Филиал «Протвино» государственного университета «Дубна»
Евсиков Александр Александрович
я подтверждаю этот документ своей удостоверяющей подписью
2024-10-16 14:18:47

Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московской области
«Университет «Дубна»
Филиал «Протвино»
Кафедра «Автоматизация технологических процессов и производств»

А.М. Сасов

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

ЭЛЕКТРОННОЕ МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

Рекомендовано
кафедрой автоматизации технологических процессов и производств
филиала «Протвино» государственного университета «Дубна»
в качестве методического пособия для студентов,
обучающихся по направлению
«Автоматизация технологических процессов и производств»

Протвино
2016

УДК 621.7
ББК 30.03
С 20

Рецензент:
главный инженер Специального конструкторского бюро
института космических исследований РАН
А.Н. Наумов

Сасов, А.М.

С 20 Лабораторные работы по дисциплине «Материаловедение» : электронноеметодическое пособие / А.М. Сасов. — Протвино, 2016 —105, [1] с.

В методическом пособии изложен теоретический материал, необходимый для выполнения лабораторных работ по дисциплине «Материаловедение», а также приводится методика выполнения лабораторных работ.

Методическое пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению «Автоматизация технологических процессов и производств».

ББК 30.03

© Государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования Московской области
«Университет «Дубна», филиал «Протвино», 2016
© Сасов А.М., 2016

Электронное учебное издание

Сасов Анатолий Михайлович

Лабораторные работы по дисциплине «Материаловедение»

ЭЛЕКТРОННОЕ МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

Филиал «Протвино»
государственного университета «Дубна
142281 г. Протвино Московской обл.,
Северный проезд, д. 9

Оглавление

Введение 5
Основные термины и определения 7
Лабораторная работа № 1. Кристаллизация металлов 11
1.1 Цель работы 11
1.2 Задание 11
1.3 Оборудование 12
1.4 Инструменты и раздаточные материалы 15
1.5 Теоретические сведения 15
1.5.1 Электронное строение атомов металлов 15
1.5.2 Кристаллическое строение металлов 18
1.5.3 Основы энергетики физико-химических процессов 23
1.6 Методика эксперимента 27
1.7 Получение экспериментальных данных 29
1.8 Последовательность выполнения работ 30
1.9 Содержание отчета о выполненной работе 32
1.10 Вопросы для самопроверки 33
1.11 Библиографический список 33
Лабораторная работа № 2. Диаграммы состояния двойных сплавов металлов 35
2.1 Цель работы 35
2.2 Задание 35
2.3 Оборудование 35
2.4 Инструменты и раздаточные материалы 35
2.5 Теоