячей прокатке при 1200–1300 °С.

Горячекатаные полосы перед холодной прокаткой подвергают рекристаллизационному отжигу при 1200–1300 °С в течение 1-2 ч. Холоднокатаные листы из ниобия и его сплавов поставляют в нагартованном или отожженном состояниях.

В тантале напряжения снимаются при необычно низких температурах (600–800 °С), значительно ниже температуры рекристаллизации (1100–1200 °С). Оптимальная температура рекристаллизационного отжига тантала зависит от его чистоты.

Выбор типа окончательного отжига зависит от температуры работы изделия. Если рабочая температура изделия выше температуры рекристаллизации, то окончательный отжиг должен быть рекристаллизационным. Если изделие работает при температурах, при которых рекристаллизация не развивается, то применяют отжиг для снятия напряжений, полигонизационный отжиг или совсем не прибегают к какой-либо термической обработке [4].

6.3. Свойства тугоплавких металлов

Все тугоплавкие металлы относятся к переходным элементам, они расположены в первом, втором и третьем длинном периоде таблицы Д.И. Менделеева. Металлы, представляющие наибольший практический интерес, относятся к подгруппам VA (ванадий, ниобий, тантал) и VIA (хром, молибден и вольфрам). Все тугоплавкие металлы подгрупп VA и VIA имеют объемно-центрированную кубическую решетку во всем температурном интервале существования твердой фазы.

Многие физические свойства тугоплавких металлов (табл. 6.3) связаны с их положением в периодической системе Д.И. Менделеева.

Таблица 6.3

Физические свойства тугоплавких металлов

Свойство	Металл					
	V	Cr	Nb	Mo	Ta	W
Атомный номер	23	24	41	42	73	74
Атомная масса	50,942	51,996	92,906	95,94	180,948	183,85
Параметры элементарной решетки, нм	0,30282	0,28849	0,33010	0,31470	0,3307	0,31589
Атомный диаметр, нм	0,268	0,256	0,294	0,278	0,292	0,274
Плотность, г/см	6,11	7,16	8,57	10,2	16,6	19,3
Температура плавления, ^{o}C	1917	1877	2468	2620	2997	3380
Температура кипения, ^{o}C	3392	2200	4842	4630	5287	5900
Удельная теплоемкость при 20°C, Дж/(г·град)	0,499	0,474	0,272	0,248	0,142	0,136
Теплопроводность при 20 ^{o}C, Вт/(см·град)	0,31	0,670	0,545	1,38	0,518	1,54
Электросопротивление при 20 ^{o}C, мкОм·см	22	15,0	15,0	5,70	15,0	5,56
Коэффициент линейного расширения при 20 ^{o}C, 10^{-6} 1/^{o}C	8,3	4,4	7,07	4,9	6,65	4,3

Все тугоплавкие металлы высокой чистоты отличаются большей пластичностью при комнатной температуре (табл. 6.4). Прочностные характеристики металлов подгруппы VIA заметно выше, чем у металлов подгруппы VA.

Таблица 6.4

Механические свойства тугоплавких металлов*

Металл	Металлы высокой чистоты				Металлы технической чистоты	
	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	ψ, %	$\sigma_в$, МПа	δ, %
V	200	110	40	75	260–450	25–40
Nb	250	190	60	80	300–450	20–50
Ta	200	190	50	90	380–500	25–50
Cr	420	370	44	78	500–900	0
Mo	480	390	42	38	800–900	0–15
W	500–600	–	13,5	–	800–1100	0

*В отожженном состоянии.

Тугоплавкие металлы отличаются достаточно высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах. Сопротивление коррозии металлов подгруппы VA возрастает от ванадия к танталу.

Все рассматриваемые тугоплавкие металлы активно взаимодействуют с газами.

Растворимость водорода в ванадии, ниобии и тантале при комнатной температуре очень велика. С повышением температуры растворимость водорода в этих металлах уменьшается, и его можно практически полностью удалить из металла вакуумным отжигом при достаточно высоких температурах. Водород в этих металлах – вредная примесь, так как он вызывает водородную хрупкость.

Металлы подгруппы VIA значительно менее активно взаимодействуют с водородом, чем металлы подгруппы VA. Лишь хром обладает высоким сопротивлением окислению.

Высокая склонность тугоплавких металлов к окислению затрудняет их использование в качестве высокожаропрочных материалов, так как их приходится специально защищать специальными покрытиями.

6.4. Взаимодействие тугоплавких металлов с легирующими элементами и примесями

Тугоплавкие металлы часто легируют тугоплавкими же металлами. Эти элементы располагаются близко в периодической системе Д.И. Менделеева и поэтому преимущественно образуют между собой непрерывные твердые растворы или ограниченные растворы большой протяженности. Ванадий образует твердые растворы с α-модификацией железа, β-модификацией титана, ниобием, танталом, хромом, молибденом и вольфрамом.

Хром образует непрерывные твердые растворы с α-модификацией железа, β-модификацией титана, молибденом, вольфрамом и ванадием.

Рений с рассматриваемыми тугоплавкими металлами не образует непрерывных растворов, так как у него, в отличие от них, гексагональная плотноупакованная решетка. Однако растворимость рения в тугоплавких металлах очень велика и составляет при 1000 ^{o}C % (по массе): в ванадии – 65; ниобии – 55; тантале – 50; хроме – 65; молибдене – 50 и вольфраме – 32. С понижением температуры растворимость рения в тугоплавких металлах меняется мало, и его большая в них растворимость сохраняется до комнатной температуры (рис. 6.2).

Водород, углерод, азот и кислород образуют с тугоплавкими металлами твердые растворы внедрения.

Все фазы внедрения, кроме гидридов, отличаются высокими температурами плавления, большой твердостью и прочностью (табл. 6.5) и по-

этому представляют интерес как фазы-упрочнители тугоплавких металлов. Гидриды характеризуются очень небольшой твердостью и прочностью, плохо сцеплены с металлом и являются, по существу, готовыми надрезами в металле. Для дисперсионного упрочнения тугоплавких металлов могут быть также использованы бориды, обладающие высоким комплексом физико-механических свойств.

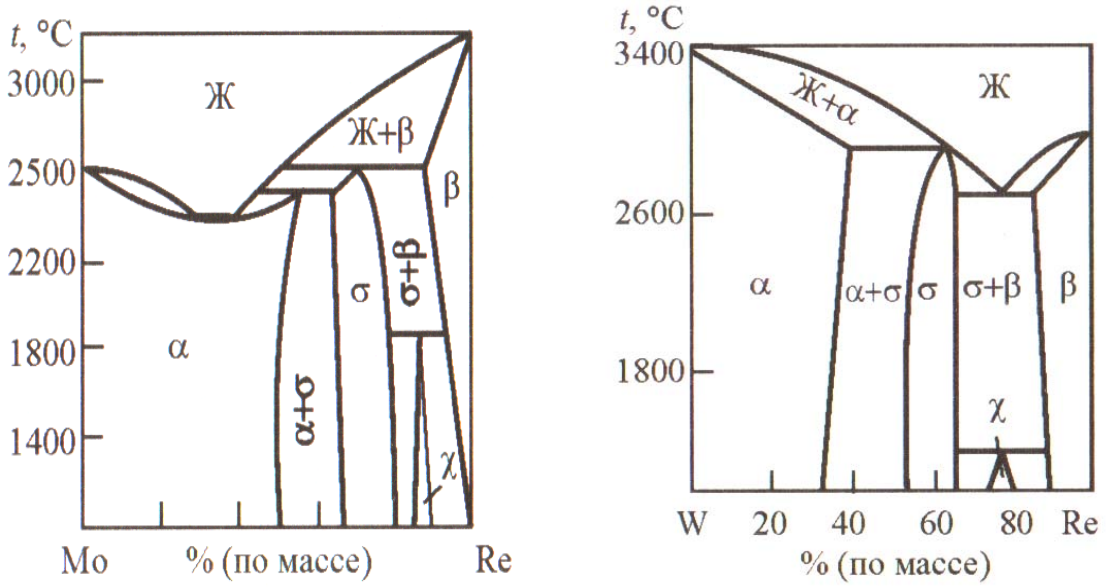


Рис. 6.2. Диаграммы состояния систем Mo–Re и W–Re

Таблица 6.5

Свойства фаз внедрения

Металл	Температура плавления, °C			Микротвердость, ГПа			Модуль сдвига *G*, ГПа	
	Карбид *Me*C	Нитрид *Me*N	Борид *Me*B	Карбид *Me*C	Нитрид *Me*N	Борид *Me*B	*Me*C	*Me*N
Ti	3150	2950	2920	29,3	19,5	33,0	190	160
Zr	3420	2980	3040	28,6	15,1	21,6	175	160
Hf	3950	3310	3250	28,4	16,0	21,9	199	200
V	2650	2360	2400	28,5	15,2	18,5	160	-
Nb	3480	2050	3000	19,2	14,0	22,0	206	110
Ta	4000	3090	3100	15,6	14,0	16,7	230	–
Mo	2600	–	2350*	18,0	–	23,3	–	–
W	2755*	600*	2740**	21,0	–	–	280	–

*Температура разложения.
**Для W_2B.

Наиболее устойчивые фазы внедрения образуют вовсе не самые тугоплавкие металлы, а металлы IVA подгруппы (Ti, Zr, Hf). Фазы внедрения обладают небольшой, но заметной растворимостью в тугоплавких металлах.

Применение тугоплавких металлов затруднено их большой склонностью к *хладноломкости*. При понижении температуры ниже определенного предела резко уменьшается пластичность, металл из вязкого состояния переходит в хрупкое. За порог хладноломкости принята температура, при которой поперечное сужение снижается вдвое. Температура перехода металла из пластического в хрупкое равна, °С: для ванадия и тантала – ниже –196, для ниобия –120, для молибдена –20, вольфрама +330 и хрома +370 (рис. 6.3).

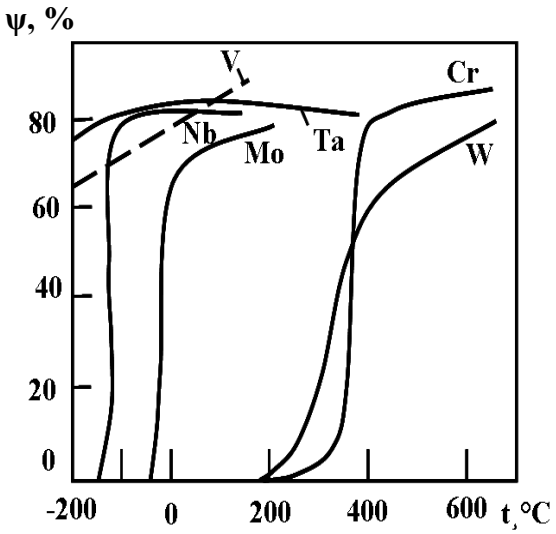


Рис. 6.3. Влияние температуры на поперечное сужение тугоплавких металов технической чистоты в рекристаллизованном состоянии (Т. Титц, Дж. Уилсон)

Хладноломкость тугоплавких металлов в конечном итоге обусловлена примесями внедрения, она прежде всего может развиваться *из-за взаимодействия растворенных атомов внедрения с дислокациями*. Вторая причина хладноломкости – *структурная*, обусловленная (для поликристаллов) слабостью межзеренных границ по двум причинам: а) за счет образования в приграничных объемах сегрегаций из примесных атомов; б) выделения вторых фаз на границах зерен.

Весьма существенно, что если какими-либо методами, такими, как легирование или термическая обработка, удается нарушить сплошность неметаллических прослоек по границам зерен, то склонность металлов к хрупкости уменьшается.

Температура перехода тугоплавких металлов из вязкого состояния в хрупкое повышается с увеличением концентрации примесей внедрения (рис. 6.4).

В металлах подгруппы VA наиболее резко повышает температуру хладноломкости водород, менее интенсивно влияют кислород и азот и

наименее вреден углерод. В молибдене наиболее вредны кислород и углерод, в хроме – азот, в вольфраме – углерод. Универсальный метод борьбы с хладноломкостью тугоплавких металлов заключается в их глубокой очистке от примесей внедрения.

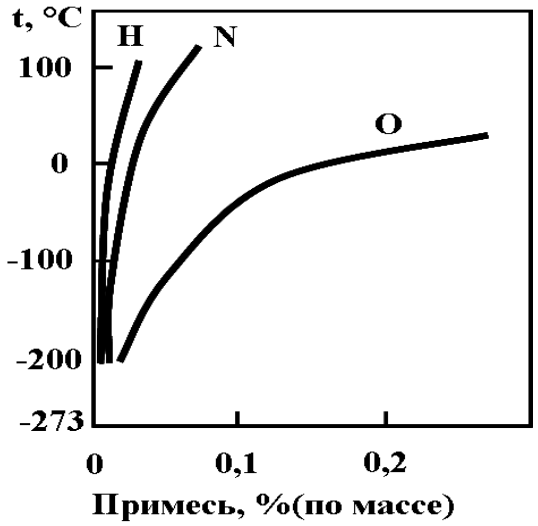


Рис. 6.4. Влияние примесей внедрения на температуру хладноломкости ниобия

Температуру хладноломкости тугоплавких металлов можно также понизить рациональным легированием, правильно подобранной технологией обработки давлением и термической обработки. Склонность тугоплавких металлов к хладноломкости существенно снижается с уменьшением величины зерна и субзерен.

6.5. Принципы легирования тугоплавких металлов

Тугоплавкие металлы легируют для уменьшения их склонности к хрупкому разрушению при пониженных температурах и для повышения прочностных и жаропрочных характеристик.

Уменьшению склонности тугоплавких металлов к хладноломкости способствуют следующие факторы [1]:

- повышение растворимости примесей внедрения в основном металле;
- предотвращение сегрегации примесей в приграничных объемах и образования сплошной межзеренной пленки;

▪ формирование соединений легирующего металла с примесями внедрения, более стойких по сравнению с соединениями основного металла;

▪ измельчение зерна модифицированием или термомеханической обработкой;

▪ стабилизация полигонизованной структуры;

▪ уменьшение напряжений течения и резкости повышения предела текучести с понижением температуры (растворное разупрочнение).

Легированием можно существенно повысить растворимость примесей внедрения в хроме, молибдене и вольфраме. Легирование металлов VIA подгруппы элементами VIIA и VIIIA групп, увеличивая электронную концентрацию, повышает растворимость в них примесей внедрения и уменьшает их склонность к хладноломкости.

Легирование молибдена небольшими количествами циркония, ниобия, лантана и элементов подгруппы VIIIA (никелем, железом, осмием, рутением и др.) приводит к увеличению пластичности сплавов и понижению порога хладноломкости.

Пластичность металлов, склонных к хладноломкости, можно также повысить, легируя их элементами, которые образуют с примесями внедрения более стойкие соединения, чем основной металл. В результате такого легирования матрица сплава освобождается от вредных примесей, растворенных в ней. Так, легирование тугоплавких металлов небольшими количествами циркония, титана, лантана, церия, иттрия приводит к понижению температуры хладноломкости. Это результат рафинирующего действия перечисленных выше элементов (геттерный эффект).

Еще один способ повышения пластичности – получение очень мелкозернистых структур, для чего могут быть использованы все возможные способы модифицирования литого металла, а также рациональные режимы и виды термомеханической обработки металлов.

Благоприятное влияние легирования на пластичность тугоплавких металлов наиболее сильно проявляется в сплавах хрома, молибдена и вольфрама с рением. Легирование молибдена и вольфрама 25–35 % Re приводит к очень высокой пластичности, не характерной для этих металлов, а также к сильному снижению температуры перехода от вязкого разрушения к хрупкому. Это явление получило название «рениевого эффекта». Рений повышает не только пластичность, но и прочность, и жаропрочные характеристики металлов подгруппы VIA.

Для повышения прочности и жаропрочности тугоплавких металлов используют деформационное, растворное, дисперсионное и дисперсное упрочнение. Деформационное упрочнение сохраняется до температур рекристаллизации, составляющих $(0{,}35–0{,}5)T_{пл}$ для сплавов на основе тугоплавких металлов.

Упрочнение растворов внедрения на основе тугоплавких металлов вызвано в основном несимметричными искажениями решетки из-за внедрения атомов примеси и блокировкой дислокаций примесными атомами. Однако растворное упрочнение, обусловленное примесями внедрения, сохраняется лишь до $(0{,}1–0{,}2)T_{пл}$, и этот эффект не может быть использован для создания жаропрочных сплавов.

Растворное упрочнение в растворах замещения сохраняется до температур порядка $(0{,}5–0{,}6)T_{пл}$, т.е. это более эффективный способ повышения жаропрочных свойств металлов, чем нагартовка. Такой способ широко применяют для тугоплавких металлов, так как значительное число элементов образуют с тугоплавкими металлами непрерывные твердые растворы или растворяются в них в большом количестве.

Растворное упрочнение сопровождается повышением температуры перехода от вязкого разрушения к хрупкому (исключение составляет легирование рением). Поэтому содержание легирующих элементов в твердом растворе не должно быть чрезмерно большим, чтобы сплавы не потеряли технологичность и пластичность. Запас пластичности у металлов VA подгруппы довольно велик и возможности растворного их упрочнения значительны (в отличие от металлов подгруппы VIA).

Наиболее интенсивно повышают жаропрочность ниобия элементы с более высокой прочностью межатомной связи, для которых характерны высокие температуры плавления и модули упругости.

Все легирующие элементы, обладающие пониженной диффузионной подвижностью, а это, как правило, более тугоплавкие элементы по сравнению с металлом-растворителем, повышают жаропрочность сплавов.

Упрочнение тугоплавких металлов, достигаемое старением или методами порошковой металлургии, обычно обеспечивается карбидами, нитридами, оксидами или сложными соединениями (оксикарбидами, оксинитридами или оксикарбонитридами).

Метод дисперсного упрочнения позволяет обеспечить высокую жаропрочность в сочетании со сравнительно малой склонностью к хладноломкости.

Используя дисперсный механизм упрочнения на основе тугоплавких металлов, можно разработать жаропрочные сплавы с рабочей температурой до $(0{,}6–0{,}7)T_{пл}$.

Еще один способ повышения жаропрочности – создание гетерогенных литых структур с жаропрочным эвтектическим каркасом, окружающим первичные зерна, – для тугоплавких металлов пока не применяется [1].

6.6. Вольфрам и его сплавы

Вольфрам был открыт в 1781 г. К. Шееле (Швеция). В земной коре содержится $1 \cdot 10^{-4}$ % (по массе) вольфрама.

Вольфрам – самый тугоплавкий элемент, и поэтому он является потенциальной основой наиболее жаропрочных сплавов на металлической основе. Однако вольфрам отличается большой плотностью, высокой склонностью к хладноломкости, малым сопротивлением окислению даже при не слишком высоких температурах. Эти недостатки ограничивают возможные области применения вольфрама.

При повышении температуры пластические свойства вольфрама возрастают, но прочность остается довольно высокой. При температуре 1370 °С длительная, 110-часовая прочность вольфрама равна 70 МПа, т.е. он более жаропрочен, чем лучшие сплавы на основе ниобия. Поэтому нелегированный вольфрам широко используют как жаропрочный материал. Обычно его применяют в нагартованном состоянии или после отжига для снятия напряжений (1000 °С, 1 ч). Прочность нагартованных листов и прутков начинает снижаться после отжига при температурах выше 1200 °С, а полное разупрочнение происходит при температурах выше 1600–1800 °С. Рекристаллизационный отжиг резко ухудшает пластичность вольфрама и повышает температуру перехода из вязкого состояния в хрупкое.

Сильное упрочнение при легировании вольфрама гафнием и цирконием, по-видимому, обусловлено не только растворным эффектом, но и образованием карбидов, поскольку вольфрам всегда содержит углерод как примесь.

С повышением температуры эффективность растворного упрочнения вольфрама различными элементами становится примерно одинаковой (рис. 6.5), а при температурах выше ~2000 °С сплавы становятся менее прочными, чем вольфрам.

Растворное упрочнение сопровождается сильным повышением температуры хладноломкости, уменьшением пластичности и технологичности. Лишь легирование вольфрама рением, осмием и рутением приводит к повышению пластичности и снижению температуры хладноломкости. Благоприятное влияние осмия и рутения на пластичность вольфрама сходно с рениевым эффектом.

К настоящему времени предложены две наиболее перспективные композиции сплавов с высокими пластическими и технологическими свойствами: W + 27 % Re и W + 15 % Mo [1].

Высокими свойствами обладают некоторые сложнолегированные сплавы со структурой, представленной твердыми растворами. К таким сплавам относятся сплавы системы W–Mo–Re, содержащие 15–34 % Mo и

25–40 % Re. У этих сплавов отмечаются высокие механические свойства до температур примерно 1800 °С и хорошая пластичность в рекристаллизованном состоянии при комнатной температуре.

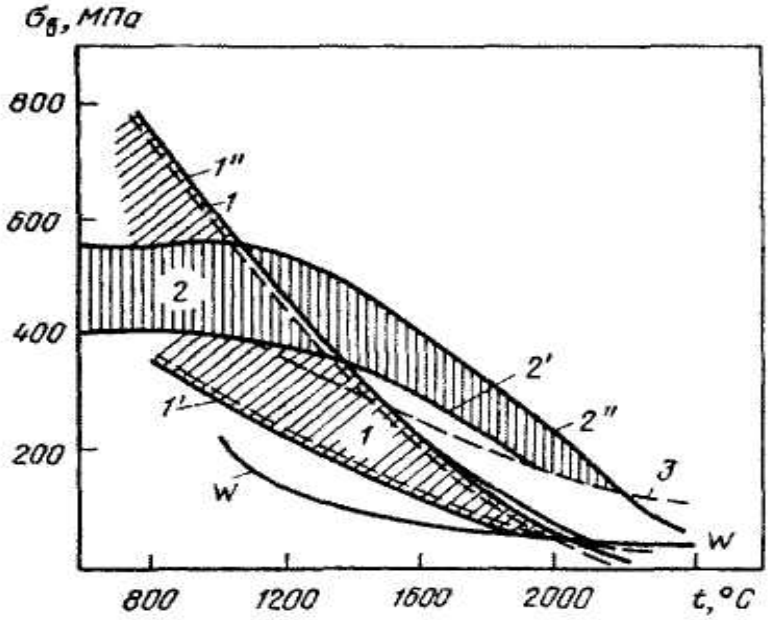


Рис. 6.5. Влияние температуры на кратковременную прочность вольфрама и его сплавов, упрочненных по разным механизмам: 1 – растворное упрочнение 1' – 3–5 % Mo, Re; 1" – [(15–30 %)Mo, Re]; 2 – дисперсионное упрочнение (2' – [0,1–0,25 %) HfC; ZrC]; 2" – [0,3–0,5 %) HfC; ZrC]; 3 – дисперсное упрочнение (1-2 %) ThO_2

Для вольфрама используют также дисперсионное упрочнение, которое достигается легированием элементами IVA и VA подгрупп и небольшими количествами углерода. Наиболее сильное дисперсионное упрочнение оказывает карбид гафния. Сплавы системы W–Hf–C отличаются высокой склонностью к хладноломкости. Более благоприятным сочетанием свойств обладают сплавы системы W–Re–Hf–C, легирование которых рением не только повышает жаропрочность, но и улучшает их низкотемпературную пластичность и уменьшает склонность к хладноломкости. Высокими прочностными характеристиками отличаются сплавы вольфрама с 1-2 % ThO_2 (рис. 6.5), получаемые методами порошковой металлургии. К эффективным добавкам, повышающим жаропрочность порошкового вольфрама, относят также оксиды Zr_2O_3, Y_2O_3 и карбиды TiC, NbC, ZrC.

Из отечественных сплавов отметим сплав ВВ2 системы W–Nb, предназначенный для работы при температурах выше 1700 °С.

В промышленном масштабе в основном применяют нелегированный вольфрам, а число промышленных и полупромышленных сплавов на его основе ограничено.

6.7. Молибден и его сплавы

Молибден был открыт в 1778 г. К. Шееле (Швеция). В земной коре содержится $3 \cdot 10^{-4}$ % (по массе) молибдена.

Молибден и сплавы на его основе представляют значительный интерес для авиационной и ракетной техники. У молибдена высокая точка плавления, а следовательно, и жаропрочность. Поскольку плотность молибдена (10,2 г/см^3) почти в два раза меньше плотности вольфрама (19,3 г/см^3), то сплавы на основе молибдена обладают значительно большей удельной прочностью, чем вольфрамовые сплавы. Лишь при температурах выше 1370 ^{o}C молибденовые сплавы уступают по удельным характеристикам вольфрамовым. Молибден и его сплавы отличаются также высоким модулем упругости, малым температурным коэффициентом расширения, хорошей термостойкостью, малым сечением захвата тепловых нейтронов.

Основные недостатки молибдена и его сплавов – небольшая окалиностойкость, высокая хрупкость сварных швов, малая пластичность при низких температурах. В зависимости от содержания примесей, технологии обработки, состояния поверхности образцов и условий испытаний температура хладноломкости молибдена колеблется от –196 до 480 ^{o}C. У литого нераскисленного молибдена технической чистоты температура хладноломкости составляет 50–150 ^{o}C. Введение в молибден и его сплавы, % (по массе): 0,0001–0,0002 B; 0,2–0,3 A1; 0,01–0,5 (Ce + La); 0,03–0,1 Ni; 0,8–2,0 Ta приводит к понижению температуры хладноломкости.

Легирующие элементы увеличивают кратковременную прочность молибдена тем большей степени, чем больше несоответствие в размерах атомов молибдена и растворенного металла (рис. 6.6). Сильно повышают кратковременную прочность молибдена при относительно низких температурах (< 900 °C) никель, кобальт, цирконий, менее интенсивно – хром, титан, ниобий, слабо упрочняют ванадий, алюминий, вольфрам. При более высоких температурах (1200–2000 ^{o}C) наиболее сильное упрочняющее действие оказывает вольфрам в больших концентрациях. Длительную прочность молибдена наиболее эффективно повышают элементы IVA подгруппы (цирконий, титан, гафний), VA подгруппы (ниобий, ванадий). Положительное влияние вольфрама на длительную прочность молибдена проявляется лишь при достаточно высоких температурах и определяется не параметром несоответствия размеров атомов, а силами межатомной связи.

Упрочнение молибдена, обусловленное растворным механизмом, ограничено сильным повышением температуры хладноломкости при легировании и ухудшением технологической пластичности молибдена, и без того недостаточно высокой. Поэтому большинство легирующих эле-

ментов можно вводить в молибден в небольших количествах, обычно не более 1-1,5 % (по массе) в сумме. Исключение составляют вольфрам, тантал и рений.

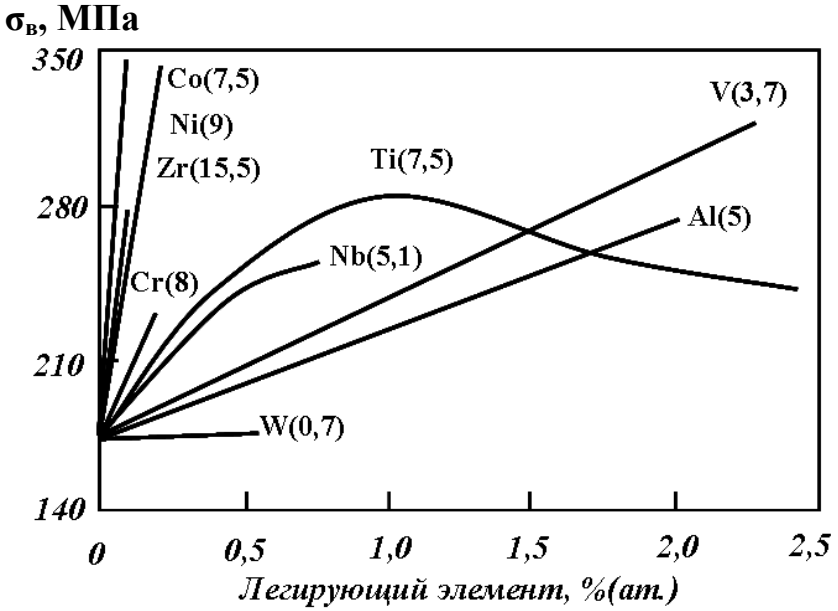


Рис. 6.6. Влияние легирующих элементов на кратковременную прочность молибдена при 870 °С (рекристаллизованный материал). Цифры в скобках – параметр несоответствия размеров атомов (по В. Чангу)

Жаропрочные материалы на основе молибдена можно разделить на четыре группы:

- практически чистый молибден;
- низколегированные малоуглеродистые сплавы;
- низколегированные высокоуглеродистые сплавы;
- высоколегированные сплавы.

К первой группе относят молибден вакуумной выплавки без легирования (МЧВП, ЦМ1) или с микролегированием никелем, повышающим пластичность металла при низких температурах (ТСМ3). Содержание углерода в этих материалах следует поддерживать на нижнем пределе, чтобы сохранить достаточную пластичность.

Во вторую группу входят отечественные сплавы ЦМ3, ЦМ5, ЦМ6, ЦМ-2А, ВМ-1, ТСМ4 с типичным содержанием 0,004–0,05 % (по массе) С, а также сплавы ЦМ10 и ТСМ-7 с пониженным содержанием углерода.

В группу низколегированных высокоуглеродистых сплавов входит ВМ-3 с повышенным содержанием углерода, доходящим до 0,25–0,50 % (по массе).

К высоколегированным относятся сплавы ЦМВЗО, ЦМВ50 и МР47ВП. Сплав МР47ВП (лист) при комнатной температуре имеет $\sigma_в$ = 1350 МПа, δ = 4,0 %.

6.8. Ниобий и его сплавы

Ниобий был открыт в 1801 г. Ч. Хетчет (Англия). В земной коре содержится $1 \cdot 10^{-3}$ % (по массе) ниобия.

Ниобий отличается высокой температурой плавления, технологичностью, свариваемостью, коррозионной стойкостью и малым сечением захвата тепловых нейтронов, сравнительно небольшой плотностью по сравнению с танталом и вольфрамом (см табл. 6.3). Он мало чувствителен к примесям внедрения и сохраняет высокую пластичность при введении в него легирующих элементов в довольно больших концентрациях. Ниобия довольно много в природе. Недостатки ниобия и его сплавов – малый модуль Юнга и большая склонность к окислению при повышенных температурах.

Ниобий сильно упрочняют азот и кислород, углерод влияет мало. Температура перехода в хрупкое состояние для ниобия высокой и средней чистоты ниже –196 ^{o}C.

При повышенных температурах ниобий наиболее интенсивно упрочняют цирконий, гафний, вольфрам, молибден и ванадий, а также небольшие добавки алюминия и хрома. Длительную прочность ниобия повышают тантал, рутений, молибден, рений, иридий, осмий, вольфрам. Растворное упрочнение, обусловленное молибденом и вольфрамом, более тугоплавкими, чем ниобий, сохраняется до температур 1600–2000 ^{o}C, при которых действие остальных легирующих элементов утрачивается.

Молибден и вольфрам – перспективные легирующие элементы в ниобии. Эти элементы позволяют, хотя бы частично, устранить один из недостатков ниобия – небольшие модули упругости ниобия. К сожалению, и молибден, и вольфрам сильно повышают температуру перехода ниобия из пластичного состояния в хрупкое, так что содержание этих элементов не должно быть чрезмерно большим. На технологическую пластичность ниобиевых сплавов благоприятно влияет титан. Сплавы ниобия, содержащие более 10–15 % молибдена или вольфрама, трудно деформируются. Те же сплавы с 5–10 % титана пластичны.

Содержание углерода в сплавах (~ 0,08 %) всегда больше предела растворимости, и он образует карбиды или с ниобием, или с легирующими элементами, если они имеют к нему большее, чем основной металл, химическое сродство. Углерод, образуя карбиды, мало влияет на прочностные свойства ниобия и его сплавов при комнатной температуре, не приводит к хладноломкости и в то же время существенно повышает их жаропрочность при высоких температурах.

Почти все промышленные сплавы легированы небольшими количествами циркония, который улучшает их технологичность, а в сочетании с

углеродом, образуя карбиды, обеспечивает дисперсионное упрочнение. Содержание углерода в сплавах не должно превышать 0,4 %, так как он сильно ухудшает технологическую пластичность. Для улучшения технологических свойств ниобиевые сплавы раскисляют небольшими добавками редкоземельных элементов (La, Ce).

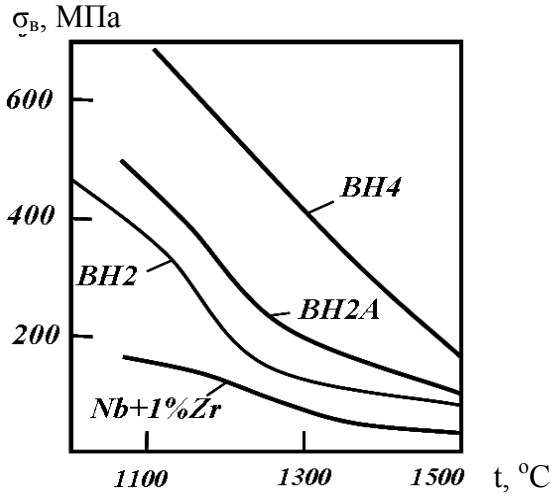


Рис. 6.7. Влияние температуры на временное сопротивление ниобиевых сплавов: Nb + 1 % Zr – рекристаллизационный отжиг; ВН2 – лист нагартованный; ВН2А – лист нагартованный; ВН4 – прессованный пруток, отожженный

По назначению ниобиевые сплавы разделяют на конструкционные (жаропрочные), коррозионно-стойкие и прецизионные (с особыми физическими свойствами). Конструкционные ниобиевые сплавы маркируют или условными обозначениями или в соответствии с ГОСТом буквами (Нб – ниобий, Ц – цирконий, В – вольфрам, М – молибден, У – углерод) и числами, отражающими среднее содержание легирующих элементов. Условно различают конструкционные (жаропрочные) сплавы низкой, средней и высокой прочности. Химический состав и механические свойства ниобиевых сплавов приведены в табл. 6.6 и 6.7.

Таблица 6.6

Химический состав ниобиевых сплавов [2]

Марка сплава	Содержание легирующих элементов, % (по массе)			
	Mo	Zr	C	Прочие
ВН-2	3,8–5,5	–	–	–
ВН-2А	3,5–4,7	0,5–0,9	–	–
ВН-2АЭМ*	6–8	0,5–0,9	0,05–0,09	–
ВН-3	4–5,2	0,8–2	0,08–0,16	–
ВН-4	8,5–10,5	1–2	0,25–0,4	0,03 (La + Ce)
ВН-5А	5–7	0,5–0,95	0,08..0,15	0,03 (La + Ce)
ВН-7	–	–	–	(3–7)Al, 40Ti
НбЦ	–	0,8–1,3	–	–
НбЦУ	–	1,0–1,4	0,08–0,12	–
Нб5В2МЦ	1,7–2,3	0,7–1,15	–	(4,5–5,5)W

* «Э» обозначает, что сплав выплавляют электронно-лучевым способом.

Таблица 6.7

Механические свойства ниобиевых сплавов [2]

Марка сплава	Полуфабрикат, состояние	Механические свойства при температуре, °С						
		20		1100			1200	
		$\sigma_в$, МПа	δ, %	$\sigma_в$, МПа	δ, %	σ_{100}, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %
ВН-2	Пруток прессованный	750	18–28	–	–	–	190	50
ВН-2А	Лист холоднокатаный	850	4–5	450	10	130	300	12
ВН-2АЭМ	Лист холоднокатаный	800	4–5	450	10	–	300	12
ВН-3	Пруток прессованный	775	16–20	450	21–24	160	270	26
ВН-4	Пруток прессованный, отожженный	810	16	700	–	280	550	15
ВН-5А	Лист рекристаллизованный	600	25–29	340	12–14	160	–	–

Основной недостаток высокожаропрочных ниобиевых сплавов заключается в их пониженной пластичности при комнатной температуре и низкой технологичности при обработке давлением, что вызывает трудности в производстве из них деформируемых полуфабрикатов.

Наиболее распространенный вид термической обработки ниобия и его сплавов – отжиг. Закалка и старение ниобиевых сплавов до настоящего времени не получили широкого применения.

Коррозионно-стойкие сплавы обычно легируют танталом, молибденом, титаном. Прецизионные сплавы обладают особыми физическими свойствами (сверхпроводимостью, с заданными коэффициентами линейного расширения).

6.9. Тантал и его сплавы

Среди других металлов тантал (Та) выделяется исключительной химической стойкостью в сильных кислотах, в расплавах щелочных металлов и рядом электрических и других свойств. В большинстве агрессивных сред тантал не уступает по коррозионной стойкости платине. Обычно в природе тантал встречается вместе с ниобием в виде тантало-ниобиевых руд (тантало-ниобитов). Оба металла образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов, что связано с их близкими атомными и ионными параметрами. Поэтому долгое время их не могли отделить друг от друга.

Порошок тантала получают методом восстановления или электрохимическим методом, прессуют и спекают в вакууме при температуре ≈2600 °С. В плавленом металле содержится следующее количество примесей: 0,001 % С; 0,0045 % O_2; 0,0015 % H_2.

Тантал был открыт в 1802 г. шведским химиком А. Экебергом. В чистом виде его получил в 1903 г. Болтон. В земной коре содержится $2 \cdot 10^{-4}$ % Та (мас.).

Механические свойства тантала зависят от характера термической обработки, степени пластической деформации при холодной обработке и чистоты металла. Поглощение различных газов, прежде всего кислорода, азота и водорода, приводит к увеличению прочности и твердости. При отжиге сильно уменьшается прочность и увеличивается пластичность. Тантал высокой чистоты (в виде листа) при комнатной температуре имеет $\sigma_в$ = 240 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 195 МПа, δ = 32 %. Отожженный тантал технической чистоты более прочен. Он обладает $\sigma_в$ = 420 МПа при комнатной температуре и 140 МПа при 1000 °С. Деформированный тантал технической чистоты при комнатной температуре имеет $\sigma_в$ = 970 МПа, δ = 4 %, ψ = 6 %.

Температура вязко-хрупкого перехода тантала лежит ниже –196 °С.

Тантал является очень пластичным металлом. Допустимая степень пластической деформации перед отжигом составляет 90 % и выше. Отжиг тантала проводят в высоком вакууме при 1400 °С в течение часа. Вместо вакуума можно применять инертный газ высокой степени чистоты. Для обработки тантала не требуется специального оборудования.

На поверхности тантала имеется естественная окисная пленка сине-серого цвета (Ta_2O_5). Высокая коррозионная стойкость тантала в кислотах и многих агрессивных средах связана с наличием этой окисной пленки. Коррозионную стойкость тантала в электролитах сравнивают со стойкостью стекла, так как последнее, как и тантал, обладает высокой стойкостью к кислотам, исключая плавиковую кислоту и щелочные растворы.

К *важнейшим достоинствам тантала* относят исключительно высокая пластичность при комнатной и повышенных температурах (тантал прекрасно деформируется, хорошо сваривается, эти свойства, хоть и в меньшей мере, присущи и танталовым сплавам), а также исключительно высокая коррозионная стойкость при низких температурах. Обычно в чистом виде тантал используют в химической промышленности.

Недостатки тантала – это сильная окисляемость при повышенных температурах (при нагреве на воздухе, начиная с 200–300 °С, тантал окисляется); большая плотность. Кроме того, тантал более редкий и дефицитный металл, чем ниобий и молибден.

Вышеперечисленные недостатки заставляют считать тантал и его сплавы менее перспективными конструкционными материалами, чем

сплавы на основе ниобия и молибдена. Однако положительные свойства тантала делают его в ряде случаев незаменимым.

По удельной жаропрочности танталовые сплавы не могут конкурировать со сплавами на основе вольфрама, молибдена и ниобия. Применение танталовых сплавов оказывается целесообразным в тех случаях, когда при производстве изделия необходима высокая технологичность и хорошая свариваемость.

Тантал легируют следующими элементами: вольфрамом, молибденом, ниобием, ванадием, гафнием, рением, цирконием, которые образуют с танталом твердые растворы замещения. Легирующие элементы повышают кратковременную прочность и жаропрочность тантала.

В промышленности наиболее широкое применение получил сплав *тантала* с 10 % (мас.) *вольфрама.* Добавка вольфрама способствует упрочнению, повышению модуля упругости и жаропрочности, повышению на 200–300 ^{o}C температуры рекристаллизации тантала. Сплав Ta–10 % (мас.) W при комнатной температуре в отожженном состоянии (после отжига при 1500 ^{o}C) имеет следующие механические свойства: $\sigma_в$ = 700 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 600 МПа, δ = 30 %.

Сплавы *тантала с гафнием* имеют высокую прочность. Так, сплав с 5 % гафния в деформированном состоянии (ε = 50 %) имеет при 1200 ^{o}C временное сопротивление $\sigma_в$ = 360 МПа.

Сплавы системы *тантал–ниобий* используют как коррозионностойкие материалы. Двойные тантал-ниобиевые сплавы как конструкторские материалы имеют недостаточную прочность и жаропрочность. Для их упрочнения вводят ванадий, гафний и другие легирующие элементы. Например, сплав Ta–4 % Nb–4 % Hf при при комнатной температуре имеет $\sigma_в$ = 800 МПа, δ = 17 %, а при 1482 ^{o}C $\sigma_в$ = 130 МПа, δ = 90 %.

Для защиты танталовых сплавов от окисления используют алюминидные, силицидные и металлические покрытия.

В конструкциях и приборах используют как деформированный, так и отожженный тантал. Отжиг проводят для снятия напряжений при 750–800 ^{o}C и до полной рекристаллизации деформированной структуры при 1200–1300 ^{o}C.

Тугоплавкие металлы применяют во многих областях техники. Из вольфрама изготавливают нити накала электроламп, детали радиоламп и выпрямителей, катоды рентгеновских трубок, экранирующие сетки катодных ламп, электрические контакты, термопары, нагреватели вакуумных печей и другие изделия.

Молибден, ниобий, тантал и их сплавы – перспективные материалы для оборудования, работающего в среде минеральных кислот. Молибден и вольфрам используют в стекольной промышленности, в частности для из-

готовления электродов для плавки стекла. Из молибденовых сплавов изготовляют пресс-формы и стержни машин для литья под давлением алюминиевых, цинковых и медных сплавов. Высокая прочность и твердость сплавов молибдена при повышенных температурах обусловили их применение в качестве инструмента при горячей обработке сталей и сплавов давлением (оправки прошивных станов, матрицы, пресс-штемпели).

Для изготовления сварочных электродов широкое применение нашли сплавы системы $W–ThO_2$ и сплавы на основе молибдена, легированные титаном, хромом и углеродом, содержащие дисперсные частицы оксидов Zr, Y, La и Ce.

Новые области применения тугоплавких металлов связаны с развитием авиации, ракетной техники и ядерной энергетики. Так, ванадий и ниобий благодаря малому поперечному сечению захвата тепловых нейтронов с успехом применяют в ядерной энергетике. Из ванадия и ниобия изготовляют тонкостенные оболочки тепловыделяющих элементов, так как они не сплавляются с ураном и имеют хорошую теплопроводность и достаточную коррозионную стойкость.

Наиболее широко тантал используют в *химической промышленности,* прежде всего в производстве теплообменного оборудования: теплообменники, спиральные змеевики, трубопроводы. В химических лабораториях тантал может заменить платину, золото и серебро при работе с кислотами или их смесью (типа царской водки) и другими веществами.

В *радиоэлектронике* тантал применяют для изготовления электролитических конденсаторов, выпрямителей, различных деталей электронных ламп.

В *фармацевтической промышленности* используют оборудование из тантала для ведения процессов, в которых не допускаются загрязнения конечных продуктов.

В *медицине* применяют тантал, так как он лучше других металлов совместим с тканями живого организма. Из него изготавливают зубоврачебные и хирургические инструменты. В восстановительной хирургии тантал используют для замены поврежденных костей в организме человека. Тантал в виде тонких пластинок применяют для скрепления черепных костей, в виде проволоки – для наложения швов, в виде фольги и проволоки – для сшивания нервов. Тонкий порошок тантала оказался пригодным для залечивания и покрытия мест удаления опухоли мозга. Сетки из тонких танталовых нитей используют в глазных протезах.

Из тантала изготовляют *фильеры*, которые применяют в производстве искусственного волокна. Тантал можно использовать в качестве *нагревательного элемента* в высокотемпературных печах. Нагрев нужно производить в атмосфере защитного газа или в вакууме. В отличие от молибдена

и вольфрама, тантал не приобретает хрупкости даже после длительного нагрева при высоких температурах, несмотря на рекристаллизацию.

Широко применяют *покрытия из тантала*. Они беспористы, пластичны. Покрытия можно наносить на металлы – железо, медь, никель, молибден, сталь, а также на кварц, окись алюминия и графит [1–5, 22–24].

Контрольные вопросы и задания

1. Какие металлы относят к тугоплавким?
2. Какие особенности тугоплавких металлов и их сплавов?
3. Как взаимодействуют тугоплавкие металлы с газами?
4. Какие структуры имеют сплавы на основе тугоплавких металлов?
5. Перечислите виды термической обработки тугоплавких материалов.
6. Объясните назначение и технологию отжига для снятия напряжений.
7. Охарактеризуйте назначение и технологию гомогенизационного отжига.
8. Опишите назначение и технологию дорекристаллизационного отжига.
9. Объясните назначение и технологию рекристаллизационного отжига.
10. Какие процессы протекают при закалке и старении тугоплавких сплавов?
11. Какие используют способы защиты тугоплавких металлов и их сплавов от взаимодействия с активными газами?
12. Что такое «хладноломкость»?
13. Каковы принципы легирования тугоплавких металлов?
14. Назовите основные свойства вольфрама.
15. Охарактеризуйте легирующие элементы и примеси в вольфраме.
16. Опишите химический состав, структуру, режим термообработки, маркировку, свойства, применение однофазных сплавов на основе вольфрама.
17. Охарактеризуйте химический состав, структуру, режим термообработки, маркировку, свойства, применение гетерофазных сплавов и сплавов с особыми физическими свойствами.
18. Каковы основные свойства молибдена?
19. Назовите легирующие элементы и примеси в молибдене.

20. Охарактеризуйте состав, структуру, свойства, режим термообработки, маркировку, применение сплавов на основе молибдена.

21. Каковы основные свойства ниобия?

22. Назовите легирующие элементы и примеси в ниобии.

23. Приведите состав, структуру, свойства, режим термообработки, маркировку, применение сплавов на основе ниобия.

24. Каковы основные свойства тантала?

25. Перечислите легирующие элементы и примеси в тантале.

26. Охарактеризуйте состав, структуру, свойства, режим термообработки, применение сплавов тантала.

7. БЕРИЛЛИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

Слово «бериллос» в переводе с греческого означает «сверкающий». Такое название минерал берилл получил за способность отражать свет. Бывают бериллы от желтого до желто-зеленого цвета. «Камнем сияния» называли бериллы древние греки и римляне.

К семейству бериллиевых минералов относят, в частности, изумруды и бериллы, которые были известны с глубокой древности. Их начали добывать еще в 2-м тысячелетии до н.э. – в Аравийской пустыне. И только в XVIII в. было установлено, что в берилле присутствует 16 % бериллия, а в изумруде – 13 %. Л. Воклен (Франция) исследовал изумруды и бериллы и в 1797 г. открыл бериллий.

В настоящее время компактный бериллий получают в основном металлокерамическим способом. Порошок бериллия получают различными методами, основанными на дроблении и истирании губки, слитков, корольков, хлопьев. При массовом производстве малогабаритных изделий заготовки получают методом холодного прессования порошка с последующим спеканием в вакууме. При производстве крупногабаритных изделий заготовки получают горячим прессованием порошка в вакууме. Из заготовок, полученных методом порошковой металлургии, затем производят поковки, штамповки, листы, прутки, трубы, проволоку. Деформированные полуфабрикаты получают также из слитков бериллия, но это менее распространенный способ по сравнению с порошковой металлургией.

Бериллий сваривают дуговым методом в атмосфере гелия или аргона, а также в вакууме, его можно подвергать мягкой и твердой пайке. Резанием бериллий обрабатывается плохо. Механическая обработка бериллия по условиям напоминает обработку чугуна.

Бериллий токсичен, поэтому при получении из него полуфабрикатов методом порошковой металлургии и обработкой резанием необходимо соблюдать меры предосторожности. Компактный бериллий не токсичен, и эксплуатация бериллиевых изделий не представляет опасности для здоровья людей.

7.1. Свойства бериллия

Порядковый номер бериллия 4, его атомная масса 9,013. Бериллий относится ко II группе периодической системы Д.И. Менделеева. Бериллий обладает уникальной совокупностью свойств, которые и будут рассмотрены далее.

Физико-химические свойства бериллия

Бериллий – это металл серого цвета, по внешнему виду напоминающий сталь. В земной коре содержится 0,0006 % бериллия.

Бериллий плавится при температуре 1287 ^{o}C и кипит при 2450 ^{o}C. У него обнаружены две полиморфные модификации с температурой аллотропического превращения 1254 ^{o}C. Низкотемпературная модификация бериллия (α-Be) при 18 ^{o}C имеет гексагональную решетку с параметрами a = 0,22856 нм, c = 0,35832 нм, c/a = 1,5677. Высокотемпературная β-модификация образует объемно-центрированную кубическую решетку с периодом 0,2549 нм при 1250 °C. Межатомное расстояние при полиморфном превращении α → β уменьшается, а плотность возрастает примерно на 5 %. Увеличение плотности при превращении ГПУ → ОЦК неожиданно, поскольку обычно первые структуры более плотно упакованы атомами, чем вторые.

У бериллия очень небольшой атомный диаметр – 0,226 нм. Плотность при 20 ^{o}C составляет 1,848 г/см^3, что лишь незначительно больше плотности самого легкого конструкционного материала – магния.

Бериллий отличается очень высокой скрытой теплотой плавления, равной примерно 1625 Дж/г. Для расплавления стали нужно в 3,3 раза

меньше тепла. Скрытая теплота испарения бериллия необычно высока (34,4 кДж/г), в несколько раз больше, чем у других металлов (в расчете на единицу массы). Удельная теплоемкость бериллия в 2,5 раза превышает теплоемкость алюминия и в 8 раз больше, чем у стали. По электро- и теплопроводности бериллий уступает лишь серебру, меди, золоту и алюминию. У бериллия самая высокая среди всех элементов (за исключением углерода) температура Дебая (1463 К). Коэффициент линейного расширения бериллия примерно такой же, как у железа.

У бериллия очень высокий модуль нормальной упругости (311 ГПа), в 1,5 и 2,5 раза больший, чем у стали и титана соответственно. Модуль сдвига тоже очень велик – 150 ГПа. Сочетание малой плотности бериллия с большим модулем упругости обусловливает большую скорость распространения в нем звука, равную 12600 м/с. Это значение примерно в 2,5 раза больше скорости распространения звука в стали. Бериллий – диамагнитный металл; он очень слабо поглощает рентгеновские лучи. Проницаемость бериллия рентгеновскими лучами в 17 раз больше, чем алюминия.

При комнатной температуре бериллий устойчив в сухой атмосфере, но во влажном воздухе медленно окисляется. При нагреве в воздушной атмосфере до температур примерно 600 ^{o}C окисление бериллия незначительно. Металлический бериллий непосредственно реагирует с азотом при температурах выше 700 ^{o}C с образованием нитрида Be_3N_2, отличающегося высокой твердостью.

Бериллий не вытесняет водород из воды, так как на его поверхности образуется плотная оксидная пленка. В перегретой воде при 300 ^{o}C технический бериллий разрушается через двое суток. Бериллий стоек в расплавах лития до 593 ^{o}C, в ртути – до 315 ^{o}C, в висмуте и свинце – до 673 ^{o}C. Натрий, калий и кальций технической чистоты вызывают коррозию бериллия из-за его взаимодействия с кислородом, растворенным в этих металлах. Если содержание кислорода в расплавах щелочных металлов меньше 0,01 %, то коррозии не происходит.

Механические свойства бериллия

Механические свойства бериллия существенно зависят от его чистоты и способов получения из него полуфабрикатов. Временное сопротивление разрыву бериллия, полученного из разного исходного материала различными способами, колеблется от 300 до 1000 МПа, а относительное удлинение меняется в пределах от 3 до 20 %, причем повышение прочностных характеристик не всегда сопровождается понижением пластичности.

Отличительная особенность бериллия – его сравнительно низкая пластичность и технологичность. Низкая пластичность бериллия несколько неожиданна. Соотношение осей *c*/*a* для бериллия немного меньше теоретического значения, равного 1,633, что должно приводить к значительной пластичности. Действительно, для титана и циркония, у которых соотношение осей *c*/*a* также меньше теоретического значения, характерны высокие пластические свойства. В отличие от титана и циркония, скольжение в бериллии происходит в основном по плоскости базиса (0001) и в меньшей степени по плоскостям призмы {1010}, а двойникование – лишь по плоскостям {1012}.

Отличие бериллия по пластичности от титана и циркония объясняют тем, что соотношение осей *c*/*a* – не единственный фактор, определяющий пластичность металлов с гексагональной плотноупакованной структурой. Способность к пластической деформации чистейших металлов определяется легкостью размножения дислокаций и их распространения по плоскостям скольжения. Дислокации в плоскости базиса металла с гексагональной плотноупакованной решеткой размножаются и распространяются тем легче, чем меньше энергия дефектов упаковки. В титане, цирконии и гафнии энергия дефектов упаковки большая, и поэтому скольжение в плоскости базиса затруднено. В бериллии, наоборот, энергия дефектов упаковки невелика и скольжение по плоскости базиса осуществляется легко.

Механические свойства бериллия определяются в основном тремя факторами: чистотой металла, текстурой и величиной зерна. Среди металлических элементов у бериллия самые небольшие размеры атомов. Поэтому большинство элементов сильно искажают решетку бериллия и приводят к его хрупкости. Так, достаточно ввести в зонно-очищенный бериллий 0,001 % Si, чтобы сделать его хрупким. Даже металл, содержащий 99,9 % Be, хрупок. Попытки получить пластичный во всех направлениях при комнатной температуре бериллий путем его глубокой очистки оказались безуспешными. Хрупкость является природным свойством бериллия.

В деформированных полуфабрикатах бериллия развивается сильная текстура деформации, которая приводит к большой анизотропии свойств. В прутках, полученных выдавливанием, плоскость базиса (0001) и направление <1010> ориентированы с небольшим разбросом параллельно оси выдавливания. В таких прутках при комнатной температуре временное сопротивление в направлении, перпендикулярном оси выдавливания, составляет 0,4–0,6 от временного сопротивления в направлении выдавливания. Относительное удлинение в направлении выдавливания в десятки раз больше, чем в перпендикулярном направлении.

При прокатке в одном направлении также формируется сильно развитая текстура (0001) <1010>, что приводит к повышенным механическим свойствам в направлении прокатки. При перекрестной прокатке в двух

взаимно перпендикулярных направлениях с равными обжатиями текстура деформации представлена плоскостью базиса, ориентированной параллельно поверхности листа, но преимущественного кристаллографического направления в листе не устанавливается. Такая прокатка обеспечивает изотропные свойства в плоскости листа с относительным удлинением при комнатной температуре до 30 % и временным сопротивлением разрыву 350–530 МПа, но по толщине листа пластичность равна практически нулю.

Временное сопротивление разрыву поковок и штамповок из бериллия составляет 450–590 МПа при относительном удлинении 1,5–4,5 %. Бериллий обладает низкой вязкостью разрушения. При прочности 690 МПа критические размеры трещины, вызывающие катастрофическое развитие разрушения, столь малы, что их трудно выявить неразрушающими методами контроля.

При нагреве нагартованного бериллия происходит возврат и рекристаллизация. Возврат в бериллии завершается при температурах значительно ниже температуры начала рекристаллизации. Температура рекристаллизации бериллия промышленной чистоты составляет 800–850 ^{o}C. Отжиг нагартованного бериллия при 800 ^{o}C в течение 1–1,5 ч полностью снимает остаточные напряжения без заметного роста зерна.

Сильно деформированный бериллий начинает рекристаллизовываться при 700 ^{o}C. Таким образом, у бериллия необычно высокое отношение температуры рекристаллизации к температуре плавления (0,63). Примеси еще больше повышают температуру его рекристаллизации. Рекристаллизационный отжиг уменьшает прочность и повышает пластичность бериллия по сравнению с деформированным втеплую материалом. При рекристаллизации текстура деформации не устраняется, и поэтому анизотропия свойств не уменьшается.

Механические свойства бериллия, полученного методами порошковой металлургии, определяются крупностью порошка, содержанием оксида бериллия BeO и примесей. С увеличением содержания BeO возрастают и прочностные, и пластические свойства бериллия. Повышение прочностных характеристик бериллия с увеличением содержания BeO обусловлено дисперсным упрочнением. Однако пластичность бериллия возрастает не потому, что оксид бериллия оказывает пластифицирующее действие, он снижает пластичность. Содержание оксида бериллия в металле возрастает при измельчении порошка, так что уменьшение размеров частиц порошка сопровождается увеличением содержания BeO. Более мелкий порошок способствует формированию более мелкозернистой структуры в полуфабрикатах, что и обусловливает повышенную пластичность. Вместе с тем уменьшение размеров зерна повышает предел текучести и временное сопротивление разрыву бериллия. Уменьшение величины зерна приводит также к снижению температуры хладноломкости.

Для наиболее полного использования эффекта упрочнения путем измельчения зерна необходимо стремиться к возможно меньшему загрязнению бериллия его оксидом. С этой целью целесообразно проводить помол порошка в контролируемой атмосфере, а также сочетать пластическую деформацию с промежуточными отжигами так, чтобы получить измельчение зерна в результате рекристаллизации, а не помола.

Механические свойства бериллия существенно зависят от его чистоты и технологии получения полуфабрикатов (рис. 7.1). Временное сопротивление разрыву бериллия с достаточно большим содержанием оксида бериллия при температурах выше 150–200 °С существенно больше, чем у бериллия высокой чистоты, что обусловлено дисперсным упрочнением. Вместе с тем пластические свойства такого бериллия невелики даже при высоких температурах. Для полуфабрикатов металла высокой чистоты, полученных традиционными методами обработки давлением, характерны более низкие значения прочностных характеристик при повышенной пластичности (рис. 7.1) по сравнению с бериллием, упрочненным BeO. Провал пластичности бериллия при температурах 400–800 °С обусловлен примесями. Для механических свойств катаных полос бериллия с мелким зерном характерно непрерывное повышение относительного удлинения с повышением температуры без обычно наблюдаемого его провала при 400–800 °С.

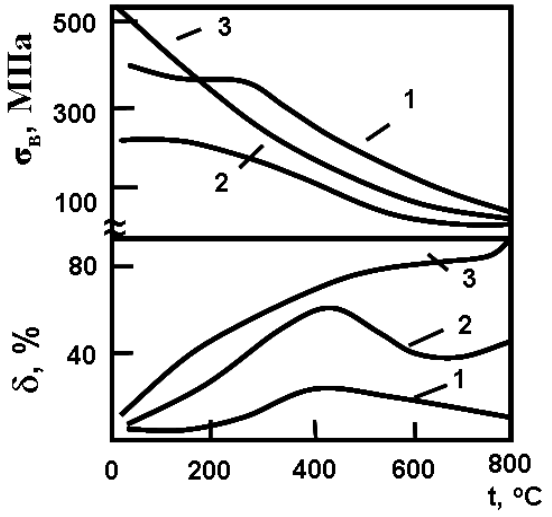


Рис. 7.1. Влияние температуры на механические свойства бериллия: 1 – горячепрессованный электролитический чистотой 97 % (2,3 % BeO), рекристаллизационный отжиг; 2 – прокатанный слиток бериллия чистотой 99,6 %, 1,5-час. отжиг при 830 °С; 3 – деформированный слиток чистотой 99,9 %, 20-мин, отжиг при 800 °С (И.И. Папиров и др.)

При температурах 600–700 °С у бериллия с ультрамелким зерном (d = 1–3 мкм) проявляется склонность к сверхпластичности. При скорости деформации 10^{-4} $с^{-1}$ параметр скоростной чувствительности напряжений течения m равен 0,5–0,6, а относительное удлинение составляет 300 %. Разрушение образцов происходит практически без образования шейки.

Технический бериллий в зависимости от способа рафинирования может иметь чистоту от 98,5 до 99,8 %. Наиболее чистый бериллий полу-

чают вакуумной индукционной плавкой. Отечественной промышленностью выпускается бериллий следующих марок: ТГП, ТГПР, ТВ, ТШГР, ТИП, ДГП, ДВ и др. Первая буква обозначает химический состав: Т – технический (≤ 1,6 % O_2); Д – дистиллированный (< 1,0 % O_2); Р – бериллий для реакторного применения; ГП – горячепрессованный; ИП – изостатически прессованный; ШП – штамповка порошка; ШГ – штамповка горячепрессованной заготовки; В – выдавленный. Число после буквенного индекса означает крупность исходного порошка в мкм. Например, ТГП-56 обозначает бериллий, полученный методом горячего прессования из порошка технической чистоты крупностью 56 мкм.

Анализируя приведенные свойства бериллия, можно отметить его достоинства и недостатки:

Достоинства	Недостатки
Легкость Прочность Изделия из бериллия обладают большей жесткостью и способностью сохранять стабильность размеров Высокая теплопроводность и теплоемкость Большая теплота образования (может быть использован в ракетном топливе) По удельному сопротивлению приближается к меди и серебру Стоек к коррозии, так как покрывается окисной пленкой	Токсичность (при получении полуфабрикатов и обработке резанием необходимо соблюдать меры предосторожности, так как может появиться хроническое заболевание – бериллиоз, которое вызывает расстройство дыхания и острое воспаление легких. Компактный бериллий не токсичен) Низкая пластичность, которая является причиной плохой технологичности бериллия Значительная анизотропия свойств в полуфабрикатах Высокая стоимость

Бериллий – металл редкий, поэтому если технологические трудности получения изделий из него и будут преодолены, то применение его будет ограничено.

7.2. Сплавы на основе бериллия

Создание сплавов на основе бериллия представляет довольно сложную проблему. Атомы бериллия имеют очень небольшие размеры, значительно меньшие, чем у какого-либо другого металла, что затрудняет образование твердых растворов. Подавляющее большинство элементов периодической системы обладают ничтожной растворимостью в бериллии или

практически не растворяются в нем. Заметной растворимостью в твердом бериллии при высоких температурах обладают такие элементы, как Co, Ni, Cu, Au, Pd. Однако растворимость этих металлов в бериллии с понижением температуры сильно уменьшается, и появляются выделения вторых фаз, вызывающие охрупчивание бериллия.

Большой интерес представляют сплавы бериллия с 20–40 % алюминия. Эти сплавы отличаются высокими механическими и технологическими свойствами при плотности, не намного большей, чем у бериллия. Они обрабатываются значительно легче, чем чистый бериллий. Бериллий образует с алюминием диаграмму состояния эвтектического типа практически без взаимной растворимости (рис. 7.2).

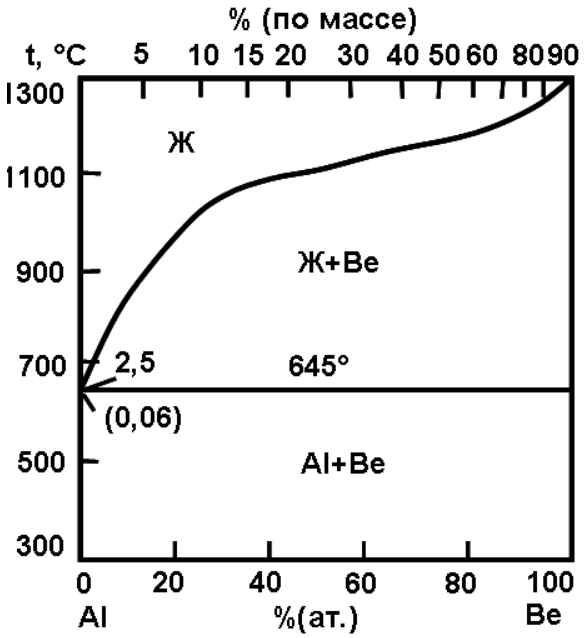


Рис. 7.2. Диаграмма состояния системы Al–Be

Структура сплавов бериллия с 20–40 % A1 представлена хрупкими сравнительно твердыми частицами бериллия и мягкой высокопластичной алюминиевой фазой. Алюминиевая фаза и придает сплавам высокую технологичность и пластичность. Хотя алюминий и снижает модули упругости бериллия, они остаются достаточно высокими и составляют 220000–250000 МПа при 25–30 % A1, в связи с чем эти сплавы по удельному модулю упругости превосходят все конструкционные материалы. Механические свойства сплавов системы Be–A1 могут быть существенно повышены легированием магнием, никелем и медью.

Структура литейных сплавов (ЛБС) представлена α-фазой (твердым раствором на основе алюминия) и β-фазой (твердым раствором на основе бериллия). Наиболее предпочтительным литейным сплавом является ЛБС-2

(по прочности и пластичности: $\sigma_в$ = 250–320 МПа; δ = 2-3 %) и ЛБС-1 (по технологическим характеристикам). Деформированные сплавы (ВБД) отличаются от литейных большей прочностью, жесткостью и пластичностью: $\sigma_в$ = 350–370 МПа; δ = 2,5–6,0 %.

Особую группу (табл. 7.1) составляют высокомодульные сплавы систем Al–Be–Mg (типа АБМ) и Al–Be–Mg–Zn (типа АБМЦ).

Таблица 7.1

Химический состав и механические свойства высокомодульных сплавов

Сплав	Химический состав*, %			Механические свойства		
	Be	Mg	Другие	*E*, ГПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %
АМБ-1	28–32	4,2–5,5	–	135	430–500	11–20
АМБ-2	18–22	7,0–8,0	–	115	420–520	15–29
АМБ-3	67–72	1,5–2,5	–	210	550–620	7–12
АМБ-4	43–47	2,8–4,0	(0,01–0,04) Ti	170	520–590	9–15
АБМЦ	18–22	4,8–5,2	(l,8–2,2)Zn	115	570–670	7–10

*Остальное – алюминий.

Модуль упругости сплавов этой группы тем выше, чем больше в них бериллия. Все сплавы этой группы обладают значительной пластичностью. Они отличаются от других промышленных легких сплавов более высоким сопротивлением усталости, уникальной акустической выносливостью, меньшей скоростью роста усталостных трещин, повышенной вязкостью разрушения.

7.3. Применение бериллия

В 50-е и начале 60-х гг. XX в. бериллий называли удивительным металлом и полагали, что он станет важнейшим конструкционным и ядерным материалом в авиации и атомной энергетике. Однако технологические трудности производства качественных полуфабрикатов, природные недостатки бериллия и его малая распространенность в земной коре привели к утрате иллюзий относительно возможностей его практического использования. Тем не менее и в настоящее время бериллий применяют в тех случаях, когда это оправдано в техническом и экономическом отношении.

Бериллий по своим физическим свойствам является весьма перспективным материалом в атомных реакторах для изготовления замедлителей и отражателей. Замедлители должны эффективно уменьшать скорость нейтронов и в то же время не поглощать их, так как в противном случае может прекратиться цепная реакция. По своим свойствам бериллий является наилучшим из всех металлов замедлителем. Отражатели способствуют более равномерному распределению нейтронов и тем самым уменьшают критическую массу реактора и увеличивают его мощность. Бериллий – один из лучших материалов для производства отражателей. Из бериллия изготавливают окна рентгеновских трубок, поскольку он слабо поглощает рентгеновские лучи. Его применяют в некоторых акустических приборах в качестве источника нейтронов.

Бериллий – также ценный конструкционный материал для авиации и ракетной техники. По удельной кратковременной прочности бериллий превосходит все конструкционные материалы в интервале температур 430–650 ^{o}C. Опубликованы данные об успешном использовании бериллия для изготовления обтекателей сверхзвуковых самолетов, тяг управления, тормозных самолетных дисков, носовых конусов и оболочек ракет.

Из-за высокого модуля упругости амплитуда вибраций изделий из бериллия невелика. Поэтому опасность усталостного разрушения из-за подобных вибраций для бериллия меньше, чем для других металлов. Это свойство бериллия имеет большое значение для сверхзвуковых самолетов и управляемых снарядов. Высокая теплоемкость и теплопроводность в сочетании с большой теплотой плавления позволяют эффективно применять бериллий в качестве теплозащитных экранов космических аппаратов при вхождении их в плотные слои атмосферы.

Благодаря сочетанию высокой прочности с малым удельным весом бериллий является перспективным материалом для изготовления быстровращающихся деталей. В них из-за малой плотности возникают меньшие центробежные силы. Меньшая инерционность позволяет поддерживать или изменять вращение путем меньшей затраты энергии. По этой причине бериллий применяют в производстве инерциальных систем наведения.

Бериллиевые изделия, полученные из тонкого порошка, обладают большой стабильностью размеров во времени и поэтому являются незаменимым материалом в точном приборостроении. Из бериллия изготавливают детали гироскопов в системах ориентации и стабилизации ракет, космических кораблей и искусственных спутников Земли.

Бериллий применяют также в конструкции подводных лодок и торпед, что позволяет увеличить глубину их погружения при одинаковом внутреннем объеме [1, 5].

Контрольные вопросы и задания

1. Каковы физико-химические свойства бериллия?
2. Охарактеризуйте основные недостатки бериллия.
3. Каковы механические свойства бериллия?
4. Почему создание сплавов на основе бериллия является сложной проблемой?
5. Перечислите элементы, которые имеют заметную растворимость в твердом бериллии.
6. Охарактеризуйте состав, структуру и свойства сплавов бериллия с алюминием.
7. Опишите химический состав и механические свойства высокомодульных сплавов систем Al–Be–Mg и Al–Be–Mg–Zr.
8. Перечислите области применения бериллия и его сплавов.

8. НИКЕЛЬ И ЕГО СПЛАВЫ

Никель открыл в 1751 г. шведский химик А. Кронштедт. В земной коре содержится 0,008 % (мас.) никеля [5].

8.1. Свойства никеля

Атомный номер никеля – 28. Температура плавления равна 1455 ^{o}C, а кипения 2823 ^{o}C. Никель имеет ГЦК решетку. Плотность никеля при 20 ^{o}C – 8,9 г/см^{3}, поэтому никель относят к числу тяжелых цветных металлов. Удельная теплопроводность при 20 ^{o}C составляет 88,5 Вт/(с·К). Удельное электросопротивление при 20 ^{o}C – 0,0684 мкОм·м. Модуль нормальной упругости равен 203 ГПа. Никель относят к переходным металлам.

В зависимости от чистоты различают следующие марки никеля: НО, Н1У, НI, Н2, Н3, Н4. Никель марки НО содержит не менее 99,9 % (Ni + Co), в том числе менее 0,005 % Co, а никель марки Н4 – не менее 97,6 % (Ni + Co), в

том числе менее 0,7 % Co. Содержание большинства примесей в никеле не превышает сотых и тысячных долей процента, лишь в марке Н4 допускается до 1 % Си и до 0,65 % С. Наиболее вредные примеси в никеле и его сплавах – Bi, Pb, Sb, As, P и Cd.

Висмут и свинец вызывают красноломкость никеля, т.к. они нерастворимы в нем и при сравнительно низких температурах приводят к появлению жидкой фазы. Допустимое содержание этих примесей в жаропрочных никелевых сплавах составляет, %: 0,0001 Bi; по 0,001 As, Pb, Sb, Sn; 0,007 S; 0,015 P. Сурьма и мышьяк ухудшают обрабатываемость давлением никеля и его сплавов. Фосфор и кадмий резко снижают механические, физические и технологические свойства никеля.

Никель отличается высокой коррозионной стойкостью, и его применяют как коррозестойкий материал в виде листов, лент, прутков, труб и проволоки. Полуфабрикатный никель маркируют буквами НП и цифрой, дающей характеристику металла: НП1 – никель полуфабрикатный, полученный электровакуумной плавкой, содержание (Ni + Co) не менее 99,9 %; НП2, НПЗ и НП4 – никель полуфабрикатный, содержащий не менее 99,5; 99,3 и 99,0 % (Ni + Co) соответственно; НПАН – никель полуфабрикатный, анодный непассивирующийся, (Ni + Co) ≥ 99,4 %; НПА1 и НПА2 – никель полуфабрикатный, анодный с содержанием не менее 99,7 и 99,0 % (Ni + Co) соответственно.

Чистейший никель имеет следующие механические свойства: $\sigma_в$ = 280–300 МПа; δ = 40–50 %, а полуфабрикатный отожженный никель НП4 $\sigma_в$ = 400–500 МПа; $\sigma_{0,2}$ = 220 МПа; δ = 35–40 %; ψ = 70 %; KCU = 1,8 МДж/м^2. Нагартовкой можно повысить временное сопротивление разрыву никеля до 750–900 МПа; относительное удлинение при этом падает до 4–2 %. Температура начала рекристаллизации нагартованного никеля НЗ составляет около 525 ^{o}C; температура полного рекристаллизационного отжига – 700–800 ^{o}C; низкотемпературного (для уменьшения остаточных напряжений) 300 ^{o}C

Никель – ферромагнитный металл, но его ферромагнетизм выражен менее сильно, чем у железа и кобальта. Точка Кюри для никеля составляет 358 ^{o}C, выше этой температуры никель переходит в парамагнитное состояние.

Чистый никель – металл серебристого цвета. При высокотемпературном окислении никеля образуются два оксидных слоя: внутренний – светло-зеленый и внешний – темно-зеленый. Оба этих слоя состоят из оксида NiO, но отличаются количеством кислорода.

Никель имеет более высокую коррозионную стойкость в атмосферных условиях по сравнению с другими техническими металлами, что обусловлено образованием на его поверхности тонкой и прочной защитной пленки. Никель обладает достаточной устойчивостью не только в пресной, но и в морской воде. Минеральные кислоты, особенно азотная, сильно действуют на никель. Щелочные и нейтральные растворы солей на никель

влияют незначительно даже при нагревании, в кислых растворах солей он корродирует довольно сильно. В концентрированных растворах щелочей никель устойчив даже при высоких температурах.

Никель при комнатной температуре не взаимодействует с сухими газами (галогенами, оксидами азота, сернистым газом, аммиаком), но присутствие влаги заметно повышает скорость его коррозии в этих средах. Никель, загрязненный кислородом, склонен к водородной болезни [1].

8.2. Взаимодействие никеля с легирующими элементами и примесями

Никель образует непрерывные твердые растворы с ближайшими к нему в первом длинном периоде соседями: медью, кобальтом, железом и марганцем. При высоких температурах в никеле в больших концентрациях (до 35–40 %) растворяются многие тугоплавкие металлы (Cr, V, Mo, Ta, W); значительной максимальной растворимостью в никеле (от 2,5 до 20 %) обладают алюминий, титан, ниобий, бериллий и кремний. С понижением температуры растворимость легирующих элементов, образующих с никелем ограниченные растворы, уменьшается, что создает предпосылки дисперсионного упрочнения. Твердые растворы на основе никеля часто называют аустенитом по аналогии с твердыми растворами на основе γ-железа с ГЦК-структурой.

В большинстве практически важных систем со стороны никеля наблюдается эвтектическое равновесие, так что температура плавления никеля понижается; из перечисленных лишь два элемента несколько повышают температуру плавления никеля: кобальт и вольфрам.

Из двойных систем на основе никеля наибольший интерес представляют Ni–Cr, Ni–Al и Ni–Ti.

В системе Ni–Cr (рис. 8.1), относящейся к эвтектическому типу, образуются довольно обширные твердые растворы как на основе никеля, так и хрома. С понижением температуры области ограниченных растворов уменьшаются, но даже при комнатной температуре растворимость хрома в никеле сохраняется довольно большой (~30 % Cr).

В системе Ni–Al со стороны никеля наблюдается эвтектическое равновесие (рис. 8.2). Растворимость алюминия в никеле уменьшается с 11 % при эвтектической температуре (1385 ^{o}C) до примерно 6 % A1 при темпе-

ратуре 750 °С. В этой системе в равновесии с γ-твердым раствором на основе никеля находится γ'-фаза, представляющая раствор на основе интерметаллида Ni_3Al с ГЦК-решеткой.

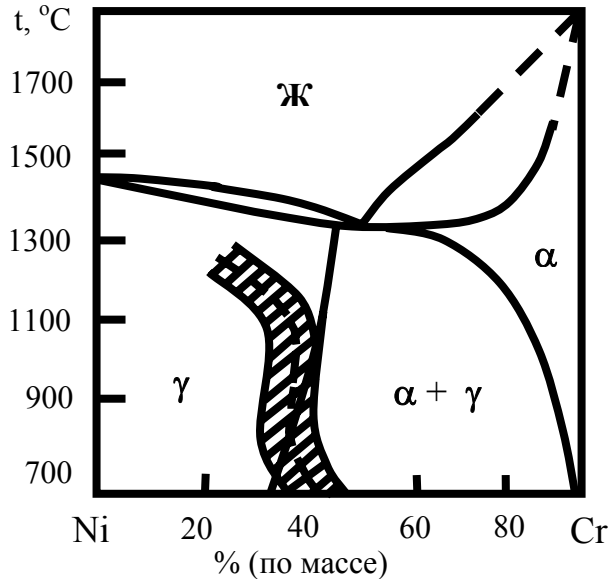


Рис. 8.1. Диаграмма состояния системы Ni–Cr (И.И. Корнилов). Заштрихована область сплавов с максимальным сопротивлением ползучести при разных температурах

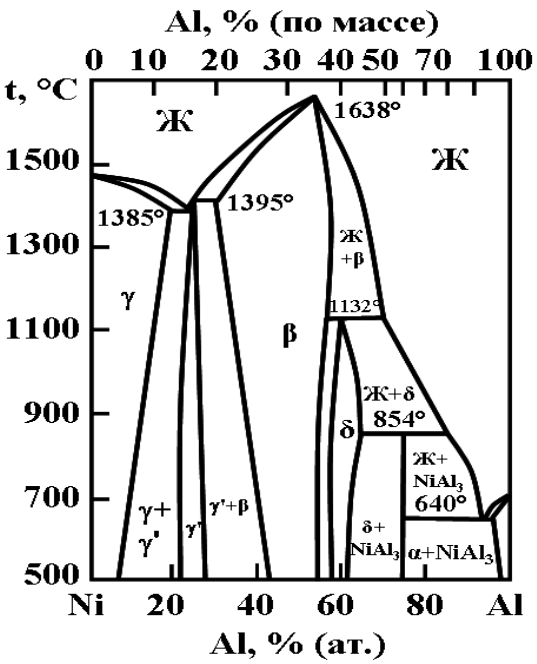


Рис. 8.2. Диаграмма состояния системы Ni–Al

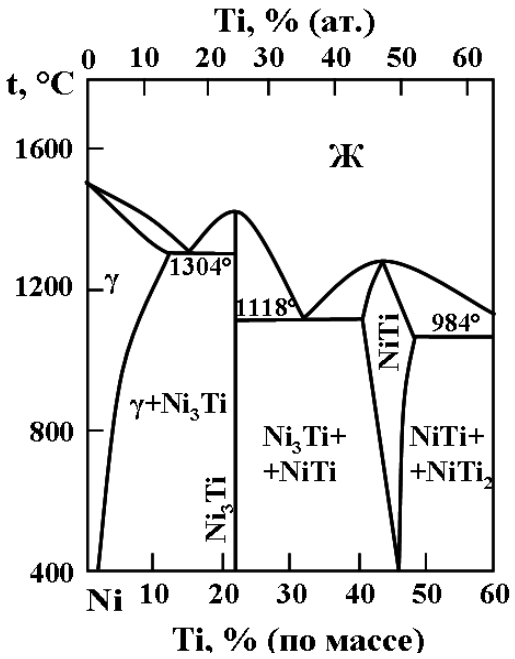


Рис. 8.3. Диаграмма состояния системы Ni–Ti

В системе Ni–Ti (рис. 8.3) при температуре 1304 °С также происходит эвтектическое превращение. Растворимость титана в никеле уменьшается с 11,6 % Ti при эвтектической температуре до 8 % Ti (по массе) при температуре 750 °С. В равновесии с γ-раствором находится η-фаза – твердый раствор на основе интерметаллида Ni_3Ti с гексагональной решеткой.

При дополнительном легировании сплавов системы Ti–Al–Ni хромом в концентрациях до 20 % характер фазовых равновесий, свойственных тройной системе, не меняется, но совместная растворимость алюминия и титана уменьшается.

Помимо хрома, алюминия и титана жаропрочные сплавы на никелевой основе могут содержать еще 9-10 легирующих элементов, которые по характеру взаимодействия с никелем можно разбить на три группы.

Первая группа состоит из элементов, входящих в γ-твердый раствор (их называют γ-стабилизирующими элементами): к этим элементам относят металлы V–VIIIA подгрупп периодической системы (V, Nb, Cr, Mo, W, Re, Fe, Co). *Вторую группу* составляют элементы, способствующие образованию γ'-фазы (γ'-образующие элементы): в нее входят элементы III–VA подгрупп (Al, Ti, Nb, Ta). Вместе с тем алюминий и титан в определенной степени растворяются и в γ-фазе. Тантал и ниобий, как и титан, могут замещать алюминий в соединении Ni_3Al. *Третья группа* представлена элементами, сегрегирующими на границах зерен; это элементы подгрупп IIA, IIIA, IVB, сильно отличающиеся от никеля по размерам атомов, а именно, магний, бор, углерод, цирконий, церий.

Кроме того, в никелевых сплавах различают *карбидообразующие* элементы (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) и элементы, *образующие стойкие оксиды* (Al, Cr), защищающие металл от воздействия окружающей среды. Карбидообразующие элементы образуют карбиды типа MeC, Me_6C, $Me_{23}C_6$ и др. В структуре жаропрочных никелевых сплавов встречаются также карбонитриды, бориды типа Me_3B_2 и некоторые другие соединения. Никель не образует устойчивых карбидов. Растворимость углерода в никеле составляет 0,65 % при температуре эвтектики (1318 ^oC) и резко уменьшается с понижением температуры.

В никеле встречается довольно много примесей, которые можно разбить на две группы: а) растворимые в никеле (Al, Mn, Fe, Cu, Zr, Sn, Si, Sb, As); б) практически нерастворимые в твердом никеле (S, O, P, Bi, Pb, Mg, Cd).

8.3. Никелевые сплавы

Промышленные сплавы на основе никеля можно разделить на следующие группы: а) жаростойкие; б) жаропрочные; в) конструкционные; г) электротехнические; д) с особыми физическими и химическими свойствами.

Жаропрочные сплавы разбивают на три подгруппы: деформируемые; литейные; дисперсно-упрочненные.

Таблица 8.1

Химический состав, %, жаропрочных деформируемых сплавов на никелевой основе

Условное обозначение	Марка по ГОСТу	C, не более	Cr	Co	Ti	Al	W	Mo	Другие элементы*
ЭИ437А	ХН77ТЮ	0,06	19–22	–	2,3–2,7	0,55–0,95	–	–	–
ЭИ437Б	ХН77ТЮР	0,07	19–22	–	2,4–2,8	0,60–1,00	–	–	–
ЭИ437БУ	ХН77ТЮР	0,04–0,08	19–22	–	2,65–2,9	0,70–1,00	–	–	–
ЭИ617	ХН70ВМТЮ	0,08	13–16	–	1,8–2,3	1,7–2,3	5–7	2–4	(0,1–0,5) V
ЭИ826	ХН70ВМФТЮ	0,08	13–16	–	1,7–2,2	2,4–2,9	5–7	2,5–4,0	0,3 V
ЭИ929	ХН55ВМТФКЮ	0,08	9–12	12–16	1,4–2,0	3,6–4,5	4,5–6,5	4–6	(0,2–0,8) V
ЭИ698	ХН73МБТЮ	0,03–0,07	13–16	–	2,35–2,75	1,45–1,80	–	2,8–3,2	(1,8–2,2) Nb
ЭИ867	ХН62МВКЮ	0,08	8,5–10,5	4–6	–	4,2–4,9	4,3–6,0	9–11,5	–
ЭП109	ХН56ВМКЮ	0,08	8,5–10,5	11–13	–	5,4–6,2	6,5–7,5	6,5–7,5	–
ЭП741НП	ХН57ВБМКТЮ	0,02–0,06	8–10	15–16,5	1,6–2,0	4,85–5,25	4,8–5,9	3,5–4,2	(2,4–2,8) Nb
ЭП742	ХН62БМКТЮ	0,04–0,08	13–15	9–11	2,4–2,8	2,4–2,8	–	4,5–5,5	2,6 Nb
ЭК79	ХН53КМБВТЮ	0,04–0,08	10–12	12,5–16,0	2,4–3,0	2,8–3,3	2,0–3,0	4,0–5,0	0,6 V
ЭП109	ХН58КВМЮ	≤0,08	10	12	–	6	7	7	–
ЭП220	ХН54КМВТЮ	≤0,08	10,5	15	2,5	4,5	6	7	0,5 V

*Все сплавы, кроме ЭИ437А, содержат микродобавки бора (~0,005–0,02 %) или церия (≤ 0,005–0,025 %), или того и другого элемента одновременно.

Жаропрочные сплавы представляют наиболее важную группу сплавов на основе никеля. Химический состав жаропрочных деформируемых и литейных сплавов дан в табл. 8.1, 8.2.

Таблица 8.2

Типичный химический состав*, %, основных литейных жаропрочных никелевых сплавов

Сплав	C	Cr	Co	Mo	W	Ta	Nb	Al	Ti	Zr	B	Другие элементы
Сплавы для равноосного литья												
ЖС6К	0,16	11,3	4,5	4,0	5,0	–	–	5,5	2,85	0,04	0,02	–
ЖС6У	0,17	8,8	9,8	1,8	10,3	–	1,0	5,6	2,4	0,04	0,035	–
ВЖЛ12У	0,17	9,5	14,0	3,1	1,4	–	0,8	5,3	4,5	0,02	0,035	0,7 V
Сплавы для направленной кристаллизации												
ЖС6Ф	0,15	5,5	9,5	1,0	12,0	–	1,6	5,5	1,1	0,08	0,015	1,2 Hf; 1,0 V
ЖС26	0,13	4,4	8,5	1,1	11,9	–	1,7	5,9	0,9	0,05	0,015	0,9 V
ЖС30	0,16	7,0	8,5	0,7	11,8	–	0,9	5,3	1,9	–	0,015	0,8 Hf
ЖС32	0,15	4,9	9,0	1,0	8,5	4,0	1,6	5,9	–	–	0,015	4,0 Re
Сплавы для монокристального литья												
ЖС30М	–	7,0	7,5	0,6	11,7	–	1,1	5,1	1,8	–	–	0,1 Hf
ЖС36	–	4,0	7,0	1,6	11,7	–	1,1	5,8	1,1	–	–	2,0 Re
ЖС40	–	6,3	0,5	4,2	7,0	7,0	0,2	5,3	–	–	–	–
ЖС32М	0,05	4,5	8,5	1,3	5,0	4,5	–	5,5	–	–	–	5,5 Re
Сплавы на основе алюминида Ni_3Al												
ВКНА-1В	0,04	5,5	–	3,5	3,5	–	–	8,5	1,5	–	–	–
ВКНА-4У	0,02	5,0	4,0	5,0	2,0	–	–	8,5	0,9	–	–	–

*Остальное – никель.

Никелевые сплавы маркируют условными обозначениями, не имеющими никакого отношения к их химическому составу (например, ЭИ437Б, ЭП742), или применяют систему обозначений, сходную с принятой для сталей. В последнем случае марка сплава состоит из букв, обозначающих элементы, входящие в состав сплава: Н – никель; Х – хром; Т – титан; Ю – алюминий; Р – бор; В – вольфрам; М – молибден; Б – ниобий; К – кобальт. Обозначение сплава начинается с буквы Х, затем идет Н и число, отражающее среднее содержание никеля, а далее буквы, обозначающие остальные легирующие элементы в порядке уменьшения их содержания.

Жаростойкость – способность сопротивляться газовой коррозии при высоких температурах.

Жаропрочность – способность металлического материала сопротивляться деформации и разрушению при кратковременном или длительном воздействии нагрузок при повышенных температурах.

Жаростойкие никелевые сплавы

Никель отличается лучшей жаростойкостью по сравнению с медью и железом, т.к. оксид NiO обладает лучшими защитными свойствами по сравнению с оксидами меди и железа. Это обусловлено, во-первых, значительно меньшей концентрацией вакансий в оксиде NiO по сравнению со многими другими оксидами, так что диффузионный рост оксидной пленки на никеле происходит медленно; во-вторых, хорошим сцеплением оксида с металлом, и, в-третьих, близким коэффициентом линейного расширения оксида NiO и никеля, в связи с чем теплосмены не вызывают отслаивания оксидного слоя от металла.

Основой многих *жаростойких никелевых сплавов* является система Ni–Cr (см. рис. 8.1) поскольку легирование никеля хромом приводит к сильному повышению стойкости против окисления при высоких температурах. Критическое минимальное количество хрома, необходимое для существенного повышения жаростойкости никеля и никелевых сплавов, составляет 20–25 %, максимальная жаростойкость в сплавах системы Ni–Cr отмечается при 40 % хрома.

Высокая жаростойкость сплавов никеля с хромом обусловлена образованием под тонким внешним слоем оксида NiO второго оксидного слоя Cr_2O_3, отличающегося малой скоростью роста, а также промежуточного слоя шпинели $NiCr_2O_4$.

Сплавы никеля с хромом получили название *нихромов*, к ним относятся сплавы Х10Н90, Х20Н80, Х30Н70, Х40Н60, Х50Н50. Структура первых двух сплавов однофазна и представлена γ-твердым раствором (см. рис. 8.1); последние два сплава двухфазны (γ + α). Жаростойкие никелехромовые сплавы дополнительно легируют железом и вольфрамом, входящими в γ-твердый раствор, а также кремнием, алюминием, титаном, церием и барием, образующими избыточные фазы или сегрегирующими на границах зерен. Алюминий и кремний в эти сплавы вводятся не для повышения механических свойств, а, главным образом, для улучшения окалиностойкости. Микродобавки церия и бария весьма эффективно «залечивают» вакантные места в кристаллической решетке оксидов и в связи с этим затрудняют рост оксидной пленки.

Жаростойкие никелевые сплавы не отличаются высокой прочностью и жаропрочностью. При комнатной температуре их временное сопро-

тивление разрыву составляет 700–800 МПа при относительном удлинении 20–40 %.Длительная (сточасовая) прочность этих сплавов при 800 °С не превышает 50–130 МПа. Высокотемпературная прочность достигает максимума при 20 % Cr, дальнейшее увеличение содержания хрома приводит к уменьшению жаропрочности. Сплавы, легированные алюминием и титаном (ХН60Ю, ХН78Т), термически упрочняются.

Жаростойкие никелевые сплавы обладают повышенным электрическим сопротивлением, и поэтому нихромы, такие, как Х15Н60 (кроме никеля и хрома он содержит 25 % Fe), Х20Н80 и некоторые другие, используют в качестве элементов сопротивления нагревательных печей, работающих в среде воздуха до 1000–1200 °С.

Жаропрочные никелевые сплавы

Жаропрочные сплавы (деформируемые, литейные, дисперсно-упрочненные) представляют наиболее важную группу сплавов на основе никеля.

Влияние легирующих элементов на жаропрочность никелевых сплавов

Чистый никель не отличается особо высокой жаропрочностью; при температуре 800 °С его 100-ч длительная прочность составляет 40 МПа. Легирование никеля 20 % Cr обеспечивает сравнительно небольшое растворное упрочнение; его длительная прочность возрастает всего на 25–30 %, главным образом в результате увеличения сил межатомной связи.

Алюминий сильно повышает жаропрочные свойства не только двойных, но и сложнолегированных никельхромовых сплавов. Благоприятное влияние алюминия на жаропрочность обусловлено формированием упрочняющей γ'-фазы (Ni_3Al), количество которой возрастает с увеличением содержания алюминия и составляет: ~5 % при 0,6 % A1; ~25 % при 1,7 % A1 и ~42 % при 4 % Al. Увеличение количества γ'-фазы вызывает повышение жаропрочных характеристик. Вместе с тем алюминий уменьшает технологическую пластичность никельхромистых сплавов и при содержаниях более 3-4 % Al возникают существенные затруднения при обработке давлением.

Легирование никельхромовых сплавов (2,5–3,0 %)Ti способствует образованию тонкодисперсных выделений интерметаллида Ni_3Ti, что вызывает повышение длительной прочности. Однако предельные рабочие температуры в этом случае не столь велики, как при легировании алюминием, поскольку несоответствие параметров решетки упрочняющей фазы и матрицы для Ni_3Ti больше, чем для Ni_3Al, что вызывает более интенсивную коагуляцию частиц Ni_3Ti при высоких температурах по сравнению

с Ni_3Al. При одновременном легировании никельхромовых сплавов алюминием и титаном жаропрочные свойства обычно несколько ниже, чем при легировании одним алюминием в той же концентрации, что и суммарное содержание алюминия и титана. Жаропрочность некоторых многокомпонентных сплавов, легированных алюминием и титаном одновременно, примерно такая же, как и у сплавов, легированных одним алюминием, что наблюдается в том случае, когда содержание компонентов подобрано таким образом, что их распределение между γ- и γ'-фазами обеспечивает почти нулевой параметр несоответствия решеток.

В сплавах на никелевой основе всегда есть железо, хотя оно и не является основным легирующим элементом. Железо допускается в этих сплавах в связи с возможностью использования для легирования вместо хрома более дешевого феррохрома. В сплавах, предназначенных для работы при температурах 700–750 °С, содержание железа ограничивается до 5–8 %, поскольку до этих концентраций оно практически не влияет на жаропрочность и технологичность сплавов. В сложнолегированных сплавах с высокой рабочей температурой железо ухудшает жаропрочность, и его содержание не должно превышать 1-2 %.

Кобальт входит в состав γ'-фазы, замещая никель, но основная его доля растворяется в γ-фазе. Он повышает температуру полного растворения γ'-фазы в матрице, что способствует увеличению жаропрочности никелевых сплавов. Благоприятное влияние кобальта состоит также в повышении пластичности и вязкости. Поэтому в деформируемые никелевые сплавы вводят до 15–20 % (по массе) Со. В литейных сплавах содержание кобальта не превышает 10 %.

Ванадий, ниобий и тантал вводят в никелевые сплавы для легирования γ'-фазы, упрочнения γ-твердого раствора и формирования карбидов. Ванадий примерно поровну распределяется между γ- и γ'-фазами и стабилизирует структуру сплава. Его действие подобно бору, но бор стабилизирует границы зерен, а ванадий оказывает такое же действие по всему объему зерна. С увеличением содержания элементов VA группы в никельхромовых сплавах, легированных алюминием и титаном, жаропрочность повышается.

Хром, растворяющийся преимущественно в γ-фазе, увеличивает длительную прочность сложнолегированных сплавов при температурах 700–750 °С. Однако хром существенно снижает температуру солидус сплавов (рис. 8.1), так что при очень высоких рабочих температурах большое содержание хрома отрицательно сказывается на длительной прочности из-за ускорения диффузионных процессов.

Вольфрам, примерно поровну распределяясь между γ- и γ'-фазами, тормозит развитие в них диффузионных процессов и поэтому повышает

жаропрочность никелевых сплавов. Молибден тоже растворяется в γ'-фазе, но большая его часть входит в состав γ-твердого раствора, в связи с чем молибден оказывает эффективное растворное упрочнение. Однако при высоких содержаниях молибдена возрастает склонность жаропрочных никелевых сплавов к внутреннему окислению, особенно при высоких температурах и длительных выдержках. Поэтому в наиболее жаропрочных сплавах (ЖС6Ф, ЖС6ФУ) содержание молибдена ограничивают 1-2 %.

Содержание элементов VIA группы (Cr, Mo, W), а также алюминия и титана не должно быть чрезмерно большим, так как в структуре сплавов появляются нежелательные σ- и α-фазы, ухудшающие их жаропрочность и технологичность.

В никелевых сплавах всегда есть углерод, в связи с чем в них образуются карбиды, а в присутствии азота и карбонитриды. Карбиды и карбонитриды могут оказывать как положительное, так и отрицательное влияние в зависимости от их количества и распределения. В большинстве сплавов содержание углерода не должно превышать 0,12 % из-за ухудшения пластичности. Вместе с тем снижение содержания углерода до концентраций меньше 0,03 % также нежелательно, так как снижается долговечность сплавов и их длительная прочность. Необходимо стремиться к тому, чтобы карбиды выделялись преимущественно по границам зерен, упрочняя их. Для того чтобы получить сочетание высокой жаропрочности и приемлемой пластичности, необходимо обеспечить выделение определенных карбидов в наиболее благоприятной форме. Наиболее желательны карбиды типа *Me*C и Me_6C простой формы; резко отрицательное влияние на пластические свойства никелевых сплавов оказывают карбиды ячеистой структуры, а также видманштеттова строения. Легирование никелевых сплавов ниобием и танталом способствует стабилизации карбидов типа *Me*C, а повышенные содержания хрома облегчают выделение карбидов типа $Me_{23}C_6$ нежелательной морфологии.

Легкоплавкие элементы – свинец, сурьма, висмут, сера, скапливающиеся при кристаллизации на границах зерен, резко снижают жаропрочность сплавов, их пластические свойства и сильно увеличивают разброс свойств даже в полуфабрикатах одной плавки. Поэтому при выплавке слитков жаропрочных никелевых сплавов принимают все меры, чтобы свести содержание этих вредных примесей до минимума.

К вредным относят также газовые примеси (кислород, азот, водород). Кислород и азот образуют неметаллические включения, которые являются потенциальными очагами разрушения, а водород, при содержаниях больше критических, может вызывать водородную хрупкость.

Наиболее высокие жаропрочные свойства достигаются при комплексном легировании никелевых сплавов. Усложнение химического состава никелевого твердого раствора легированием одновременно несколькими эле-

ментами, такими, как хром, молибден, вольфрам, кобальт, ниобий, увеличение содержания упрочняющей γ'-фазы, обусловленное увеличением содержания γ'-стабилизаторов (алюминия, титана, ниобия, гафния и др.), микролегирование бором, цирконием, церием приводят к увеличению длительной прочности никелевых сплавов и к повышению их предельных рабочих температур.

Термическая обработка жаропрочных никелевых сплавов

В никелевых сплавах оптимальное сочетание количества, формы, размеров и распределения упрочняющей фазы достигается упрочняющей термической обработкой, состоящей из закалки и старения. Температура нагрева под закалку должна быть достаточно высокой для наиболее полного растворения γ'-фазы. Она обычно изменяется от 1080 до 1220 °С в зависимости от состава сплава. Чем выше температуры полного растворения γ'-фазы, тем больше жаропрочные характеристики сплава. Закалку никелевых сплавов обычно осуществляют охлаждением на воздухе.

В ряде случаев применяют двойную закалку, состоящую из охлаждения на воздухе с температур выше сольвуса и повторной закалки с более низких температур (1000–1050 °С). Цель первой ступени закалки состоит в переводе в пересыщенный γ-раствор возможно большего количества упрочняющих фаз. При нагреве под повторную закалку выделяются и коагулируют карбиды, а выделения γ'-фазы при выбираемых длительностях нагрева не происходит, так как эти температуры близки к сольвусу для γ'-фазы, в связи с чем термодинамический стимул распада по схеме $\gamma \rightarrow \gamma'$ очень мал. В сплавах с большим количеством γ'-фазы (45–50 %) при нагреве под повторную закалку по границам зерен γ-фазы, помимо карбидов, выделяются также крупные частицы γ'-фазы, что затрудняет зернограничную ползучесть и повышает жаропрочность после окончательной упрочняющей обработки. Двойная закалка обеспечивает более высокие пластические свойства состаренных сплавов по сравнению с одинарной закалкой. Карбиды, выделяющиеся при 1000–1050 °С, равномерно распределяются по объему. Если повторную закалку не делать и проводить старение после высокотемпературной закалки, то карбиды образуют сплошную сетку по границам зерен, снижающую пластичность.

Закаленный γ-твердый раствор неоднороден, в процессе охлаждения на воздухе в нем происходит перераспределение легирующих элементов и образуются обогащенные алюминием и титаном области размером от 8 до 100 нм. В сложнолегированных сплавах, а также в сплавах с высоким содержанием алюминия даже при охлаждении в воде происходит частичный распад пересыщенного γ-твердого раствора по схеме $\gamma \rightarrow \gamma'$ с выделением тонкодисперсных частиц упрочняющей фазы.

Последующее старение проводят при температуре, выше ожидаемой в условиях эксплуатации или, по крайней мере, равной рабочей температуре. Температура старения составляет от 700 до 950 °С в зависимости от состава сплава. В процессе старения из пересыщенного γ-твердого раствора выделяется γ'-фаза. Если частичный распад γ → γ' прошел уже на стадии охлаждения, то выделившиеся ранее частицы укрупняются и, кроме этого, образуются новые частицы.

Жаропрочные никелевые сплавы часто подвергают ступенчатому старению, причем температура второй ступени несколько ниже, чем первой. Цель ступенчатого старения – обеспечение возможно более полного выделения γ'-фазы. Увеличение количества γ'-фазы при второй ступени старения происходит в результате подрастания частиц, образовавшихся на первой ступени старения. В результате более полного выделения γ'-фазы ступенчатое старение обеспечивает более высокие прочностные и жаропрочные характеристики по сравнению с одинарным старением.

За формирование дисперсной структуры высоколегированных жаропрочных никелевых сплавов ответственны все этапы термической обработки.

Структура и механические свойства жаропрочных деформируемых никелевых сплавов во многом зависят от определенного сочетания режимов обработки давлением и термической обработки. Для жаропрочных никелевых деформируемых сплавов наибольший интерес представляют два варианта технологических процессов, которые включают в себя взаимосвязанные деформационные механизмы и структурные (фазовые) превращения.

Первый вариант начинается с предварительной горячей деформации, сопровождающейся динамической рекристаллизацией, что приводит к мелкозернистой структуре, позволяющей вести дальнейшую обработку давлением в условиях сверхпластичности. На заключительной стадии производства полуфабрикатов проводят рекристаллизационный отжиг по режимам, обеспечивающим оптимальный размер зерна, соответствующий максимальной жаропрочности, а также закалку и старение.

Второй вариант обработки осуществляют в условиях, когда в процессе деформации происходит избирательная динамическая рекристаллизация по границам зерен с формированием дуплексной частично рекристаллизованной структуры типа «ожерелье». Такая структура представлена крупными исходными нерекристаллизованными нагартованными зернами γ-фазы ($d_{ср}$ ≈ 0,05–0,1 мм), окаймленными сеткой мелких рекристаллизованных зерен той же γ-фазы ($d_{с\ р}$ ≈ 0,005–0,015 мм). При такой структуре сверхпластичность не проявляется. Последующая термическая обработка включает в себя неполную закалку с температур, исключающих полную рекристаллизацию, и одно- или многоступенчатое старение.

Формирование структуры того или иного типа зависит от соотношения температур полного растворения γ'-фазы и температуры динамической рекристаллизации. Если температура сольвуса γ'-фазы совпадает или ниже температуры динамической рекристаллизации, то создаются условия формирования структуры типа «ожерелье»; в противном случае образование такой структуры исключено.

При деформации в условиях полного или почти полного растворения γ'-фазы эффективными препятствиями скольжению дислокаций служат границы γ-зерен и скопления карбидных выделений по этим границам. В итоге зародыши динамически рекристаллизованной структуры возникают на границах γ-зерен, а не в их объеме. Если температура деформации не слишком высока, то динамическая рекристаллизация не распространяется по всему объему зерен и возникает структура типа «ожерелье». После закалки и старения такая структура обеспечивает сочетание высокой прочности, высоких характеристик жаропрочности (сопротивления ползучести и длительной прочности) и повышенного сопротивления малоцикловой усталости. Повышение характеристик жаропрочности по сравнению с другими способами обработки обусловлено деформированными крупными γ-зернами оптимальных размеров с развитой полигонизованной структурой, а повышенное сопротивление малоцикловой усталости связано с окантовкой крупных зерен мелкими ре кристаллизованными зернами.

Если температура полного растворения γ'-фазы выше температуры динамической рекристаллизации, то пластическая деформация происходит в гетерогенной системе с большим количеством дисперсных фаз в объеме зерна. В этом случае скопления дислокаций образуются как на границах зерен, так и на межфазных границах внутри зерна, что приводит к мелкозернистой рекристаллизованной структуре. При такой структуре сплав обладает сверхпластичностью, но характеристики жаропрочности невысоки. Хотя жаропрочность можно повысить рекристаллизационным отжигом, приводящим к росту зерна до оптимальных размеров, ее уровень все же ниже, чем при структуре типа «ожерелье».

Для снятия остаточных напряжений после механической обработки применяют отжиг при температурах ниже температур нагрева под закалку, но выше температур старения, а затем для восстановления жаропрочных свойств готовые изделия подвергают дополнительному старению.

Литейные жаропрочные никелевые сплавы подвергаются, как правило, только гомогенизационному отжигу или гомогенизации с последующим «низкотемпературным» старением. Температуру гомогенизации выбирают в пределах «окна» термообработки $\Delta T_{то}$:

$$\Delta T_{то} = T_{лп} - T_{пп},$$

где $T_{лп}$ – температура локального плавления, при которой плавится неравновесная эвтектика; $T_{пп}$ – температура полного растворения γ'-фазы (сольвус γ'-фазы).

Продолжительность гомогенизации определяется химическим составом сплавов, расстоянием между осями дендритов первого порядка и другими структурными характеристиками сплава.

Гомогенизации подвергают также слитки деформируемых сплавов для сведения к минимуму внутридендритной ликвации. Температура гомогенизации должна быть ниже неравновесного солидуса ($T_{пл}$) и обычно составляет 1170–1220 °С, 8–10 ч.

Для сплавов направленной кристаллизации с большим температурным градиентом и, как следствие, с тонкой структурой, требуется небольшая продолжительность гомогенизации (~2 ч). Для сплавов, полученных в установках со сравнительно небольшим температурным градиентом, длительность гомогенизации должна составлять 4–6 ч из-за более грубой структуры. Очень большая длительность гомогенизационного отжига требуется для устранения ликвационной неоднородности распределения вольфрама и рения из-за малой скорости диффузии атомов этих элементов.

Литейные сплавы с монокристаллической структурой подвергаются довольно сложной термической обработке. Она состоит из нескольких стадий, которые включают гомогенизацию в течение 4–6 ч в интервале температур от $T_{пр}$ до $T_с$ (температура солидус) и двухступенчатое «низкотемпературное» старение. После гомогенизации монокристальные отливки охлаждают со скоростью не менее 100 °С/мин для предотвращения коагуляции γ'-частиц. Первое старение проводится при температурах 980–1080 °С в течение 4–10 ч, а второе – при 850–900 °С в течение 20–48 ч, что обеспечивает формирование совершенной кубовидной формы γ'-частиц [1].

Жаропрочные деформируемые сплавы

Жаропрочные никелевые сплавы были разработаны в середине XX в. В высокожаростойкие никельхромовые сплавы (80 % Ni + 20 % Cr) со структурой твердого раствора были введены элементы (алюминий и титан), которые образуют ограниченные твердые растворы с переменной, уменьшающейся с понижением температуры растворимостью, что позволило методами упрочняющей термической обработки ввести в жаростойкую матрицу дисперсные частицы.

Состав этих сплавов, получивших название *нимоников*, оказался столь удачным, что привело к созданию нового класса высокожаропрочных материалов, до настоящего времени применяющихся в самых (ответственных изделиях авиационной и ракетно-космической техники. В нашей стране первым промышленным жаропрочным никелевым сплавом

стал сплав ЭИ437 (ХН77ТЮ), легированный 20 % Cr, 2,5 % Ti и 0,75 % A1. Впоследствии были разработаны более совершенные сплавы этого типа ЭИ437А, ЭИ437Б, ЭИ437БУ (см. табл. 8.1). Сплав ЭИ437А отличается от ЭИ437 более узкими пределами химического состава, а сплав ЭИ437Б (ХН77ТЮР) – микролегированием бором в количестве 0,005–0,008 %. В сплаве ЭИ437БУ допускаются меньшие интервалы в содержании легирующих элементов по сравнению со сплавом ЭИ437Б. Если этот сплав выплавляют в вакуумно-дуговых печах, его маркируют ЭИ437БУВД.

Сплавы типа ЭИ437 в закаленном состоянии отличаются невысокими прочностными характеристиками, большой пластичностью и ударной вязкостью. Высокая пластичность позволяет проводить обработку давлением с высокими степенями деформации. После закалки с 1080–1120 ^{o}C на воздухе или струей воздуха сплавы подвергают старению при (700 ±10) ^{o}C (ЭИ437А, ЭИ437Б) или 750–790 ^{o}C (ЭИ437БУ, ЭИ437БУВД) в течение 16 ч.

Распад пересыщенного γ-раствора начинается с формирования областей, обогащенных легирующими элементами, которые затем переходят в предвыделения γ'-фазы (рис. 8.4). При достаточно длительных выдержках предвыделения сменяются γ'-фазой. В процессе старения когерентность между γ'-фазой и γ-раствором постепенно нарушается и частицы γ'-фазы начинают коагулировать. Распад пересыщенного γ-раствора начинается с границ зерен. Начало появления в приграничных областях предвыделений γ'-фазы, видимых при увеличении в 18000 раз характеризует линия АБ (рис. 8.4), линия ВГ определяет начало появления некогерентных с матричным раствором, обособленных частиц γ'-фазы. При очень длительных выдержках (более 1000 ч при 800 ^{o}C) начинает выделяться η-фаза (Ni_3Ti) пластинчатой формы, а при очень высоких температурах образуется также карбид хрома Cr_7C_3. При пониженных температурах выделяются карбид $Cr_{23}C_6$ и карбонитрид титана Ti(C, N). После старения по оптимальному режиму количество γ'-фазы в сплавах типа ЭИ437 составляет около 10 %.

Дополнительное легирование сплавов типа ЭИ437Б молибденом и вольфрамом послужило основой разработки сплава ЭИ617 с еще более высокой жаропрочностью. Сплав ЭИ617 отличается от ЭИ437Б не только более сложнолегированным γ-твердым раствором, но и большим суммарным содержанием алюминия и титана, в связи с чем количество γ'-фазы увеличилось до 16–20 %. Увеличение содержания алюминия в сплаве ЭИ617 до 2,7 % вместо 2 % (при неизменном содержании остальных легирующих элементов) привело к разработке сплава ЭИ826 с еще большим количеством γ'-фазы (25–30 %), что вызвало дальнейшее повышение жаропрочности.

Для изготовления дисков газотурбинных двигателей довольно широко применяют сплав ЭИ698, отличающийся от сплава ЭИ437Б дополнительным легированием молибденом и ниобием при несколько большем суммарном содержании алюминия и титана, в связи с чем содержание γ'-фазы составляет примерно 20 %. Все это обусловливает его большую жаропрочность по сравнению со сплавом ЭИ437Б.

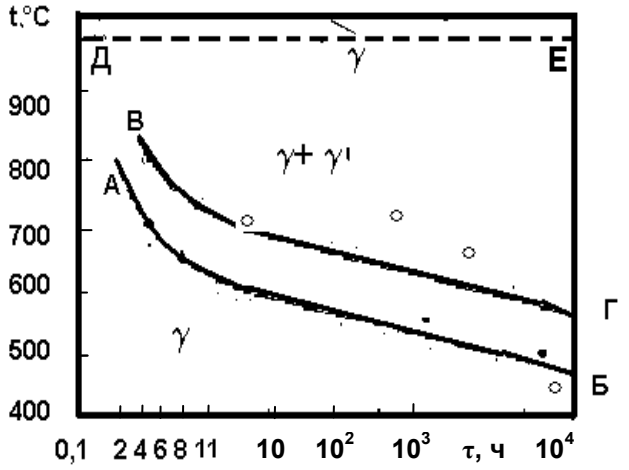


Рис. 8.4. Диаграмма изотермического распада γ-твердого раствора в сплаве ЭИ 437Б при старении после закалки (ДЕ – температура полного растворения γ'-фазы)

При разработке высокожаропрочных сплавов необходимо учитывать, что некоторые легирующие элементы сильно понижают температуру солидус. Такие элементы, существенно повышающие жаропрочные свойства при умеренных температурах, нежелательны, если необходимо обеспечить достаточную жаропрочность при более высоких температурах. К их числу относится хром (см. рис. 8.1). Поэтому в сплавах ЭИ929 и ЭИ867, предназначенных для эксплуатации при температурах до 900–950 °С, содержание хрома снижено до 10 %. Высокие жаропрочные характеристики этих сплавов обеспечиваются легированием кобальтом, который одновременно повышает пластические свойства сплавов. Кобальт относится к тем немногим элементам, которые не только не понижают температуру солидус никеля, а даже несколько ее повышают, по крайней мере, в системе Ni–Co.

Жаропрочные свойства сплавов ЭИ929 и ЭИ867 обусловлены не только легированием γ-твердого раствора кобальтом, но и большим количеством γ'-фазы, а также благоприятным влиянием бора и карбида TiC. В сплаве ЭИ929 после старения количество упрочняющей γ'-фазы [Ni_3Al или $(Ni, Co)_3(Al, Ti)$] достигает 36–38 %.

В сплаве ЭИ867, не содержащем титан, дисперсионное упрочнение обеспечивает фаза γ' (Ni_3Al), обладающая очень небольшим параметром несоответствия с матрицей и поэтому мало склонная к коагуляции. После закалки и старения при 950 °С в течение 8 ч количество γ'-фазы в этом сплаве составляет 34 %.

Еще более высокой жаропрочностью отличаются сплавы ЭП742, ЭК79, ЭП741 и ЭП975, в которых количество γ'-фазы составляет 40, 45, 50 и 60 % соответственно. В сплаве ЭП741 карбиды имеют состав *Me*C, который обеспечивает наилучшее сочетание жаропрочных и пластических свойств. Преимущественное образование карбида *Me*C в сплаве ЭП741 объясняется сравнительно низким содержанием углерода и вольфрама и легированием ниобием, который стабилизирует карбид NbC. Пониженное содержание вольфрама уменьшает склонность к образованию карбидов типа Me_6C, менее благоприятных, чем *Me*C.

Содержание углерода в жаропрочных никелевых сплавах должно находиться в определенных пределах. При слишком малом содержании углерода на границах зерен образуются оксидные пленки из-за недостаточного раскисления сплавов. С увеличением содержания углерода склонность к образованию оксидных пленок уменьшается, и вместе с тем повышаются характеристики жаропрочности из-за упрочняющего действия дисперсных выделений карбидов. Однако при слишком большом содержании углерода сплавы теряют пластичность и технологичность. Так, в сплаве ЭП741 наилучшее сочетание механических и технологических свойств обеспечивается при содержании углерода в пределах 0,02–0,06 %.

Жаропрочные никелевые сплавы с большим количеством γ'-фазы обладают низкими технологическими свойствами, и получение деформированных полуфабрикатов из слитка представляет собой довольно сложную проблему. Поэтому при производстве этих сплавов широко применяют методы порошковой и гранульной технологии (в этом случае в конце марки сплава указывают букву П). Порошковая и гранульная технологии позволяют преодолеть многие технологические трудности производства сложных деталей из жаропрочных сплавов, например интегральных роторов.

Жаропрочные литейные сплавы

Жаропрочные литейные никелевые сплавы отличаются от деформируемых следующими *преимуществами*:

- имеют более высокие жаропрочные свойства при высоких температурах в связи с возможностью введения в сплавы легирующих элементов в больших концентрациях, т.к. высокая технологическая пластичность не требуется при получении фасонных отливок;
- обладают более высоким коэффициентом использования металла (0,8–0,95 вместо 0,15–0,25 для деформируемых сплавов);
- характеризуются меньшей трудоемкостью изготовления типовых для этих сплавов деталей (при изготовлении лопаток турбин трудоемкость меньше в 3-4 раза);

▪ есть возможность получения пустотелых водоохлаждаемых лопаток;

▪ позволяют получить направленно закристаллизованные и монокристаллические структуры.

Основной *недостаток* литейных сплавов – пониженная пластичность, особенно в интервале рабочих температур.

По химическому составу жаропрочные литейные сплавы близки к высокожаропрочным деформируемым сплавам: те и другие сплавы содержат одни и те же легирующие элементы: Cr, Al, Ti, Mo, W и в некоторых случаях Co и V (см. табл. 8.2).

Структура литейных сплавов представлена γ-твердым раствором, γ'-фазой, количество которой может доходить до 50–60 %, карбидами, карбонитридами и боридами. Из-за ликвации легирующие элементы неоднородно распределяются по объему зерна. При высокотемпературном нагреве под закалку последствия дендритной ликвации частично устраняются, что способствует более равномерному распределению γ'-фазы, выделяющейся при последующем старении.

В зависимости от легирования и режимов термической обработки в литейных сплавах формируются различные карбиды. Титан образует с углеродом малорастворимые карбиды типа TiC, а в присутствии азота – карбонитриды Ti(C, N). Карбиды титана образуют с никелем эвтектику, которая располагается в междендритных пространствах. Помимо TiC встречаются и сложные карбиды других металлов. Боридные фазы типа Cr_3B_2, а также более сложные бориды $(Mo, W)_nCr_mB_2$ или $(Mo, W, Cr)_3B_2$ скапливаются на границах зерен.

Наиболее известны жаропрочные литейные сплавы серии ЖС: ЖСЗ, ЖС6, ЖС6К, ЖС6У, ЖС6Ф (см. табл. 8.2). Сплавы серии ЖС легированы γ'-образующими элементами (Al, Ti, Nb, V), с которыми связано формирование γ'-фазы, и γ-стабилизирующими элементами (Cr, Mo, W), растворяющимися преимущественно в γ -твердом растворе. На первом этапе разработки этих сплавов содержание легирующих элементов выбиралось таким образом, чтобы при нагреве под закалку происходило полное растворение γ'-фазы. В настоящее время в наиболее сильно легированных сплавах серии ЖС допускается некоторое количество эвтектики (γ + γ') + + карбиды *Me*C, а также первичных кристаллов γ'-фазы.

Первым в этой серии был разработан сплав ЖСЗ. Сплав ЖС6 отличается от ЖСЗ меньшим содержанием хрома и большим содержанием всех остальных легирующих элементов; сплав ЖС6К в дополнение к этому легирован кобальтом. Сплав ЖС6У имеет повышенное содержание вольфрама (9–11 %) и пониженное содержание молибдена (1,2–2,4 %).

Сплав ЖС6К предназначен для изготовления деталей, работающих при температурах газа 800–1050 °С. Сплав подвергают гомогенизации при

температурах 1210–1230 °С, а затем подвергают старению при 950 °С в течение 2 ч. В большинстве случаев ограничиваются только нагревом при высоких температурах с последующим охлаждением на воздухе, так как уже в процессе охлаждения на воздухе образуются дисперсные выделения γ'-фазы. Микроструктура сплава ЖС6К после закалки и старения представлена γ-фазой, сравнительно крупными частицами γ'-фазы, образовавшимися при кристаллизации и не полностью растворившимися при нагреве под гомогенизацию, и более мелкими, почти кубической формы, выделениями γ'-фазы, сформировавшимися при охлаждении. Общее содержание γ'-фазы составляет около 45 %. В результате улучшения технологии выплавки удалось существенно повысить технологическую пластичность сплава ЖС6К, так что из него стали изготовлять деформированные полуфабрикаты (в этом случае его маркируют ЖС6КП).

Еще выше жаропрочность у сплава ЖС6У, который может иметь равноосную или направленную структуру, полученную методом направленной кристаллизации; в последнем случае его маркируют как ЖС6УН. Сточасовая длительная прочность сплава ЖС6У с равноосной структурой при температурах до 1100 °С на 20–30 МПа больше длительной прочности сплава ЖС6К. Методом направленной кристаллизации можно дополнительно повысить длительную прочность еще на 20–30 МПа. Пластичность сплава ЖС6У низка, особенно при высоких температурах, его относительное удлинение составляет 5 % при 20 °С и 2 % при 900 °С.

Более высокая длительная прочность сплава ЖС6У по сравнению с ЖС6К обусловлена большим суммарным содержанием легирующих элементов, что приводит к упрочнению γ-твердого раствора и стабилизации γ'-фазы. Большое и примерно одинаковое содержание вольфрама в γ- и γ'-фазах замедляет диффузионные процессы, способствуя повышению жаропрочности. Наиболее высоким комплексом свойств сплав ЖС6У обладает в литом и гомогенизированном состоянии. Гомогенизацию проводят при 1200 °С в течение 4 ч, далее следует охлаждение со скоростью 30–60 °С/мин до 900 °С и затем на воздухе. Для снятия напряжений после механической обработки детали отжигают при 950 °С в течение 2 ч.

Сплав ВЖЛ12У предназначен для работы при температурах 800–1000 °С. Основное требование, которое выдвигалось при разработке этого сплава, – высокая удельная жаропрочность. В связи с этим содержание тяжелого вольфрама в нем было сведено до минимума, а содержание легких элементов (алюминия и титана) увеличено до 10 % (в сумме). Для обеспечения повышенной пластичности сплав легирован 12–15 % кобальта. Дополнительное увеличение жаропрочности достигнуто легированием 0,5–1,5 % V. Благодаря легированию сравнительно легкими элементами, сплав ВЖЛ12У по удельной жаропрочности превосходит сплав ЖС6К во всем диапазоне рабочих температур, а сплав ЖС6У до 940 °С. Выше 1000 °С

γ'-фаза в сплаве ВЖЛ12У быстро коагулирует, поскольку содержание вольфрама в нем недостаточно, чтобы поддержать небольшую диффузионную подвижность при столь высоких температурах.

Новое направление повышения жаропрочных характеристик литейных никелевых сплавов состоит в получении методом направленной кристаллизации монокристаллических лопаток с заданной кристаллографической ориентацией. Разупрочнение материалов в процессе ползучести связано в первую очередь со стоком вакансий и дислокаций на границы зерен, ориентированных перпендикулярно оси действующих напряжений. Диффузионная подвижность атомов вдоль границ зерен на несколько порядков выше, чем в объеме зерна. В лопатках с монокристаллической структурой отсутствуют поперечные границы зерен, по которым происходит высокотемпературное разрушение, что и обусловливает их более высокую жаропрочность.

Жаропрочные литейные сплавы, предназначенные для стандартной технологии литья, специально легируют углеродом для формирования карбидов, упрочняющих границы зерен. С этой же целью вводят некоторые другие легирующие элементы (цирконий, бор).

Монокристаллическую структуру лопаток можно получить двумя способами. Первый способ (способ отбора) – монокристальная лопатка кристаллизуется от одного столбчатого кристалла, выбранного из множества столбчатых кристаллов с помощью кристаллоотборника специальной конструкции.

Поскольку столбчатые кристаллы в металлах с ГЦК структурой растут в направлениях <001> (это направления наибольшей скорости роста), в лопатках, полученных этим методом, направления <001> ориентированы вдоль ее длины. Это направление не обеспечивает наивысшей жаропрочности.

Второй способ – монокристалл растет от затравки с заданной кристаллографической ориентацией. С помощью затравки можно получить отливки с любой ориентацией, в том числе и с ориентацией <111>, которая соответствует направлению наибольшей прочности в ГЦК решетке. Так, в частности, модули Юнга при 20 ^{o}C для монокристаллов из жаропрочных никелевых сплавов в направлениях <001>, < 110> и < 111> равны 140, 220 и 305 ГПа соответственно. Длительная прочность и сопротивление усталости монокристаллов в направлении <111> также наибольшие (табл. 8.3).

Тем не менее наибольшую работоспособность охлаждаемых лопаток обеспечивает ориентация <001>. Это связано с тем, что в лопатке действуют не только напряжения от внешней нагрузки, но и термические напряжения σ_{xx}, которые пропорциональны упругим модулям в направлении градиента температур. В итоге при больших температурных градиентах вдоль охлаждаемой лопатки суммарные напряжения при ориентации <001> могут быть меньше, чем при ориентации <111>, поскольку E_{001} в 2,2 раза

меньше E_{111}. В неохлаждаемых лопатках температурные напряжения сравнительно невелики, так что наибольшую работоспособность обеспечивает ориентация <111>.

Таблица 8.3

Механические свойства монокристаллических образцов разной ориентации из сплава типа ЖС6 (А.А. Буханова и В.Н. Толорайя)

Кристаллографическая ориентация образцов	Механические свойства				
	$\sigma_в$ при 20 °С, МПа	δ при 200 °С, %	σ^{975}_{40}, МПа	E при 20 °С, ГПа	E при 900 °С, ГПа
[001]	950	9,0	275	132	92
[111]	1175	4,5	350	278	214
[112]	1050	7,5	285	230	172
[011]	775	17,5	265	172	161

Для получения наиболее совершенной монокристаллической структуры и, как следствие, для обеспечения наиболее высоких жаропрочных свойств кристаллизацию следует вести с возможно наибольшим градиентом температур на фронте кристаллизации.

Дисперсно-упрочнённые сплавы на никелевой основе

Дисперсно-упрочненные сплавы (к ним относятся ВДУ-1, ВДУ-2 и ВДУ-3) получают методами порошковой металлургии. Их структура представлена металлической матрицей и дисперсными оксидами.

Металлической матрицей в сплавах ВДУ-1 и ВДУ-2 служит никель, а в сплаве ВДУ-3 – никелехромовый твердый раствор. Дисперсное упрочнение сплава ВДУ-1 обеспечивает оксид тория, поэтому сплав обладает токсичностью. Сплавы ВДУ-2 и ВДУ-3 упрочнены нетоксичным диоксидом гафния.

Дисперсно-упрочненные никелевые сплавы отличаются от деформируемых, по крайней мере, тремя особенностями:

- объемная доля упрочняющей дисперсной фазы редко превышает 5 % (в деформируемых достигает 40–50 %);
- γ'-фаза когерентна по отношению к матрице (γ-фазе), а частицы оксидов некогерентны;
- γ'-фаза активно взаимодействует с матрицей, а частицы тугоплавких оксидов инертны по отношению к матрице.

Полуфабрикаты из дисперсно-упрочненных сплавов получают по известным схемам порошковой металлургии, включающим: а) формование заготовки из порошка; б) спекание заготовки; в) экструзию; г) теплую деформацию; д) холодную деформацию и е) отжиг. Сплавы ВДУ-1 и ВДУ-2 способны к холодной пластической деформации с большими степенями деформации, в то время как для сплава ВДУ-3 допустима холодная деформация лишь с малыми обжатиями (< 10 %).

Выбор оптимальных режимов обработки давлением и термической обработки дисперсно-упрочненных сплавов играет решающую роль в обеспечении высокой жаропрочности, т.к. жаропрочные свойства этих материалов зависят не только от количества и размеров оксидных частиц, но и от размеров, формы и строения зерен и субзеренных ячеек.

Структура полуфабрикатов представлена ориентированными в направлении деформации рекристаллизованными зернами размерами 300–500 мкм в поперечнике. Зерна пронизаны мелкими двойниками отжига, расположенными преимущественно под углом 45° к направлению деформации.

По прочностным характеристикам при комнатной и умеренных температурах дисперсно-упрочненные сплавы уступают стареющим деформируемым сплавам. При комнатной температуре временное сопротивление разрыву отожженных сплавов ВДУ-1 и ВДУ-2 составляет 500–550 МПа, а сплава ВДУ-3 850–950 МПа. Большая прочность сплава ВЦУ-3 по сравнению с первыми двумя обусловлена его легированием хромом. При высоких температурах дисперсно-упрочненные сплавы превосходят по жаропрочности дисперсионно-твердеюшие. Меньшая жаропрочность сплавов ВДУ-2 и ВДУ-3 по сравнению с ВДУ-1 обусловлена меньшим размером частиц оксида тория по сравнению с оксидом гафния. Сплавы первой группы удачно дополняют сплавы второй группы. Стареющие сплавы наиболее целесообразно применять при рабочих температурах 800–1050 ^{o}C, а дисперсно-упрочненные – при 1100–200 ^{o}C.

Конструкционные сплавы

Технический никель, содержащий небольшие добавки марганца, кремния, углерода и магния, которые обычно вводят как раскислители и десульфураторы (т.е. выводят кислород и серу из раствора, связывая их в химические соединения – оксиды и сульфиды), наряду с высокой коррозионной стойкостью обладает повышенными механическими свойствами.

Другим ярким представителем конструкционных материалов на основе Ni является сплав *монель-металл*. Он хорошо обрабатывается в горя-

чем и холодном состояниях, сопротивляется действию агрессивных газов при высоких температурах и сохраняет прочность при нагреве до температуры 400 °С. Сплав хорошо противостоит действию атмосферы, водных растворов солей и щелочей, пара и органических кислот.

По своей структуре монель-металл относится к сплавам типа твердых растворов Ni–Cu. Небольшие присадки железа и кремния так же, как медь, находятся в растворе и самостоятельных фаз не образуют. Микроструктура сплава подобна чистому никелю.

Таблица 8.4

Свойства монель-металлов и никеля

Марка	Химический состав*, % (по массе)			Механические свойства				
	Fe	Mn	Cu	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ, %	ψ, %	НВ
НМц 2,5		3,0		500	190	40	60	–
НМц5		5,1		630	230	43	60	140
НМЖМц 28-2,5-1,5	2,5	1,5	28	500	240	35	70	130
Никель НПО, НП1, НП2, НП3	–	–	–	430	120	37	70	80

*Остальное – никель.

Механические свойства монель-металлов и никеля указаны в табл. 8.4.

Электротехнические сплавы на никелевой основе

Наиболее распространены сплавы: хромель марок НХ9 и НХ9,5, алюмель НМцАК2-2-1, копель МНМц48-0,5, а также частично константан МНМц40-1,5 и нихром Х20Н80.

Сплавы НХ9,5 (*хромель*1) и НХ9 (*хромель* 2) являются двойными сплавами никеля с хромом с небольшими добавками марганца.

Сплав НМцАК2-2-1 (*алюмель*) также относится к сплавам типа твердых растворов марганца, алюминия и кремния в никеле.

Сплав МНМц40-1,5 (*константан*) является типичным тройным твердым раствором никеля и марганца в меди. Этот сплав в паре соответственно с медью, серебром или железом дает большую термоЭДС при очень малом температурном коэффициенте электросопротивления. Константан достаточно коррозионно-стойкий.

Сплав МНМц43-03 (*копель*) является аналогом константана, но содержит несколько больше никеля. Этот сплав отличается высоким удельным электросопротивлением, в паре соответственно с медью, хромелем и железом дает большую термоЭДС при очень малом температурном коэффициенте электросопротивления. Применяется в качестве компенсационного провода, отрицательного электрода термопар и в радиотехнических приборах для рабочих температур, не превышающих 600 ^{o}C.

Сплав Х20Н80 (*нихром*) является типичным сплавом сопротивления. Его удельное электрическое сопротивление приблизительно в 70 раз больше, чем у меди. Рабочую температуру нихромов можно повысить до 1150–1200 ^{o}C введением в сплав до 0,1 % церия.

Тройные сплавы на железной основе, содержащие 4–7 % Al, 20–35 % Cr и небольшое количество углерода – до 0,1 % (остальное Ni), известны под названием *канталь* и *магапир*. Они имеют более высокое электрическое сопротивление, чем нихром, и характеризуются большой жаростойкостью (сопротивляются окислению при высоких температурах), вызванной плотной пленкой окиси, богатой Al_2O_3. Рабочая температура данных сплавов может доходить до 1300 ^{o}C.

Сплавы с особыми физическими и химическими свойствами

В приборостроении и машиностроении требуются сплавы с самыми разнообразными свойствами, в том числе с особыми физическими константами.

Так, например, для изготовления деталей некоторых приборов и аппаратуры (эталоны длины, маятники хронометров и т.д.) требуются материалы, которые не должны менять своих размеров с изменением температуры или эти изменения должны укладываться в определенные пределы.

Для создания постоянных магнитов требуются материалы, имеющие большое остаточное намагничивание (остаточная индукция) и большую коэрцитивную силу.

Для магнитопроводов (сердечники и якори электромагнитов, сердечники трансформаторов и т.д.), наоборот, требуются материалы с большой магнитной проницаемостью и минимальной остаточной индукцией.

Для ряда приборов требуются материалы, не обладающие способностью намагничиваться. Наиболее ценными материалами в этом отношении являются сплавы, созданные на основе системы Ni–Fe.

При высоких температурах (выше 1000 °С) никель с железом образует непрерывный ряд твердых растворов с кубической гранецентрированной решеткой (γ-раствор). У сплавов железо–никель коэффициент линейного расширения и магнитная проницаемость при прибавлении никеля изменяются по сложным зависимостям. Если у чистого железа коэффициент линейного расширения при 100 °С равен $12{,}7 \cdot 10^{-6}$, то для сплава с 35–37 % Ni этот коэффициент составляет уже $1{,}8 \cdot 10^{-6}$, т.е. уменьшается примерно в 7 раз. Сплав, содержащий 35–37 % Ni, около 0,05 % С, остальное железо, называется *инвар*. Этот сплав практически не расширяется при повышении температуры до 100 °С. Он применяется для деталей, которые должны иметь постоянные размеры с изменением температуры.

Меняя содержание никеля в интервале концентрации от 30 до 50 %, можно получать сплавы с различными коэффициентами расширения. Так, например, при содержании 42–48 % Ni, 0,05 % С, остальное железо получаем сплав с коэффициентом расширения таким же, как для платины и стекла. Этот сплав, названный *платинитом*, служит заменителем платины в изделиях, где соединения стекла с металлом требуют одинакового расширения при нагревании (например, вводы в лампы накаливания).

Сплав никеля с железом (32 % Ni с добавками кобальта 6 % Co) – *суперинвар* – имеет коэффициент линейного расширения близкий к «0».

В железоникелевых сплавах при содержании Ni около 80 % магнитная проницаемость резко возрастает и превосходит $1{,}26 \cdot 10^{-2}$ Гн/м. Сплав такого состава, содержащий 78,5 % Ni и 21,5 % Fe, называется *пермаллоем*. Высокие магнитные свойства сплав приобретает после специальной термической обработки – гомогенизации при 1200 °С в атмосфере водорода, вторичного нагрева до 600 °С с последующим охлаждением со строго определенной скоростью. Этот сплав применяют для деталей приборов, которые должны сильно намагничиваться даже в слабых магнитных полях (в приборах слаботочной промышленности).

Для постоянных магнитов с большим остаточным намагничиванием, с большой коэрцитивной силой получили распространение сплавы системы Ni–Al–Fe (*ални*) и Ni–Al–Fe–Co (*алнико*). Высокие магнитные свойства этих сплавов достигаются в результате специальной термической обработки (закалки и отпуска, нормализации и т.д.). В процессе отпуска из закаленного сплава выделяются частицы различных интерметаллидов (Ni_3Al, FeAl и др.), которые не только повышают механические свойства сплавов, но и увеличивают коэрцитивную силу.

В качестве немагнитных материалов применяют сплавы тройной системы Ni–Fe–C (25 % Ni, 2,5 % Cr, 0,3 % C, остальное Fe) и четверной системы Ni–Fe–Cr–Mn (12 % Ni, 4 % Cr, 5 % Mn, 0,5 % C, остальное Fe).

Эти сплавы после закалки с 900 °С в масле имеют аустенитную структуру с магнитной проницаемостью, близкой к единице.

Никель используют как коррозионно-стойкий материал в химической, пищевой и медицинской промышленности, в приборостроении, а также в электровакуумной технике, т.к. пары никеля имеют малую упругость. В электровакуумной промышленности применяют также кремнистый и марганцевый никель. Из марганцевого никеля изготовляют электроды свечей в двигателях внутреннего сгорания.

Жаростойкие никелевые сплавы предназначены для изготовления газопроводов, камер сгорания, форсажных камер и других узлов и деталей авиационных двигателей, т.е. таких деталей, от которых требуется высокая окалиностойкость и сопротивление газовой эрозии, а не высокая жаропрочность. Эти сплавы применяют также для изготовления арматуры и приспособлений нагревательных печей.

Сплавы высокого электрического сопротивления предназначены для применения в качестве нагревательных элементов, в реостатах и приборах. Сплавы с малым температурным коэффициентом электросопротивления (константан, манганин) используют для изготовления точных электроизмерительных приборов.

Из никелевых сплавов изготавливают термопары (ХА): хромель (НХ9,5)–алюмель (НМцАК2-2-1), их можно применять для измерения температур от 300 до 1000 °С.

В газотурбинных двигателях из жаропрочных никелевых сплавов делают рабочие лопатки и диски турбины, направляющие лопатки, камеры сгорания, детали крепления, жаровые трубы, корпуса двигателей. В современных авиационных двигателях на жаропрочные сплавы приходится до 70 % массы двигателя. Широкое использование сплавов на основе никеля позволило поднять температуру газов на входе в турбину с 800 до 1100 °С, что привело к значительному повышению мощности двигателей, уменьшению удельного расхода топлива, увеличению ресурса.

Жаропрочные никелевые сплавы применяют также для изготовления ряда деталей турбин промышленных наземных установок, а также двигателей наземного транспорта, что позволяет существенно улучшить их рабочие характеристики и повысить ресурс.

Жаропрочные никелевые сплавы используются при изготовлении матриц и прессового инструмента для горячей обработки металлов давлением.

Никель – ценный легирующий элемент в сталях, а также в цветных сплавах (мельхиоры, куниали, латуни, бронзы и др.). Его используют для получения никелевых покрытий (никелирование) [1, 5, 25].

Контрольные вопросы и задания

1. Когда был открыт никель?
2. Охарактеризуйте основные свойства никеля.
3. Как взаимодействуют никель с хромом, алюминием, титаном?
4. Чем легируют жаропрочные сплавы на никелевой основе (кроме хрома, алюминия и титана)?
5. Каковы состав и свойства технического никеля?
6. Дайте классификацию сплавов на основе никеля.
7. Каковы состав и свойства жаростойких никелевых сплавов?
8. Как влияет железо на жаропрочность никелевых сплавов?
9. Каково влияние кобальта на жаропрочность никелевых сплавов?
10. Как влияет алюминий на жаропрочность никелевых сплавов?
11. Каково влияние вольфрама и молибдена на жаропрочность никелевых сплавов?
12. Охарактеризуйте влияние хрома на жаропрочность никелевых сплавов.
13. Опишите влияние углерода на жаропрочность никелевых сплавов.
14. Как влияют легкоплавкие элементы на жаропрочность никелевых сплавов.
15. Охарактеризуйте влияние газовых примесей (O, H, N) на жаропрочность никелевых сплавов.
16. Каковы особенности термической обработки жаропрочных никелевых сплавов?
17. Охарактеризуйте состав, структуру, режимы термообработки жаропрочных деформируемых сплавов.
18. Каковы состав, структуру, режимы термообработки жаропрочных литейных сплавов?
19. Охарактеризуйте состав, структуру, способ получения дисперсно-упрочненных сплавов на никелевой основе.
20. Каковы состав, структура, свойства конструкционных сплавов на никелевой основе?
21. Охарактеризуйте состав и свойства электротехнических сплавов на никелевой основе.
22. Каковы состав, свойства, применение сплавов с особыми физическими и химическими свойствами?
23. Перечислите области применения никеля и его сплавов.

9. БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СПЛАВЫ

Благородные металлы мало распространены в природе, обладают сравнительно высокой стоимостью, однако они наряду со сплавами находят широкое применение в современной технике и в быту, что объясняется разнообразием их физико-химических и механических свойств. Основное практически важное свойство благородных металлов – высокая химическая стойкость. Они совершенно не склонны к коррозии в обычной атмосфере, воде и многих других средах.

9.1. Свойства благородных металлов

Известно восемь благородных металлов – это серебро, золото, металлы платиновой группы: рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина. Некоторые сведения о перечисленных металлах приведены в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Благородные металлы

Металл	Атомный номер	Дата открытия*	Автор открытия*	Цвет
Серебро – Ag	47	Известно с древних времен	–	Блестящий белый
Золото – Au	79			Ярко-желтый
Рутений – Ru	44	1844	К. Клаус (Россия)	Блестящий серебристо-белый
Родий – Rh	45	1804	У. Волластон (Англия)	Блестящий с бледно-голубым оттенком
Палладий – Pd	46	1803		Блестящий серебристо-белый
Осмий – Os	76	1804	С. Теннант (Англия)	Оловянно-белый с серо-голубым оттенком
Иридий – Ir	77	1804		Светло-белый
Платина – Pt	78	Известна с древних времен	Первое подробное описание платины дал в 1748 г. А.де Уллоа (Испания)	Блестящий серебристо-белый

*Альшулер, С. В. Открытие химических элементов: Специфика и методы открытия: пособие для учителей / С. В. Альтшулер, А. Н. Кривоназов [и др.]. – М.: Просвещение, 1980.

Распространенность в земной коре, температура плавления, типы кристаллических решеток и плотность благородных металлов показаны в табл. 9.2.

Таблица 9.2

Физические свойства и распространенность в земной коре благородных металлов

Металл	Распространение в земной коре, % (по массе)	$t_{пл}$, °С	Тип кристаллической решетки	Плотность, г/см^3
Ag	$1 \cdot 10^{-5}$	960,5	ГЦК	10,35
Au	$5 \cdot 10^{-7}$	1063,0	ГЦК	19,30
Ru	$5 \cdot 10^{-7}$	2450,0	ГПУ	12,30
Rh	$1 \cdot 10^{-7}$	1960,0	α–Rh – простая кубическая решетка; выше 1030 °С β–Rh – ГЦК	12,40
Pd	$1 \cdot 10^{-6}$	1554,0	ГЦК	12,03
Os	$5 \cdot 10^{-6}$	2550,0	ГПУ	22,48
Ir	$1 \cdot 10^{-7}$	2454,0	ГЦК	22,42
Pt	$5 \cdot 10^{-7}$	1774,0	ГЦК	21,45

Важным физическим свойством этих металлов является низкое удельное электросопротивление. Так, при комнатной температуре оно для чистых Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Ir, Os, Pt составляет 0,016; 0,022; 0,074; 0,049; 0,010; 0,054; 0,097; 0,103 Ом·м·10^6 соответственно.

Четыре металла (серебро, золото, платина и палладий) характеризуются хорошей пластичностью, малой твёрдостью и малой упругостью (табл. 9.3). Иридий и родий малопластичны и более тверды. Рутений и осмий обладают высокой твердостью, упругостью и хрупкостью.

Таблица 9.3

Механические и физические свойства благородных металлов

Металл	$\sigma_в$, МПа	δ, %	НВ	Модуль упругости нормальный, Е·10^4, МПа	Удельная теплоемкость при 20 °С, Дж/(кг·К)
Ag	137	60	26	8,2	252
Au	131	40	18,5	7,9	131
Ru	378	5	220	42	239
Rh	410	9	127	28	254
Pd	184	25	47	11,5	246
Os	–	–	350	56,7	130
Ir	491	6	179	52,5	130
Pt	132	41	56	15	133

Изделия и полуфабрикаты из благородных металлов, как правило, получают путем холодной пластической деформации с промежуточными отжигами.

Кривые зависимости твердости НВ по Бринеллю, временного сопротивления $\sigma_в$ и относительного удлинения δ от степени холодной деформации для чистых металлов приведены на рис. 9.1.

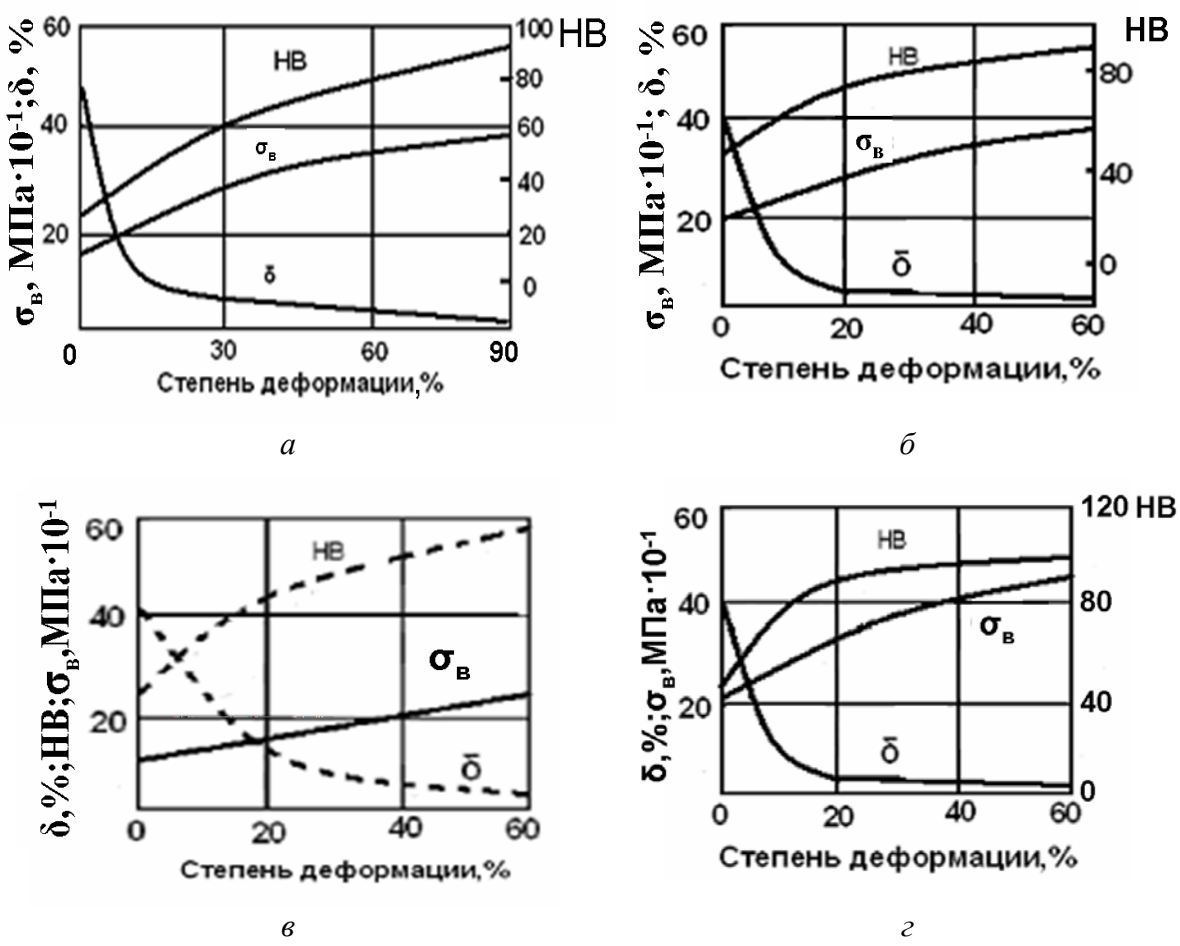


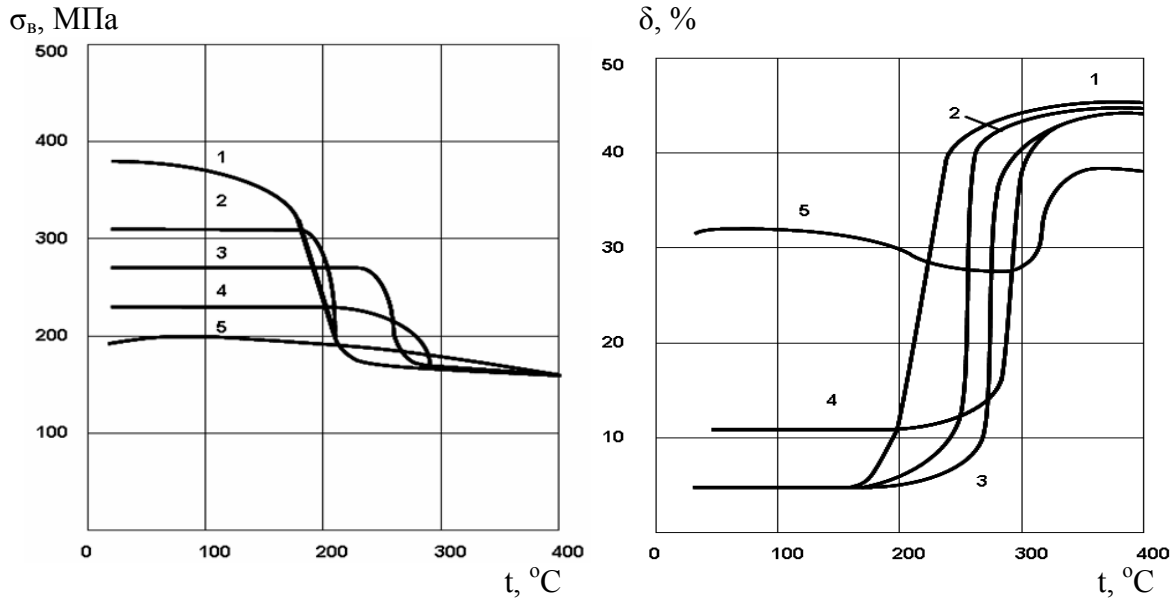
Рис. 9.1. Механические свойства металлов в зависимости от степени холодной деформации: *а* – серебро; *б* – палладий; *в* – золото; *г* – платина

Используя приведенные данные, можно выбрать необходимую степень деформации, чтобы получить заданную совокупность механических свойств изделия или полуфабриката.

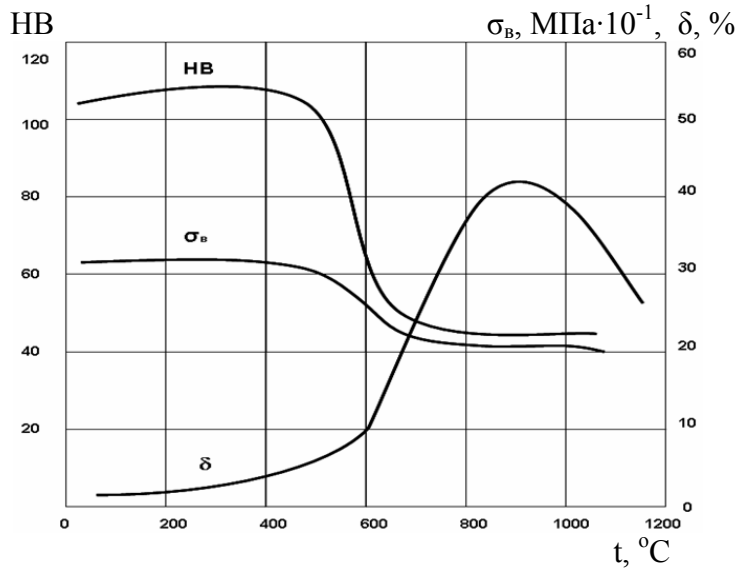
Восстановление физико-механических свойств (рис. 9.2) происходит при отжиге (возврате и рекристаллизации).

Восстановление свойств деформированных благородных металлов (рис. 9.2) происходит при относительно низких температурах. Так, чистое

серебро может быть полностью отожжено длительным нагревом при 200 °С. Практически отжиг проводят при 300 °С. Возврат свойств палладия наступает при 700 °С в течение 15 мин.



а



б

Рис. 9.2. Зависимость механических свойств металлов от температуры отжига: *а* – серебро; *б* – палладий (степень предварительной деформации – 60 %). Степень предварительной деформации, %: 1 – 95; 2 – 60; 3 – 40; 4 – 15; 5 – 6

Высокая коррозионная стойкость в концентрированных кислотах и неокисляемость при нагревании на воздухе позволяют применять благородные металлы в самых жестких условиях работы. Наиболее коррозионностойкими в кислотах являются иридий, рутений, платина и золото. Палладий и серебро довольно легко реагируют с кислотами.

При нагревании на воздухе платина, золото и серебро практически не окисляются. Сравнительно легко окисляются осмий, рутений и иридий.

9.2. Сплавы на основе благородных металлов

Чистые металлы обладают низкой твёрдостью, высокой пластичностью, малым электросопротивлением, большим температурным коэффициентом электросопротивления и другими свойствами, резко отличающими их от сплавов.

К сплавам благородных металлов предъявляют особенно высокие требования. При легировании благородных металлов, кроме изменения свойств в нужную сторону, необходимо сохранить коррозионную стойкость и неизменность свойств при высоких температурах. Небольшие добавки неблагородных металлов значительно снижают коррозионную стойкость. Поэтому легирующими элементами в большинстве случаев являются также благородные металлы, которые часто повышают коррозионную стойкость основного металла. Однако некоторые неблагородные металлы иногда используют в качестве легирующих элементов для удешевления изделия или для получения особых свойств сплавов.

На основе благородных металлов получают, в частности, ювелирные сплавы. Их маркируют по ГОСТ 30649-99. В стандарте приняты следующие условные обозначения для марок сплавов и сокращения: ю – ювелирный, Зл – золото, Ср – серебро, Пл – платина, Рд – родий, И – иридий, Пд – палладий, М – медь, Н – никель, Ц – цинк, Кд – кадмий, Ост – остальное. Наименование марок сплавов состоит из букв, обозначающих компоненты сплава и следующих за ними цифр. Цифры, следующие после букв, указывают номинальное содержание компонента сплава в тысячных долях (пробах), если компонент благородный металл, и в процентах, если компонент неблагородный металл. Последний компонент в наименовании марки цифрой не обозначают, если он неблагородный.

Проба – минимальное содержание определенного благородного металла, измеренное в долях на тысячу единиц массы сплава.

Например, сплав ЗлСр585-415 содержит 58,5 % Au, 41,5 % Ag. Сплав ЗлСрНЦМ585-80-8,2-2,5 содержит 58,5 % Au, 8 % Ag, 8,2 % Ni, 2,5 % Zn, Cu – остальное. Сплав СрМ925 содержит 92,5 % Ag, Cu – остальное.

В литературе встречаются следующие понятия: 1 карат золота равен 41,5 г; 1 карат драгоценных камней равен 0,2 г; 1 фунт равен 96 золотников, что равно 409,5 г; 1 золотник равен 4,26 г.

Сплавы на основе золота

Золото легируют серебром, медью, палладием, цинком, кадмием, никелем, платиной.

Серебро и золото образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов (рис. 9.3). Интервал кристаллизации сплавов в средней части диаграммы состояния не превышает примерно 2 °С. Сплав, содержащий 50 % (ат.) золота, имеет температуры ликвидуса и солидуса, равные, соответственно, 1032, 5 и 1030,8 °С.

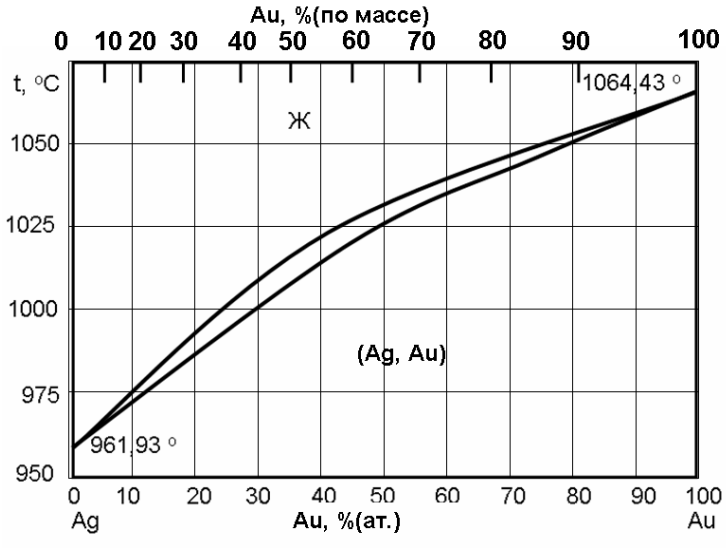


Рис. 9.3. Диаграмма состояния системы Ag–Au

Сплавы системы Au–Ni кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов (рис. 9.4). Кривые ликвидуса и солидуса пересекаются в точке минимума при содержании ~ 42 % (ат.) Ni и температуре около 950 °С. В твердом состоянии при температуре ниже 812 °С существует широкая область несмешиваемости.

В системе Au–Ni возможно образование упорядоченных метастабильных структур. В процессе распада твердого раствора при температурах выше 500 °С образуются нестабильные и существующие в очень узком интервале температур упорядоченной фазы: Au_3Ni [9,03 % (мас.) никеля], AuNi [22,95 % (мас.) никеля] и $AuNi_3$ [47,2 % (мас.) никеля].

Золото и медь неограниченно растворимы в жидком состоянии (рис. 9.5). Кривые ликвидус и солидус имеют касание и проходят через минимум при температуре 905 °С и содержании ~59,5 % (ат.) золота. По другим данным, минимума достигают при 910 °С и ~59,3 % (ат.) золота или же при 910 °С и ~44,0 % (ат.) меди. При понижении температуры в процессе упорядочения ГЦК твердых растворов в системе образуются три промежуточные фазы – соединения Курнакова: Au_3Cu, AuCu и $AuCu_3$.

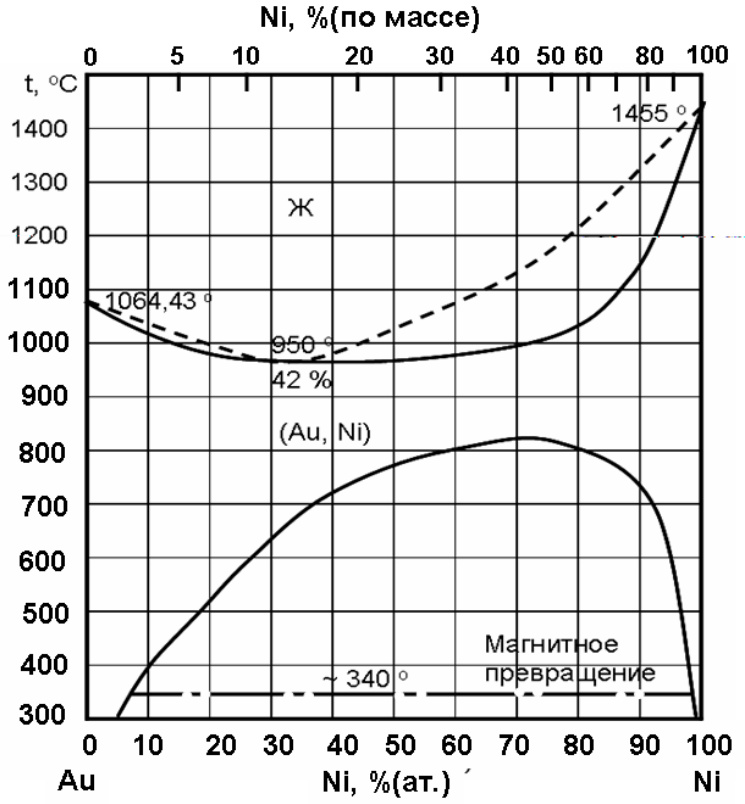


Рис. 9.4. Диаграмма состояния системы Au–Ni

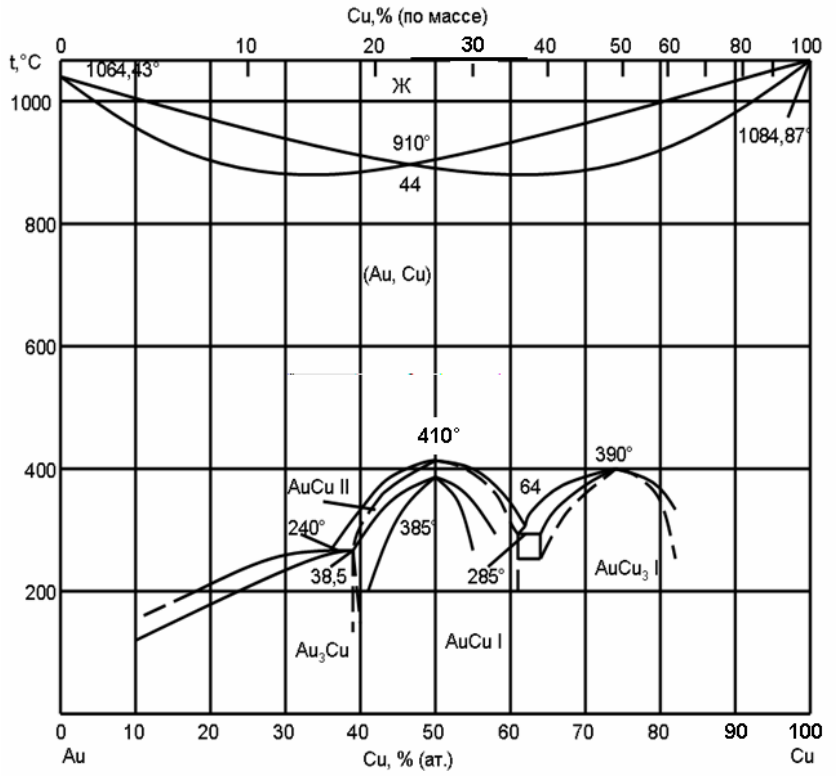


Рис. 9.5. Диаграмма состояния системы Au–Cu

В системе Au–Ga (рис. 9.6) установлено образование пяти соединений, из которых $AuGa_2$, AuGa и Au_2Ga образуются с открытым максимумом при температурах 491; 461,3; 348,9 °С. Соединения Au_7Ga_2 (β), Au_7Ga_2 (β') и Au_7Ga кристаллизуются по перитектическим реакциям при температурах 409,8; 375 и 415,4 °С соответственно. Соединение Au_7Ga и высокотемпературная модификация Au_7Ga_2 (β) распадаются по эвтектоидным реакциям при температурах 348 и 282 °С. В интервале температур 274–286 °С соединение Au_2Ga претерпевает полиморфное превращение. При температурах 346,7; 339,4 и 30 °С осуществляется эвтектическая кристаллизация. Эвтектика при температуре 30 °С – вырождена.

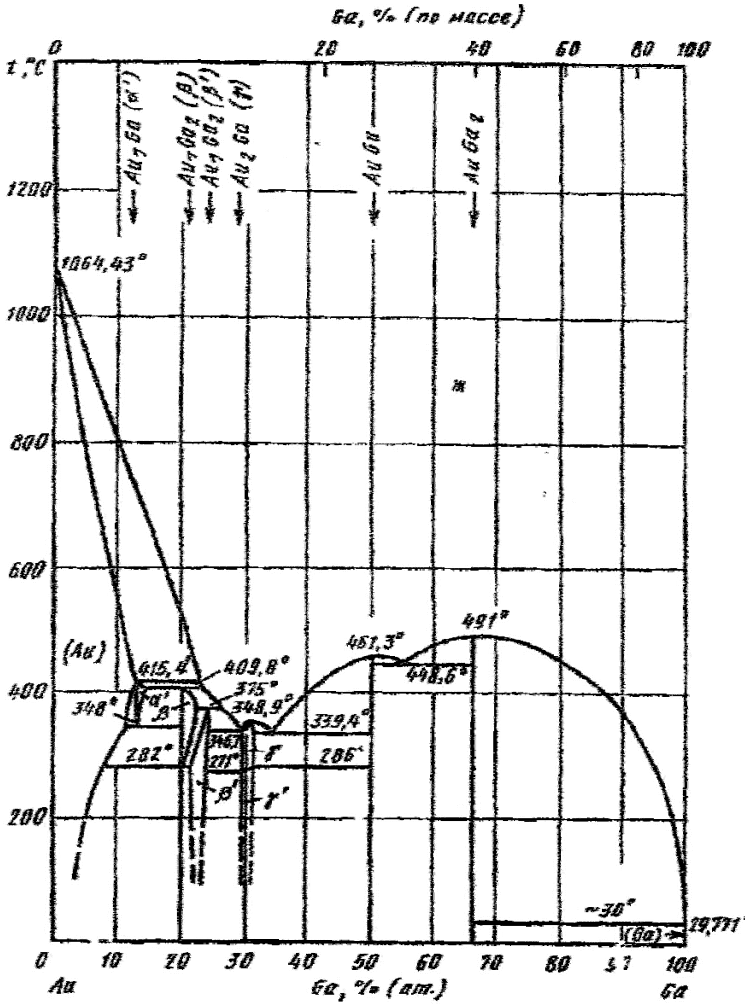


Рис. 9.6. Диаграмма состояния системы Au–Ga

На рис. 9.7 показана микроструктура сплава золота с 31,5 % Ga. Видна эвтектическая структура между интерметаллическими фазами AuGa и $AuGa_2$.

В системе Au–Si (рис. 9.8) при температуре 370 °С и содержании 69 % (ат.) Au кристаллизуется эвтектика. Растворимость золота в твердом кремнии очень мала и при температуре 1280 °С составляет $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ % (ат.).

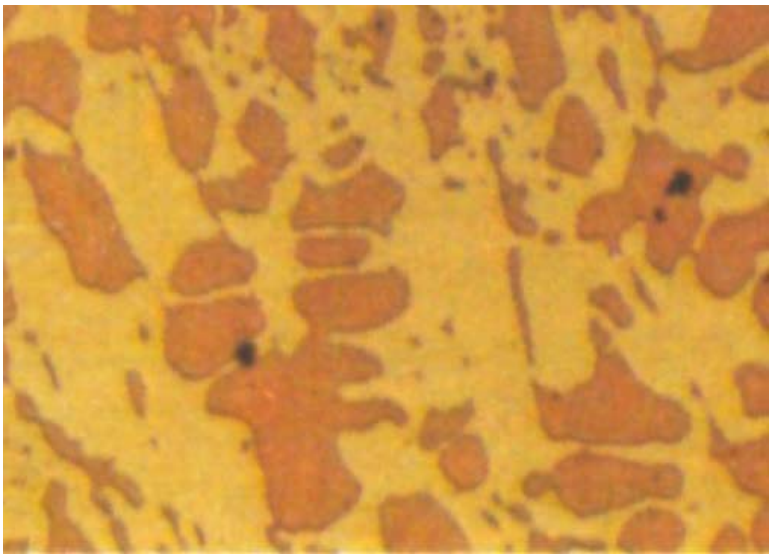


Рис. 9.7. Микроструктура эвтектики ($AuGa + AuGa_2$) сплава золота с 31,5% Ga. x300

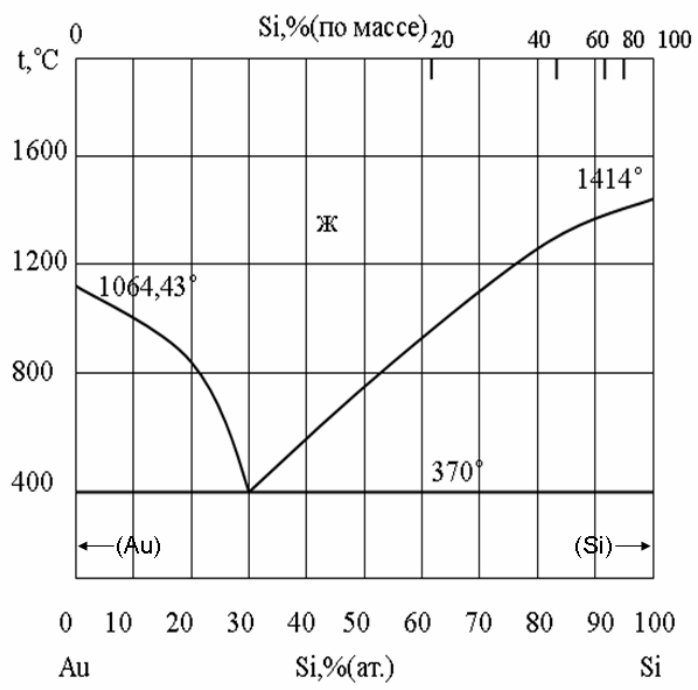


Рис. 9.8. Диаграмма состояния системы Au–Si

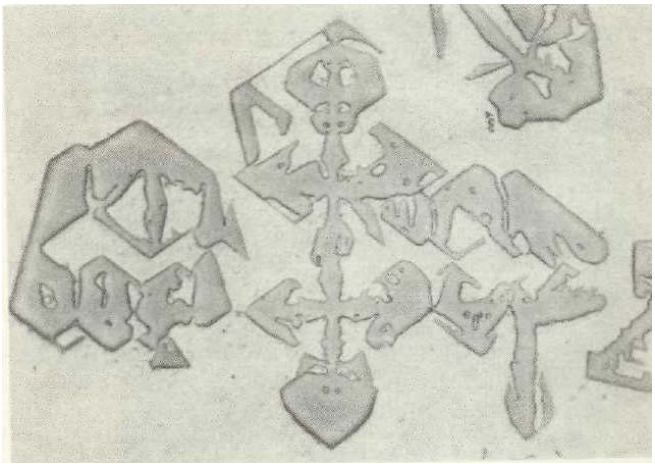


Рис. 9.9. Микроструктура сплава золота с 6 % кремния в литом состоянии. x500

Микроструктура сплава золота с 6 % Si в литом состоянии напоминает старинный индейский орнамент (рис. 9.9).

Составы ювелирных золотых сплавов классифицируют по пробам. Различают пробы 375, 500, 585, 750, 958, 999,9 (марка Зл999,9).

Сведения о свойствах некоторых ювелирных сплавов на основе золота даны в табл. 9.4.

Таблица 9.4

Физические и механические свойства ювелирных сплавов на основе золота

Марка	Расчетная плотность, г/см^3	Температура плавления, °С (интервал)	Твердость HV*, кгс/мм^2		Цвет
			Твердый	Мягкий	
ЗлСрМ375-20	11,24	965–985	235	130	Ярко-желтый
ЗлСрМ375-100	11,41	925–940	265	155	Красный
ЗлСрПдМ375-100-38	11,56	850–975	230	155	Желтовато-оранжевый
ЗлСрМ585-80	13,24	880–905	270	170	Красный
ЗлСрПд585-255-160	14,76	1175–1220	185	75	Белый
ЗлНЦМ585-12,5-4	12,85	870–950	300	170	Белый
ЗлСр750-250	15,96	1040–1045	115	40	Зеленый
ЗлНЦМ750-7,5-2,5	14,81	910–950	200	150	Белый
Зл999,9	19,3	1063	50	30	Ярко-желтый

*Твердость определяли на образцах со степенью деформации 75–95 %.

Сплавы на основе серебра

Серебро легируют медью. Используют следующие марки: СрМ800, СрМ830, СрМ875, СрМ925, СрМ960, соответственно, различают пробы 800, 830, 875, 925, 960.

Серебро и медь неограниченно растворяются в жидком состоянии (рис. 9.10). В твердом состоянии они образуют ограниченные твердые растворы. Максимальная растворимость меди в серебре составляет 14,1 % (ат.). Максимальная растворимость серебра в меди – 4,9 % (ат.). В системе Ag–Cu при температуре 779 °С кристаллизуется эвтектика, содержащая 39,9 % (ат.) Cu.

Сплавы обладают малым удельным электросопротивлением при комнатной температуре и довольно большим температурным коэффициен-

том электросопротивления. Плотность, температура плавления и твердость сплавов на основе серебра приведены в табл. 9.5.

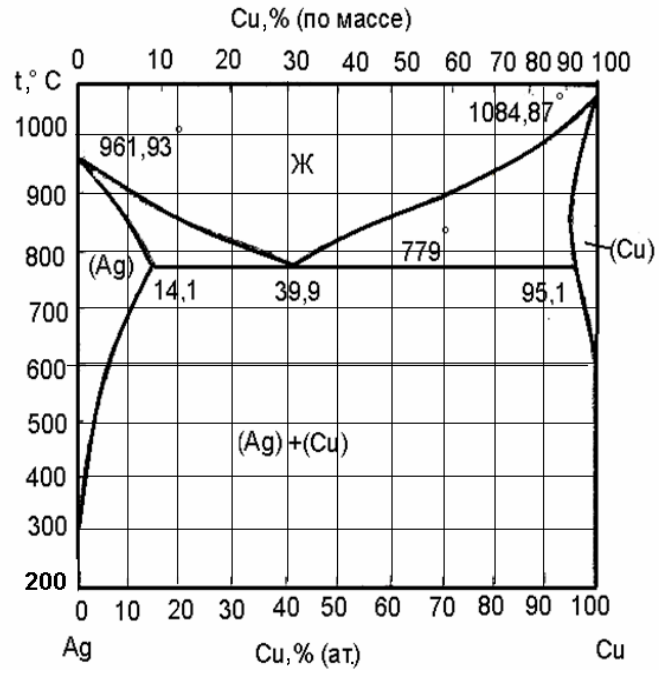


Рис. 9.10. Диаграмма состояния системы Ag–Cu

Таблица 9.5

Свойства ювелирных сплавов на основе серебра

Марка	Расчетная плотность, г/см^3	Температура плавления, °С (интервал)	Твердость HV*, кгс/мм^2	
			Твердый	Мягкий
СрМ800	10,13	779–810	190	100
СрМ830	10,19	779–830	180	90
СрМ875	10,28	779–855	172	80
СрМ925	10,36	779–896	170	77
СрМ960	10,43	880–930	120	50

*Твердость определяли на образцах со степенью деформации 75–95 %.

Сплавы на основе платины

Платину для изготовления ювелирных изделий легируют иридием, медью, палладием, родием. Для промышленного применения к платине добавляют железо, кобальт, никель.

Сплавы системы Pt–Ir (рис. 9.11) кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердого раствора (Pt, Ir). При понижении температуры происходит его распад на два твердых раствора α_1 и α_2. Максимальная критическая температура распада твердого раствора отвечает 975 °С при содержа-

нии 50 % (ат.) иридия. Пределы двухфазной области при 700 °С – 7 и 99 % (ат.) иридия. Равновесное состояние в системе Pt–Ir в области существования двух фаз не достигается даже при выдержке в течение одного года.

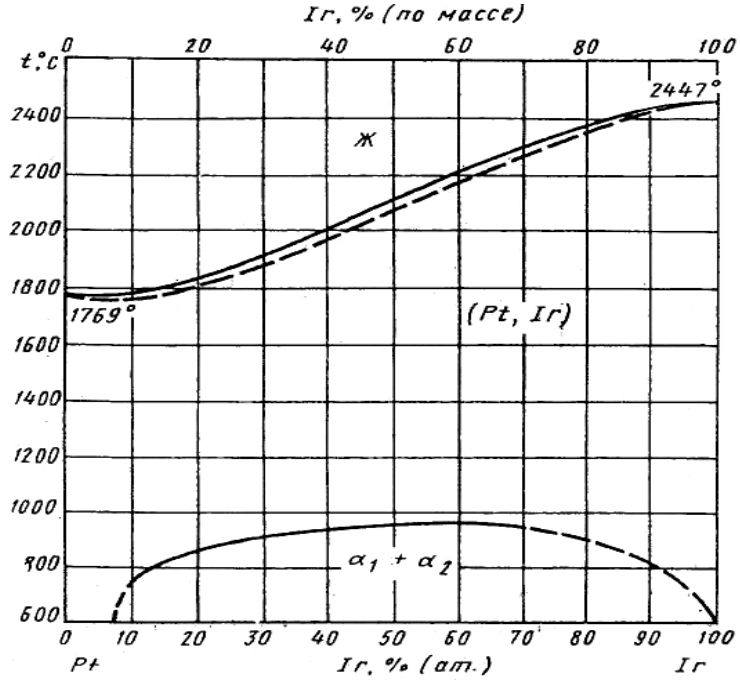


Рис. 9.11. Диаграмма состояния системы Pt–Ir

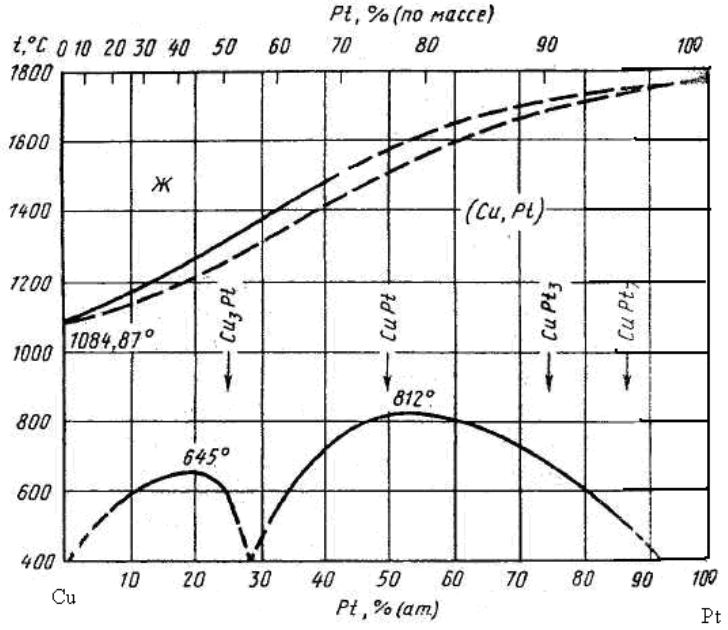


Рис. 9.12. Диаграмма состояния системы Cu–Pt

Сплавы системы Cu–Pt также кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердого раствора (рис. 9.12). В системе Cu–Pt существует ряд соединений: Cu_3Pt, CuPt, $CuPt_3$, $CuPt_7$.

Сведения о некоторых свойствах ювелирных сплавов на основе платины даны в табл. 9.6.

Таблица 9.6

Свойства ювелирных сплавов на основе платины

Марка	Расчетная плотность, г/см^3	Температура плавления, °С (интервал)	Твердость HV*, кгс/мм^2	
			Твердый	Мягкий
ПлИ900-100	21,54	1790–1800	145	80
ПлМ900	18,82	1650–1700	335	155
ПлИ950-50	21,50	1790–1800	145	75
ПлПд950-50	20,66	1700–1750	150	65
ПлРд950-50	20,70	1800–1825	195	80
ПлМ950	20,05	1700–1730	275	122

*Твердость определяли на образцах со степенью деформации 75–95 %.

Платина и *родий* неограниченно растворимы друг в друге. Сплавы, содержащие до 30 % Rh, хорошо деформируются в холодном состоянии. Сплавы с более высоким содержанием родия обрабатываются с большими трудностями.

Коррозионная стойкость сплавов в кислотах постепенно возрастает с увеличением содержания родия. Сплавы с концентрацией 20 % Rh и выше не растворяются в царской водке.

Из всех сплавов благородных металлов сплавы платины с иридием обладают наибольшей коррозионной стойкостью даже по отношению к хлору и царской водке (смесь соляной и азотной кислот) и отличаются большой прочностью и упругостью.

Платина и медь образуют непрерывный ряд твёрдых растворов (рис. 9.12). При охлаждении наблюдается упорядочение твёрдых растворов с образованием химических соединений. Механические свойства сплавов рассматриваемой системы сильно зависят от содержания второго компонента. С повышением содержания меди прочность возрастает, а пластичность падает. Так, отожженные сплавы с 4,88 % Cu обладают $\sigma_в$ = 440 МПа и δ = 20 %, а при повышении содержания меди до 9,08 % эти характеристики составляют, соответственно, 560 МПа и 17 %.

При нагревании на воздухе сплавы, содержащие менее 10 % Cu, не окисляются. При большем содержании меди происходит избирательное окисление, и поверхность покрывается окислами меди. Азотная кислота не действует на сплавы, если содержание меди не превышает 50 %.

Платина с γ-железом образует непрерывный ряд твёрдых растворов. В сплавах с 40–50 % Fe наблюдается отрицательный температурный коэффициент теплового расширения. Сплавы, закалённые с 1100 °С, имеют высокую коэрцитивную силу с максимумом при 22,2 % (мас.) Fe (50 % ат. Fe), достигающим $1{,}2 \cdot 10^5$ А/м. В отожженном состоянии коэрцитивная сила равна $2{,}5 \cdot 10^5$ А/м.

Ювелирные сплавы на основе палладия

Палладий легируют серебром, никелем, медью. Плотность, температура плавления и твердость некоторых ювелирных сплавов на основе палладия приведены в табл. 9.7.

Таблица 9.7

Свойства ювелирных сплавов на основе палладия

Марка	Расчетная плотность, г/см^3	Температура плавления, °С (интервал)	Твердость HV*, кгс/мм^2	
			Твердый	Мягкий
ПдСрН500-450	11,16	1200–1210	330	160
ПдСрН830-130	11,83	1420–1500	235	125
ПдМ850	11,54	1360–1415	220	155

*Твердость определяли на образцах со степенью деформации 75–95 %.

Запасы золота и платины являются обеспечением национальной валюты большинства стран.

Сплавы благородных металлов широко используют для изготовления ювелирных изделий. Их применяют также в зубном протезировании.

В современной технике (в производстве точных измерительных и регулирующих приборов) в ряде случаев требуется применение металлов и сплавов с особыми физико-химическими и механическими свойствами. К числу *особых свойств* относят: отсутствие износа (опоры измерительных приборов из сплавов Os–W–Co; Os–W–Ni; Ru–W–Ni), постоянство электросопротивления (потенциометры), сильное и постоянное изменение электросопротивления в зависимости от температуры (термометры сопротивления из платины высокой чистоты), сильное и постоянное изменение электродвижущей силы в в зависимости от температуры (термопары из сплавов: Pt и (Pt + 10 % Rh); (60 % Au + 40 % Pd) и (90 % Pt + 10 % Rh)), высокая коэрцитивная сила и остаточная индукция (постоянные магниты из сплавов: (86,7 % Ag + 8,8 % Mn + 4,5 % Al); (77,8 % Pt + 22,2 % Fe); (76,7 % Pt + 23,3 % Co)), низкая эрозия в сочетании с высоким комплексом механических свойств (электрические контакты из сплавов: Pt + 8 % Ni; Pt + 3 % Cu; Pt + 10 % Ir). К числу особых свойств платины и палладия относят их способность служить катализаторами химических реакций. Из благородных металлов и сплавов изготавливают также легкоплавкие припои.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие металлы относят к благородным?
2. Охарактеризуйте основные свойства, структуру, применение серебра.
3. Каковы основные свойства, структура и применение золота?
4. Охарактеризуйте основные свойства, структуру, применение металлов платиновой группы.
5. Какие структуры и свойства имеют сплавы на основе золота? Каковы области их применения?
6. Какие структуры и свойства имеют сплавы на основе серебра? Где их применяют?
7. Охарактеризуйте структуру, свойства и применение сплавов на основе платины.
8. Каковы структура и свойства сплавов на основе палладия? Где их применяют?
9. Как маркируют ювелирные сплавы?
10. Каковы особые свойства сплавов на основе благородных металлов?

10. РАДИОАКТИВНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СПЛАВЫ

Существуют 17 радиоактивных металлов. Из них 6 – природного происхождения, 11 – искусственно полученные химические элементы (табл. 10.1).

Первый элемент был открыт в 1789 г. – уран, но в металлическом состоянии он был получен в 1841 г. Длительное время радиоактивные элементы представляли интерес только для узкого круга химиков и имели ограниченное использование. В настоящее время радиоактивные металлы применяют для получения атомной энергии, в космических исследованиях и микроэнергетике. Их используют для многих измерительных и калибровочных приборов. Радиоактивные элементы являются актуальной темой исследований в ядерной физике.

Таблица 10.1

Природные и искусственные радиоактивные металлы

№ п/п	Металлы природного происхождения	Атомный номер	№ п/п	Металлы искусственного происхождения	Атомный номер
1	Po – полоний	84	1	Np – нептуний	93
2	Ra – радий	88	2	Pu - плутоний	94
3	Ac – актиний	89	3	Am – америций	95
4	Th – торий	90	4	Cm – кюрий	96
5	Pa – протактиний	91	5	Bk – берклий	97
6	U – уран	92	6	Cf – калифорний	98
			7	Es – эйнштейний	99
			8	Fm – фермий	100
			9	Md – менделевий	101
			10	No – нобелий	102
			11	Lr – лоуренсий	103

Рассмотрим наиболее распространенные металлы – торий, уран и плутоний.

10.1. Торий и его сплавы

Торий является ядерным топливом. Однако он еще и ценный легирующий элемент, который придает ряду сплавов высокую прочность и жаропрочность. Торий был открыт в 1828 г. Берцелиусом в Норвегии. Назван по имени бога грома в скандинавской мифологии – Тора.

Структура и свойства тория

Изотоп Th^{232} при облучении в реакторе в результате захвата нейтронов превращается в делящийся изотоп U^{233}, являющийся основным ядерным горючим. Таким образом, торий так же, как природный уран, может служить ядерным топливом для получения атомной энергии. В связи с этим к торию как ядерному горючему проявляют большой интерес. Это вызвано также тем, что он имеет большую распространенность в земной коре по сравнению с ураном: содержание урана составляет 0,0004 %, тория – 0,0012 %. Эти цифры показывают, что торий не является редким элемен-

том и распространен в природе не меньше, чем свинец, молибден и другие промышленные металлы.

Считают, что содержащийся в земной коре торий может дать большее количество энергии, чем уран и добываемое из недр земли топливо, вместе взятые.

Торий является также ценным легирующим компонентом в ряде сплавов, сообщая им высокую прочность и жаропрочность. Важнейшие физические свойства тория: температура плавления $t_{пл}$ = 1750 °С, температура кипения $t_{кип}$ 3500–4200 °С, кристаллическая решетка: до 1400 °С – ГЦК, от 1400 °С до $t_{пл}$ – ОЦК, плотность при 20 °С – 11,66 г/см^3. В земной коре содержится $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ % тория.

Торий технической чистоты в компактном виде получают путем переплавки в индукционных и электродуговых печах продуктов восстановления тетрахлорида тория металлическим кальцием в герметических емкостях (бомбах). В промышленных сортах тория, выплавленного в электродуговых печах, содержится до 0,18 % O; < 0,03 % C и N; < 0,02 % Al; < 0,05 % Fe и Zn. Наиболее чистый металлический торий получают методом диссоциации йодида тория (ThI_4), который содержит < 0,03 % O; 0,02 % C; 0,002 % N; < 0,005 % Al; < 0,013 % Fe; < 0,002 % Zn.

Слитки тория, выплавленные в дуговой электропечи, хорошо прессуются и прокатываются при температуре 650–950 °С, и из него могут быть получены прутки, листы и другие полуфабрикаты. В связи с высокой химической активностью тория обработку его обычно производят в защитной медной оболочке. Торий высокой чистоты, полученный йодидным методом в виде листов, имеет низкую прочность и высокую пластичность: $\sigma_в$ = 121,6 МПа; $\sigma_{0,2}$ = 48,5 МПа; δ = 36 %; ψ = 62 %. Технический металл, полученный восстановлением, прокатанный и отожженный, имеет временное сопротивление разрыву $\sigma_в$ = 278,4 МПа, условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ = 213,0 МПа, относительное удлинение δ = 52 %.

На механические свойства тория существенное влияние оказывают обычные примеси (O, N и C). Наиболее сильное воздействие на упрочнение тория имеет углерод; кислород и азот мало влияют на свойства тория.

Торий в чистом виде как конструкционный материал в промышленности не применяют. Для техники представляют интерес некоторые его сплавы.

Сплавы тория

Торий образует сплавы с большинством элементов. Наиболее широкое промышленное применение получили сплавы тория с магнием и вольфрамом. Рассмотрим структуру и свойства этих сплавов.

Сплавы тория с магнием Торий способствует значительному упрочнению магния при комнатной и повышенных температурах, а также улучшает его сопротивление ползучести при повышенных температурах.

При исследовании двойных сплавов системы Mg–Th выяснили, что для сплавов, не подвергнутых закалке, значительный рост твердости в литом и стабилизированном состояниях наблюдается до 4 % тория. Дальнейшее увеличение содержания тория до 6–10 % не приводит к существенному упрочнению сплавов.

Повышение содержания тория ведет к увеличению плотности сплава, делает более вредными условия работы вследствие естественной радиоактивности, присущей торию, а также приводит к увеличению расхода дорогостоящего и дефицитного тория. Поэтому на практике получили применение сплавы, содержащие 3-4 % (мас.) Th.

Диаграмма состояния Mg–Th имеет эвтектический характер (рис. 10.1).

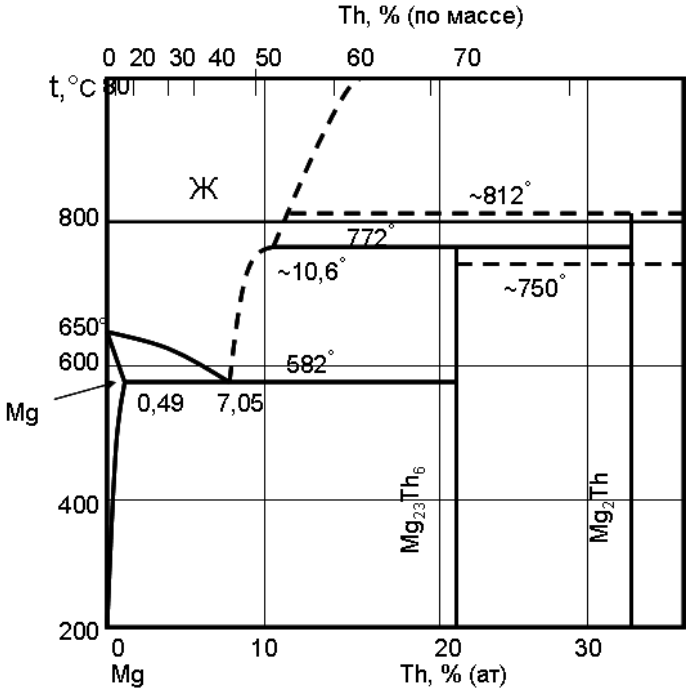


Рис. 10.1 Диаграмма состояния системы Mg–Th

Торий значительно растворяется в твердом магнии, причем растворимость его резко уменьшается с понижением температуры.

Двойные Mg–Th *сплавы* (с 3 % Th) можно значительно упрочнить путем дальнейшего легирования добавками Al, Mn, Zn, Ce, Nd и др.

Разработан ряд литейных и деформируемых сплавов магния с торием, легированных добавками марганца, цинка, циркония и неодима.

К группе *сплавов магния с торием и цирконием* относится стандартный литейный магниевый сплав ВМЛ1 (3 % Th; 0,8 % Zr; остальное Mg).

Учитывая, что основная масса циркония находится в твердом растворе, фазовое равновесие в сплавах данного типа можно описать, руководствуясь двойной диаграммой состояния Mg–Th (рис. 10.1).

В соответствии с составом сплава ВМЛ1 его структура состоит из зерен легированного α-твердого раствора, фазы $Mg_{23}Th_6$ и включений частиц циркония.

Механические свойства сплава: $\sigma_в$ = 190 МПа; δ = 6%.

Сплав рекомендуется для отливки деталей с повышенной герметичностью, работающих при температурах 300–350 °С.

Магнийториевые сплавы, *легированные цирконием и цинком*, являются весьма теплопрочными сплавами и могут работать до температур 300–350 °С, тогда как многие другие магниевые сплавы уже при температурах 200–250 °С практически полностью разупрочняются. Сплавы рекомендуют для отливки высоконагруженных деталей, работающих при температурах 300–350 °С.

Деформируемые магниевые сплавы достаточно широко применяют в различных областях техники.

Наряду с обычными легирующими добавками (Al, Zn, Mn, Ca) в этих сплавах в качестве упрочняющих добавок применяют также Th, Nd и др. Для повышения коррозионной стойкости и измельчения зерна, кроме указанных добавок, вводят цирконий.

Оптимальными свойствами обладают *сплавы магния с торием и марганцем* (МА13 и ВМД1), содержащие 2,5–3,5 % Th и 1-2 % Mn. Позднее сплавам данной группы в зависимости от содержания основных легирующих добавок были присвоены промышленные марки МА13 (1,7–2,5 % Th, 0,4–0,8 % Mn, остальное Mg) и ВМД1 (2,5–3,5 % Th, 1,2–2 % Mn, остальное – Mg). Сплавы МА13 и ВМД1 в соответствии с их составом принадлежат к трехфазной области α + $Mg_{23}Th_6$ + β(Mn) и отличаются по структуре только количеством упрочняющихся фаз $Mg_{23}Th_6$ и β(Mn). Сплавы применяют в основном в отожженном состоянии. Температура отжига 400 °С, время выдержки 1 ч. Механические свойства при комнатной температуре сплава ВДМ1: $\sigma_в$ = 280 МПа; δ = 23 %. МА13 имеет $\sigma_в$ = 235 МПа; δ = 18 %.

Сплавы рекомендуют для изготовления различных полуфабрикатов (листов, плит, прутков, поковок), используемых в высокопрочных конструкциях, работающих при высокой температуре.

Сплавы магния с торием, *марганцем и неодимом* (ИМЕТ40) являются наиболее жаропрочными легкими сплавами. По показателям кратковременной и длительной прочности при 350–400 °С сплав ИМЕТ40 (1,5 % Mn, 2,5–3 % Th, 1,5–2,5 % Nd, остальное Mg) превосходит все известные в России и за рубежом магниевые и алюминиевые сплавы. Этот сплав пригоден для кратковременной работы при температуре 450 °С.

При легировании сплавов Mg–Mn–Th неодимом, а также церием дополнительно увеличивается прочность при комнатной и повышенных температурах.

При легировании сплавов Mg–Th–Mn неодимом, кроме фаз $Mg_{23}Th_6$ и β(Mn), появляется новая высокопрочная и жаропрочная фаза Mg_5Nd, которая и способствует повышению прочности и жаропрочности сплава.

Сплав ИМЕТ40 применяют в отожженном и термически упрочненном состоянии. Отжиг производится при 350–400 °С в течение 2 ч, закалка – с 550 °С после выдержки 24 ч и отпуск – при 200 °С в течение 11 ч. Механические свойства сплава при комнатной температуре: $\sigma_в$ = 250 МПа; δ = 17 %.

Листы, прутки, поковки и штамповки из сплава ИМЕТ40 рекомендуют для длительной работы в конструкциях при температуре 350–400 °С и кратковременной – до температуры 450 °С.

Сплавы тория с тугоплавкими металлами

В промышленности широкое применение получили сплавы вольфрама с 1 % ThO_2 и 2 % ThO_2. Эти сплавы, относящиеся к системам металл – окисел (керметы), получают методами порошковой металлургии. Введение окиси тория повышает температуру собирательной рекристаллизации вольфрама и способствует сохранению мелкозернистой структуры металла при высокотемпературном нагреве. Образующиеся между зернами вольфрама прослойки из окиси тория являются барьером и тормозят развитие собирательной рекристаллизации.

Торированный вольфрам характеризуется также высокой жаропрочностью и повышенной эмиссионной способностью. Добавки окиси тория к вольфраму снижают работу выхода электронов (для чистого вольфрама работа выхода равна 4,55 эв, для торированного вольфрама 2,63 эв). Чем ниже работа выхода, тем больше электронная эмиссия. Максимальная эмиссия наблюдается тогда, когда окисью тория покрыто около 70 % активной поверхности зерен. Поэтому сплавы типа керметов применяют в качестве источника первичной электронной эмиссии.

Кроме двойных сплавов вольфрама с окисью тория, применяют ториевые сплавы с добавками до 5 % Re.

Торированный вольфрам используют для изготовления катодов рентгеновских ламп и электронных пушек плавильных печей. Значительное количество торированного вольфрама идет в виде проволоки для сварки, а также в качестве нерасходуемых электродов для дуговой плавки тугоплавких и других металлов. Двуокись тория стабилизирует горение дуги при сварке и плавке металлов.

10.2. Уран и его сплавы

Уран – серебристо-белый блестящий металл, по внешнему виду похожий на сталь. Он был открыт в 1789 г. немецким химиком Клапротом и назван в честь планеты Уран.

Структура и свойства урана

Природный уран состоит из ряда изотопов с массовыми числами: 234 (0,0056 %), 235 (0,718 %) и 236 (99,276 %). Изотопы уран-234 и уран-235 являются единственными встречающимися в природе делящимися изотопами, что предопределило широкое применение природного урана как основного ядерного горючего. При делении изотопа уран-234 выделяется огромное количество энергии. Сравнение этих количеств энергии с теплотворной способностью угля (5000 кал/г) показывает, что при полном сгорании 1 г урана выделяется тепло в количестве, эквивалентном сжиганию 4 т угля.

Наиболее распространенный изотоп уран-236 превращается при облучении нейтронами в делящийся плутоний (Pu^{239}). Основные свойства урана приведены в табл.10.2.

Таблица 10.2

Физические свойства урана

$t_{пл}$, °С	$t_{кип}$, °С	Тип кристаллической решетки	Плотность при 25 °С, г/см^3
1132	3813	α–U до 668 °С – ромбическая β–U 668 – 775 °С – тетрагональная γ–U от 775 °С – ОЦК	19,07

В земной коре содержится $4 \cdot 10^{-4}$ % урана. Механические свойства литого урана: $\sigma_в$ = 457 МПа; δ = 5 %.

Уран в компактном металлическом виде получают путем восстановления тетрафторида урана UF_4 магнием или кальцием в герметических сосудах (бомбах). В результате восстановления тяжелый металлический уран оседает и отделяется, образуя компактный металл (черновой слиток) относительно высокой степени чистоты (слиток содержит 0,01 % N; 0,015–0,075 % C; 0,015 % Fe; 0,0065 % Si; 0,0025 % Mn; 0,01 % Ni; 0,0025 % Mg; 0,0065 % Cr и 0,0001 % Ag).

Описанным выше способом можно получить достаточно большие черновые слитки, не требующие переплавки перед дальнейшей обработкой. Однако в ряде случаев (например, для получения сплавов) производится повторная переплавка чернового металла на слитки для обработки давлением.

Плавку в основном проводят в индукционных печах с применением тиглей из окиси тория или окиси бериллия. Горячую ковку слитков проводят при температуре 600 ^{o}C. Для получения листовых материалов применяют горячую прокатку при температуре 600 ^{o}C и последующую тепловую прокатку при 300 ^{o}C. Заготовки перед горячей прокаткой нагревают в соляных ваннах (смесь карбонатов калия и лития), перед тепловой прокаткой – в масляных ваннах. Прессование (выдавливание) урана проводят при температуре 800–850 ^{o}C с применением технологического защитного медного покрытия, которое после обработки удаляют травлением. Это покрытие одновременно служит смазкой и предохраняет от налипания урана на матрице.

Уран значительно разупрочняется с повышением температуры. Резкое различие в свойствах урана при 666 и 776 ^{o}C зависит от его модификации, в которой он находится при температуре испытания.

Чистый уран используют в виде стержней в ядерных реакторах. В качестве конструкционногой материала чистый уран не применяют. Для целей ядерной техники применяют ряд сплавов урана.

Сплавы урана

Ниобий совместим с ураном и хорошо противостоит воздействию облучения. Под действием медленных и быстрых нейтронов он со временем заметно упрочняется, сохраняя при этом удовлетворительную пластичность. Так, например, до облучения ниобий имел следующие механические свойства: $\sigma_в$ = 480 МПа; δ = 21 %; ψ = 27 %, после облучения $\sigma_в$ = 563 МПа; δ = 8 %; ψ = 48 %. Хорошей совместимостью с ураном и низким поглощением тепловых нейтронов обладает также и цирконий.

Благодаря этим свойствам, ниобий и цирконий в сплавах с ураном применяют для оболочек и топливных стержней в ядерной энергетике. Ниобий используют также в качестве присадки к урану для повышения его коррозионной стойкости в перегретом паре, В ядерной технике получили применение сплавы урана с 10–20 % Nb. Согласно диаграмме состояния U–Nb (рис. 10.2), при температурах выше 975 ^{o}C в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов. Ниже этой температуры происходит распад γ-твердого раствора на два твердых раствора.

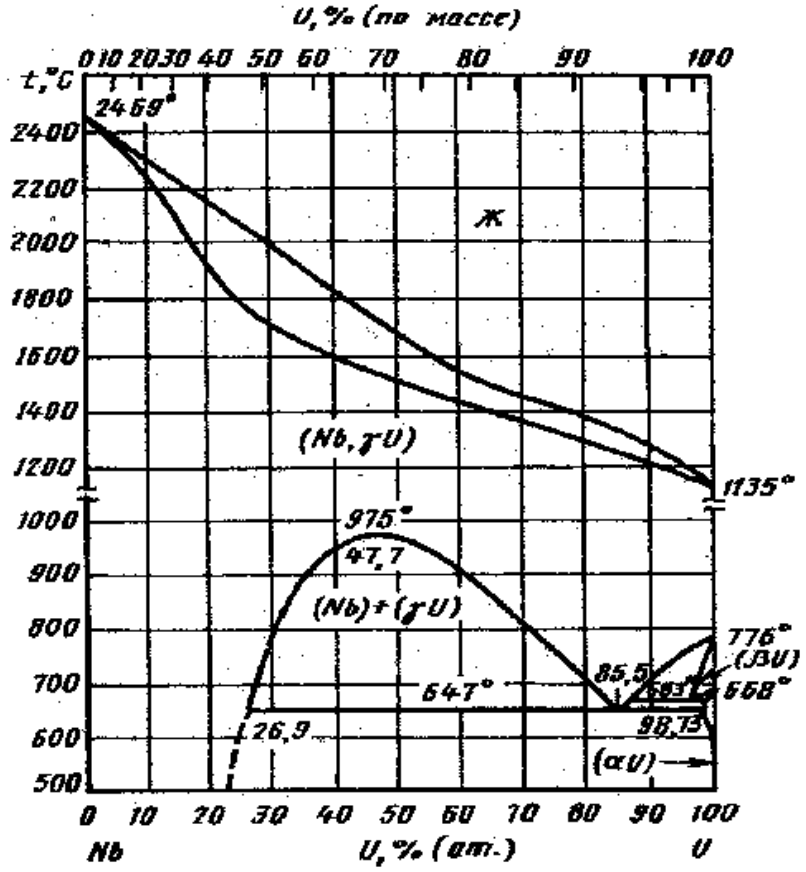


Рис. 10.2. Диаграмма состояния системы Nb–U

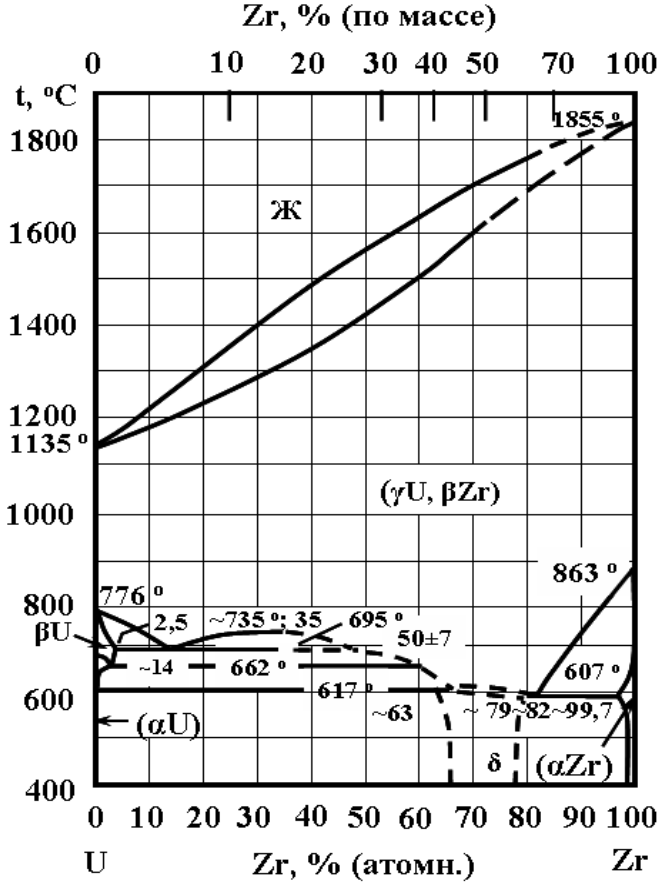


Рис. 10.3. Диаграмма состояния системы U–Zr

Основа сплава – α-твердый раствор на основе урана, легированный ниобием – обладает более высокой коррозионной стойкостью, чем чистый уран, что приводит к общему повышению стойкости урана в рабочих условиях ядерного реактора.

Значительный интерес представляют также сплавы урана с цирконием. Добавки циркония в уране так же, как ниобий, повышают прочность урановых стержней и их коррозионную стойкость. Практическое применение получили сплавы с содержанием до 10–15 % Zr. Согласно диаграмме состояния U–Zr (рис. 10.3), эти сплавы так же, как и сплавы с ниобием, принадлежат двухфазной области. Структура их состоит из смеси твердых растворов на основе урана и циркония.

Легирование урана цирконием приводит к его упрочнению и повышению коррозионной стойкости. В качестве топливных пластин и стержней используют также тройные сплавы урана с ниобием и цирконием.

10.3. Плутоний и его сплавы

Плутоний является первым искусственным элементом, полученным человеком, он был открыт в 1940–1941 гг. американскими учеными Сиборгом, Макмилланом, Кеннеди и Валем, получившими изотоп 238Pu в результате облучения урана ядрами тяжелого изотопа водорода – дейтронами. Назван в честь планеты Плутон.

Структура и свойства плутония

Плутоний обладает комплексом уникальных физических и ядерных свойств (высокое электрическое сопротивление, необычно высокий коэффициент линейного расширения и др.), которых не имеют другие металлы.

Температура плавления плутония составляет (639,5 ±2) ^{o}C. Температура кипения: (3235 ±19) ^{o}C.

Характерной особенностью плутония, как и других радиоактивных металлов, является наличие большого числа полиморфных превращений, происходящих с повышением температуры. Кристаллические структуры различных модификаций, температурых полиморфных превращений и плотность плутония приведены в табл. 10.3, из которой видно, что с повышением температуры происходит перестройка структуры металла из более сложных форм с большим числом атомов в элементарной ячейке (до 30

и более) в более простые кристаллические решетки с 2–4 атомами в элементарной ячейке.

Таблица 10.3

Кристаллическая структура различных модификаций, температуры полиморфных превращений и плотность плутония

Модификация	Плотность, г/см^3	Решетка	Температура полиморфных превращений, ^{o}C
α	19,86	Моноклинная	121
β	17,91	Моноклинная ОЦ	208
γ	17,14	Ромбическая гранецентрированная	310
δ	15,92	ГЦК	450
δ'	16,0	ТОЦ	470
ε	16,51	ОЦК	–

Наличием большого количества полиморфных превращений у плутония объясняется сложный характер фазового равновесия в сплавах с различными металлами.

Металлический компактный плутоний получают восстановлением тетрафторида (PuF_4) кальцием в герметизированном реакторе (бомбе), нагреваемом в индукционных или тигельных электропечах. Реакция восстановления достаточно интенсивно проходит при температуре 600 °С. Полученный плутоний имеет чистоту 99,87 % (мас.). Обычно металл содержит следующие примеси: 0,05 % Fe, 0,04 % C, 0,02 % Cr, 0,02 % Ni, 0,01 % Sb и 0,01 % Si.

Механические свойства литого плутония: $\sigma_в$ = 310–380 МПа; δ = 0,5–1,0 %. Микротвердость α-Pu составляет 2950 МПа; β-Pu – 1000 МПа; γ-Pu – 1100 МПа.

Путем переплавки плутония в вакуумных печах можно получать слитки чистого металла или его сплавов. Микроструктура литого плутония имеет полиэдрическое строение, свойственное чистым металлам. Однако в зависимости от полиморфного состояния структура может иметь различное строение.

Плутоний как радиоактивный элемент применяют в основном в военной технике для производства термоядерного оружия. Распад (деление) некоторых из его изотопов сопровождается выделением огромного количества энергии, которая используется при атомных взрывах. Однако плутоний имеет также большое значение для мирных целей в качестве горючего в энергетических ядерных реакторах.

При облучении нейтронами наиболее распространенного изотопа уран-238 получается делящийся плутоний Pu^{239}, применение которого как побочного продукта сжигания урана в ядерных реакторах может увеличить мировые запасы ядерной энергии более чем в 100 раз. Однако высокая стоимость исходного сырья, низкое содержание извлекаемого металла и сложность процесса отделения плутония от сопровождающего его урана и продуктов деления делают плутоний весьма дорогим и пока мало доступным материалом для его использования в ядерной технике.

Сплавы плутония

Сплавы плутония с алюминием обычно содержат 2–20 % (мас.) [0,2–2,8 % (ат.)] Pu. Их используют в тепловых реакторах как очень разбавленное твердое горючее. Диаграмма состояния Al–Pu дана на рис. 10.4.

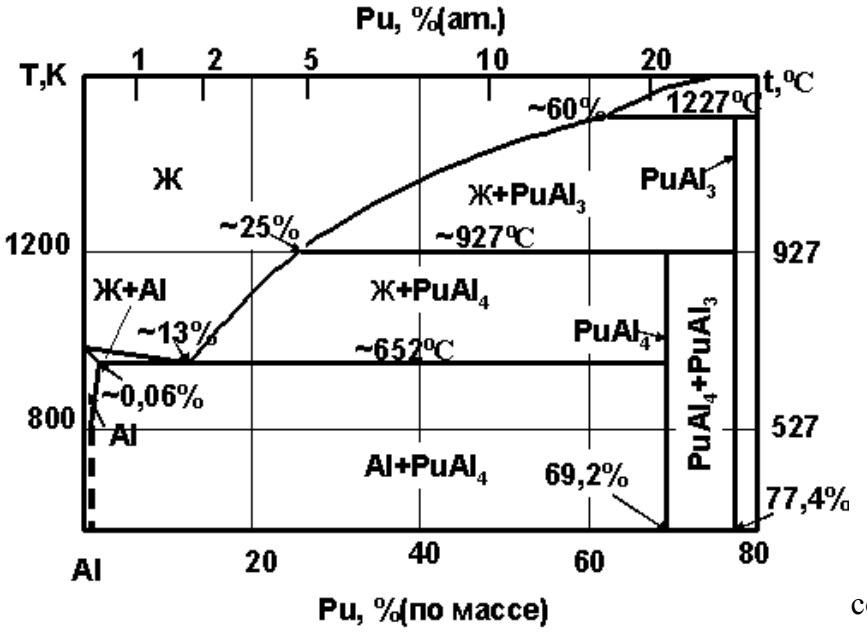


Рис. 10.4. Диаграмма состояния системы Al–Pu

Растворимость плутония в твердом состоянии составляет порядка 0,06 % при температуре эвтектики (~ 652 °C), уменьшаясь приблизительно до 0,02–0,03 % при 427 °C. Эвтектическое превращение Ж → (A1 + $PuA1_4$) происходит при 650–653 °C. Эвтектическая точка отвечает ≈ 13 % (мас.) Pu. Соединение $PuA1_4$ (69,2 % Pu) имеет орторомбическую решетку и образуется при ~ 927 °C по перитектической реакции. Для соединения $PuA1_3$ (77,4 % Pu) характерно несколько аллотропических модификаций.

В литом состоянии сплав алюминия с 12 % Pu имеет микротвердость HV = 500 МПа, временное сопротивление $\sigma_в$ = 160 МПа, условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ = 40 МПа. Литой сплав А1–40 % Pu имеет HV = 750 МПа. В отожженном состоянии приведенные механические свойства сплава А1–12 % Pu ниже, чем после литья.

Легирование плутонием повышает стойкость к коррозии в перегретой воде: коррозионная стойкость сплава с 20 % Pu во много раз выше, чем сплава с 5 % Pu.

Самое важное свойство данных сплавов при использовании в качестве топлива в атомных реакторах – их низкая степень распухания при выгорании вследствие абсорбции расщепленного газа вакансиями, содержащимися в решетке соединения $PuA1_4$.

Сплавы плутония с торием содержат 5–50 % (ат.) плутония. Их используют в реакторах как умеренно концентрированное твердое горючее. При введении плутония в указанных концентрациях образуется α-твердый раствор на основе тория (рис.10.5).

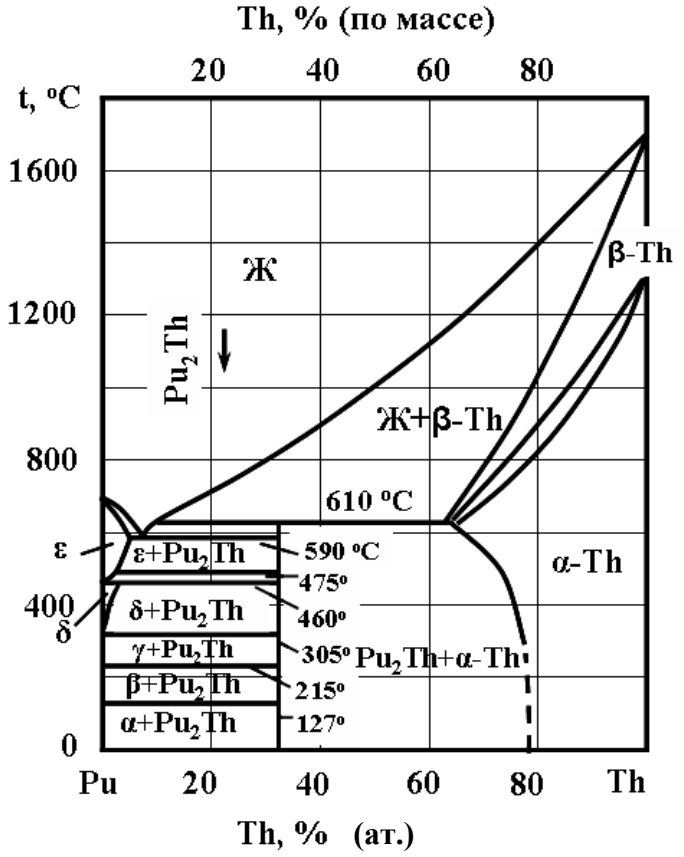


Рис. 10.5. Диаграмма состояния системы Pu–Th

Сплавы, содержащие 15 % (мас.) плутония, имеют высокую стойкость против радиационного повреждения и являются надежным материалом в атомной технике.

Сложнолегированные сплавы плутония с ураном представляют большой интерес в качестве основы горючих материалов, так как при введении в плутониевый реактор урана-238 можно осуществить «воспроизводство» нового плутония-239, что позволит продлить срок работы реактора. Наибольший практический интерес имеют сплавы, содержащие 20–40 % (ат.) плутония. Согласно диаграммы состояния Pu–U (рис. 10.6) эти сплавы состоят из β-фазы. Есть данные о сложнолегированном сплаве Pu–U: 69,2 % U, 20 % Pu, 4,3 % Ru, 2,8 % Mo, 2,5 % Pd, 0,7 % Re, 0,5 % Zr. Этот сплав имеет хорошую стойкость против облучения.

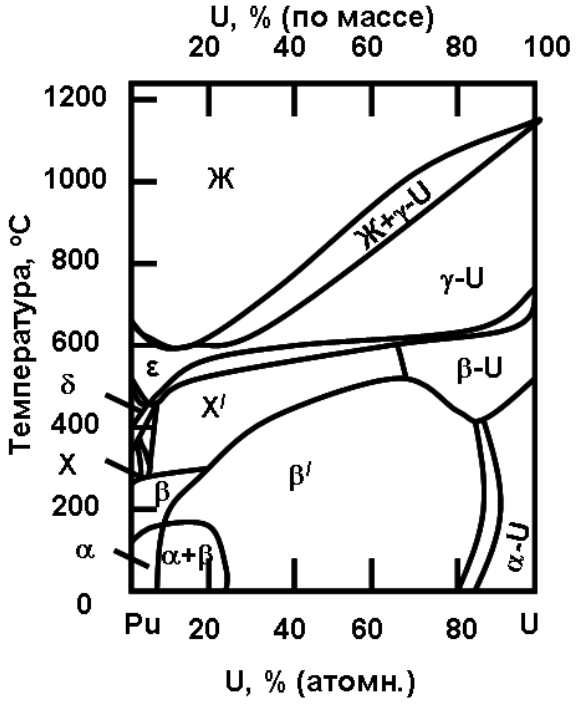


Рис. 10.6. Диаграмма состояния системы Pu–U

Торированные катоды используют в электронных лампах, а оксидиоториевые – в магнетронах и мощных генераторных лампах. Добавка 0,8-1 % ThO_2 к вольфраму стабилизирует структуру нитей ламп накаливания. Оксид тория ThO_2 используют как огнеупорный материал для изготовления тиглей, а также как элемент сопротивления в высокотемпературных печах. Торий и его соединения широко применяют в составе катализаторов окисления в органическом синтезе, для легирования магниевых сплавов, а также как присадочный материал при сварке молибдена с целью повышения пластичности шва. Основное применение тория – ядерное горючее.

Металлический *уран* используют главным образом в ядерных реакторах, производящих плутоний и электроэнергию. Уран можно приме-

нять в качестве геттера в вакуумных трубках, электродного материала в высоко- и низковольтных выпрямителях, источниках ультрафиолетового излучения в электрических дугах, ^{233}U является источником энергии в ядерном оружии.

Плутоний ^{239}Pu используют в атомных реакторах. Энергия, освобождающаяся при расщеплении одного грамма ^{239}Pu, эквивалентна теплоте, выделяющейся при сгорании 4000 кг угля, т.е. ^{239}Pu – эффективный источник атомной энергии. Изотоп ^{238}Pu используют для изготовления атомных электрических батареек, срок службы которых достигает 5 и более лет. Такие батарейки применяют, например, в генераторах тока, стимулирующих работу сердца [5, 18, 23, 24, 27].

Контрольные вопросы и задания

1. Каковы структура и свойства тория?
2. Охарактеризуйте состав, структуру, свойства, обработку, применение сплавов тория.
3. Каковы структура и свойства урана?
4. Каково влияние ниобия и циркония на свойства урана?
5. Назовите области применения урана.
6. Каковы структура и свойства плутония?
7. Охарактеризуйте структуру, свойства, применение сплавов плутония.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Трудно представить существование современного общества без металлов и сплавов. Медь и малолегированные сплавы с высокой электропроводностью используют в электротехнике, давно применяют бронзы и латуни. Медно-никелевые сплавы, имеющие высокую коррозионную стойкость, используют в промышленности и в быту.

Применение магниевых сплавов позволяет снизить массу деталей машин в самолетах, вертолетах, автомобилях и в других областях техники. Титан предназначался прежде всего для авиакосмической техники. В настоящее время его применяют в судостроении, в химическом, транспортном, пищевом машиностроении, строительстве, медицине и других областях.

Новые области применения тугоплавких металлов связаны с авиацией, ракетной техникой, с ядерной энергетикой. Редкий и дорогой металл бериллий применяют в авиации и ракетной технике, в конструкции подводных лодок и торпед. Никелевые сплавы используют прежде всего как жаростойкие и жаропрочные материалы. Благородные металлы – это валюта и ювелирные изделия, их применяют также для изготовления точных измерительных и регулирующих приборов. Радиоактивные металлы – ядерное горючее. Добавка тория к магнию способствует получению жаропрочных магниевых сплавов.

Большая часть данного пособия посвящена алюминию и его сплавам. И это не случайно, так как алюминий – важный материал в авиации и ракетостроении. В последнее время алюминиевые сплавы находят все большее применение в судостроении, строительстве, пищевой промышленности (фольга, лента). Изготавливают литые и штампованные диски колес для легковых и грузовых автомобилей, а также для мотоциклов. Получают прессованные профили (ложемент багажника, топливная рампа, подушка опоры двигателя, бампер). Разработаны предложения по использованию в автомобилестроении пеноалюминия для звукопоглощающих элементов и конструкций, поглощающих энергию удара. В 2005 г. в России был получен новый сплав 1935В на основе системы Al–Mg–Si для изготовления железнодорожных вагонов.

Даже краткий обзор применения цветных металлов и сплавов позволяет судить о их роли в жизни современного человека. Автор надеется, что знания структуры и свойств цветных сплавов, а также способов воздействия на них, рассматриваемых в предлагаемом пособии, помогут будущим специалистам-металловедам в их профессиональной деятельности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Колачев, Б. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов [Текст]: учеб. для вузов / Б. А. Колачев, В. И. Елагин, В. А. Ливанов. – 4-е изд. – М.: МИСиС, 2005. – 432 с.

2. Колачев, Б. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов [Текст]: учеб. для вузов / Б. А. Колачев, В. И. Елагин, В. А. Ливанов. – 3-е изд. – М.: МИСиС, 2001. – 416 с.

3. Колачев, Б. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов [Текст]: учеб. для вузов / Б. А. Колачев, В. А. Ливанов, В. И. Елагин. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1981. – 416 с.

4. Колачев, Б. А. Технология термической обработки цветных металлов и сплавов [Текст]: учеб. пособие для вузов / Б. А. Колачев, Р. М. Габидуллин, Ю. В. Пигузов. – М.: Металлургия, 1980. – 280 с.

5. Свойства элементов [Текст]: справ.: в ч. Ч. 1. Физические свойства / под ред. Г. В. Самсонова. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.

6. Осинцев, О. Е. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки [Текст]: справ. / О. Е. Осинцев, В. Н. Федоров. – М.: Машиностроение, 2004. – 336 с.

7. Смирягин, А. П. Промышленные цветные металлы и сплавы [Текст]: справ. / А. П. Смирягин, Н. А. Смирягина, А. В. Белова. – 3-е изд. – М.: Металлургия, 1974. – 488 с.

8. Справочник по конструкционным материалам [Текст]: справ. / Б. Н. Арзамасов, Т. В. Соловьева, С. А. Герасимов [и др.]; под ред. Б. Н. Арзамасова, Т. В. Соловьевой. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. – 640 с.

9. Мальцев, М. В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов [Текст] / М. В. Мальцев. – М.: Металлургия, 1970. – 368 с.

10. Захаров, А. М. Промышленные сплавы цветных металлов [Текст] / А. М. Захаров. – М.: Металлургия, 1980. – 256 с.

11. Материаловедение [Текст]: учеб. для втузов / Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов [и др.]; под общ. ред. Б. Н. Арзамасова. – 2-е изд. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.

12. Лахтин, Ю. М. Металловедение и термическая обработка металлов [Текст]: учеб. для вузов / Ю. М. Лахтин. – 3-е изд. – М.: Металлургия, 1983. – 360 с.

13. Новиков, И. И Металловедение, термообработка и рентгенография [Текст]: учеб. для вузов / И. И. Новиков, Г. Б. Строганов, А. И. Новиков. – М.: МИСиС, 1994. – 480 с.

14. Ржевская, С. В. Материаловедение [Текст]: учеб. для вузов / С. В. Ржевская. – 4-е изд. – М.: Логос, 2004. – 424 с.

15. Новиков, И. И. Теория термической обработки металлов [Текст]: учеб. для вузов / И. И. Новиков. – 4-е изд. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.

16. Промышленные алюминиевые сплавы [Текст]: справ. / С. Г. Алиева, М. Б. Альтман, С. М. Амбарцумян [и др.]; отв. ред. Ф. И. Квасов, И. Н. Фридляндер. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1984. – 528 с.

17. Белов, Н. А. Металловедение цветных металлов. Алюминиевые, магниевые и титановые сплавы [Текст]: учеб. пособие для вузов / Н. А. Белов, А. А. Аксенов. – М.: МИСиС, 2005. – 149 с.

18. Мондольфл, Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов [Текст]: монография; пер. с англ. / Л. Ф. Мондольфо. – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.

19. Полькин, И. С. Упрочняющая термическая обработка титановых сплавов [Текст] / И. С. Полькин; под ред. И. И. Новикова. – М.: Металлургия, 1984. – 96 с.

20. Вульф, Б. К. Термическая обработка титановых сплавов [Текст] / Б. К. Вульф. – М.: Металлургия, 1969. – 376 с.

21. Влияние термоводородной обработки на структуру и свойства отливок из титановых сплавов [Текст] / А. А. Ильин, С. В. Скворцова, А. М. Мамонов [и др.] // МиТОМ. – 2002. – № 5. – С. 10–13.

22. Мальцев, М. В. Термическая обработка тугоплавких, редких металлов и их сплавов [Текст] / М. В. Мальцев. – М.: Металлургия, 1974. – 344 с.

23. Диаграммы состояния двойных металлических систем [Текст]: справ.: в 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – Т. 3. – Кн. 1. – 872 с.

24. Мальцев, М. В. Металлография тугоплавких, редких и радиоактивных металлов и сплавов [Текст]: учеб. пособие для студ. металлург. спец. / М. В. Мальцев. – М.: Металлургия, 1971. – 488 с.

25. Физическое металловедение [Текст]: учеб. для вузов / С. В. Грачев, В. Р. Бараз, А. А. Богатов, В. П. Швейкин. – Екатеринбург: Изд-во Урал. гос. техн. ун-та, 2001. – 534 с.

26. Материаловедение. Металловедение палладия и его сплавов [Текст]: учеб. пособие / В. С. Биронт. Н. Н. Довженко, С. Н. Мамонов, И. В. Тихов [и др.]; ГУЦМиЗ. – Красноярск, 2007. – 152 с.

27. Емельянов, В. Е. Металлургия ядерного горючего. Свойства и основы технологии урана, плутония и тория [Текст]: учеб. для вузов / В. Е. Емельянов, А. И. Евстюхин. – 2-е изд. – М.: Атомиздат, 1968. – 484 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……. 3

1. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЦВЕТНЫХ СПЛАВОВ…….. 6
1.1. Способы нагрева и охлаждения……... 7
1.2. Термические напряжения……. 8
1.3. Взаимодействие металлов с газами…… 11
1.4. Способы защиты от газонасыщения……... 14
Контрольные вопросы и задания…… 15

2. МЕДЬ И ЕЕ СПЛАВЫ…… 16
2.1. Принципы выбора режимов отжига меди и ее сплавов……... 17
2.2. Принципы выбора режимов закалки и старения дисперсионно-твердеющих сплавов…… 21
2.3. Взаимодействие меди и ее сплавов с газами. Применение защитных атмосфер…….. 26
2.4. Травление полуфабрикатов из меди и ее сплавов после термической обработки. Виды брака…….. 31
2.5. Свойства меди. Легирующие элементы и примеси в меди…….. 32
2.6. Латуни……... 39
2.7. Бронзы…….. 46
2.8. Медно-никелевые сплавы…… 61
2.9. Специальные медные сплавы……. 63
2.10. Области применения меди и ее сплавов…….. 67
Контрольные вопросы и задания……... 69

3. АЛЮМИНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ…….. 71
3.1. Отжиг……. 71
3.2. Закалка……... 80
3.3. Старение. Возврат после старения……. 83
3.4. Термомеханическая обработка……... 90
3.5. Технология термической обработки полуфабрикатов из алюминиевых сплавов…… 100
3.6. Защитные атмосферы. Брак при термической обработке. Методы контроля …… 116
3.7. Свойства алюминия……. 119
3.8. Алюминиевые сплавы…….. 121
Контрольные вопросы и задания……... 162

4. МАГНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ…….. 164
4.1. Принципы выбора режимов термической обработки магниевых сплавов… 164
4.2. Технология термической обработки литейных и деформируемых магниевых сплавов…….. 168
4.3. Свойства магния и его взаимодействие с легирующими элементами и примесями……. 170
4.4. Магниевые сплавы……... 174
Контрольные вопросы и задания……... 181

5. ТИТАН И ЕГО СПЛАВЫ…….. 182
5.1. Принципы выбора режимов отжига……... 182
5.2. Принципы выбора режимов закалки и старения……... 184
5.3. Водородная хрупкость титана и его сплавов. Защита от газонасыщения……... 189
5.4. Термомеханическая обработка……... 191
5.5. Химико-термическая обработка…… 192
5.6. Дефекты термически обработанных изделий и полуфабрикатов……... 196
5.7. Физические и механические свойства титана……... 197
5.8. Взаимодействие титана с легирующими элементами и примесями……... 199
5.9. Фазовые превращения в титане и его сплавах…….. 202
5.10. Титановые сплавы…….. 204
Контрольные вопросы и задания……... 213

6. ТУГОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СПЛАВЫ……... 214
6.1. Взаимодействие тугоплавких металлов с газами. Защита от газонасыщения…….. 214
6.2. Термическая обработка тугоплавких металлов и их сплавов…… 217
6.3. Свойства тугоплавких металлов…… 222
6.4. Взаимодействие тугоплавких металлов с легирующими элементами и примесями…… 224
6.5. Принципы легирования тугоплавких металлов…… 227
6.6. Вольфрам и его сплавы…… 230
6.7. Молибден и его сплавы……... 232
6.8. Ниобий и его сплавы…… 234
6.9. Тантал и его сплавы…… 236
Контрольные вопросы и задания……... 240

7. БЕРИЛЛИЙ И ЕГО СПЛАВЫ……... 241
7.1. Свойства бериллия…….. 242
7.2. Сплавы на основе бериллия…… 247
7.3. Применение бериллия…… 249
Контрольные вопросы и задания…….. 251

8. НИКЕЛЬ И ЕГО СПЛАВЫ…… 251
8.1. Свойства никеля…….. 251
8.2. Взаимодействие никеля с легирующими элементами и примесями…… 253
8.3. Никелевые сплавы…….. 255
Контрольные вопросы и задания…….. 278

9. БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СПЛАВЫ……... 279
9.1. Свойства благородных металлов……... 279
9.2. Сплавы на основе благородных металлов…… 283
Контрольные вопросы и задания…….. 293

10. РАДИОАКТИВНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СПЛАВЫ……... 293
10.1. Торий и его сплавы……... 294
10.2. Уран и его сплавы…… 299
10.3. Плутоний и его сплавы…… 302
Контрольные вопросы и задания…….. 307

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК……..... 308

Учебное издание

Галина Александровна Меркулова

Учебное пособие

Редактор И. Н. Байкина
Компьютерная верстка И. В. Манченкова

Подп. в печать
Формат 60×84/16
Бумага тип. № ... . печать.
Усл. печ. л.
Уч.-изд. л.
Тираж экз.
Заказ

Сибирский федеральный университет;
660074, Красноярск, …….

ВВЕДЕНИЕ 3
1. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЦВЕТНЫХ СПЛАВОВ 6
1.1. Способы нагрева и охлаждения 7
1.2. Термические напряжения 8
1.3. Взаимодействие металлов с газами 11
1.4. Способы защиты от газонасыщения 14
Контрольные вопросы и задания 15

2. МЕДЬ И ЕЕ СПЛАВЫ 16
2.1. Принципы выбора режимов отжига меди и ее сплавов 17
2.2 Принципы выбора режимов закалки и старения дисперсионно твердеющих сплавов 21
2.3. Взаимодействие меди и ее сплавов с газами. Применение защитных атмосфер 26
2.4. Травление полуфабрикатов из меди и ее сплавов после термической обработки. Виды брака 31
2.5. Свойства меди. Легирующие элементы и примеси меди 32
Взаимодействие меди с легирующими элементами и примесями 33
Влияние примесей на структуру и свойства меди 34
Техническая медь 37
2.6. Латуни 39
Двойные латуни 39
Специальные (легированные) латуни 41
Деформируемые специальные латуни 43
Литейные специальные латуни 44
2.7. Бронзы 46
Оловянные бронзы 46
Алюминиевые бронзы 50
Бериллиевые бронзы 54
Кремнистые бронзы 57
Марганцевые бронзы 58
Свинцовые бронзы 59

2.8. Медно-никелевые сплавы 61
2.9. Специальные медные сплавы 63
2.10. Области применения меди и ее сплавов 67
Контрольные вопросы и задания 69

3. АЛЮМИНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ 71
3.1. Отжиг 71
3.2. Закалка 80
3.3. Старение. Возврат после старения 83
3.4. Термическая обработка 90
Высокотемпературная термомеханическая обработка 91
Низкотемпературная термомеханическая обработка 97
Межоперационная термомеханическая обработка 98
3.5. Технология термической обработки полуфабрикатов из алюминиевых сплавов 100
Технология отжига листов термически не упрочняемых алюминиевых сплавов 101
Технология термической обработки листов термически упрочняемых алюминиевых сплавов 105
Технология термической обработки прессованных изделий 110
Технология термической обработки труб 112
Технология термической обработки поковок и штамповок 115
3.6. Защитные атмосферы. Брак при термической обработке. Методы контроля 116
3.7. Свойства алюминия 119
3.8. Алюминиевые сплавы 121
Деформируемые сплавы 121
Автоматные сплавы 146
Литейные алюминиевые сплавы 146
Специальные алюминиевые сплавы 154
Контрольные вопросы и задания 162

4 МАГНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ 164
4.1 Принципы выбора режимов термической обработки магниевых сплавов 164
4.2. Технология термической обработки литейных и деформируемых магниевых сплавов 168
4.3. Свойства магния и его взаимодействие магния с легирующими элементами и примесями 170
4.4. Магниевые сплавы 174

Деформируемые магниевые сплавы 176
Литейные магниевые сплавы 178
Контрольные вопросы и задания 181

5. ТИТАН И ЕГО СПЛАВЫ 182
5.1. Принципы выбора режимов отжига 182
5.2. Принципы выбора режимов закалки и старения 184
Закалка 184
Старение 187
5.3. Водородная хрупкость титана и его сплавов 189
5.4. Термомеханическая обработка 191
5.5. Химико-термическая обработка 192
5.6. Дефекты термически обработанных изделий и полуфабрикатов 196
5.7. Физические и механические свойства титана 197
5.18. Взаимодействие титана с легирующими элементами и примесями 199
5.9. Фазовые превращения в титане и его сплавах 202
5.10. Титановые сплавы 204
Деформируемые титановые сплавы 206
Литейные титановые сплавы 211
Контрольные вопросы и задания 213

6. ТУГОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СПЛАВЫ 214
6.1. Взаимодействие тугоплавких металлов с газами. Защита от газонасыщения 214
6.2. Термическая обработка тугоплавких металлов и их сплавов 217
Отжиг 217
Закалка и старение 219
Технология термической обработки деформируемых полуфабрикатов 221
6.3. Свойства тугоплавких металлов 222
6.4. Взаимодействие тугоплавких металлов с легирующими элементами и примесями 224
6.5. Принципы легирования тугоплавких металлов 227
6.6. Вольфрам и его сплавы 230
6.7. Молибден и его сплавы 232
6.8. Ниобий и его сплавы 234
6.9. Тантал и его сплавы 236
Контрольные вопросы и задания 240

7 БЕРИЛЛИЙ И ЕГО СПЛАВЫ 241
7.1. Свойства бериллия 242
Физико-химические свойства бериллия 242
Механические свойства бериллия 243
7.2. Сплавы на основе бериллия 247
7.3. Применение бериллия 249
Контрольные вопросы и задания

8 НИКЕЛЬ И ЕГО СПЛАВЫ 251
8.1. Свойства никеля 251
8.2. Взаимодействие никеля с легирующими элементами и примесями 253
8.3. Никелевые сплавы 255
Жаростойкие никелевые сплавы 258
Жаропрочные никелевые сплавы 259
Конструкционные сплавы 273
Электротехнические сплавы на основе никеля 274
Сплавы с особыми физическими и химическими свойствами 275
Контрольные вопросы и задания 278

9 БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СПЛАВЫ 279
9.1. Свойства благородных металлов 279
9.2. Сплавы на основе благородных металлов 283
Сплавы на основе золота 284
Сплавы на основе серебра 288
Сплавы на основе платины 289
Ювелирные сплавы на основе палладия 292
Контрольные вопросы и задания 293
10 РАДИОАКТИВНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СПЛАВЫ 293
10.1. Торий и его сплавы 294
Структура и свойства тория 294
Сплавы тория 295
10.2. Уран и его сплавы 299
Структура и свойства урана 299
Сплавы урана 300
10.3. Плутоний и его сплавы 302
Структура и свойства плутония 302
Сплавы плутония 304

Контрольные вопросы и задания 307
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК 308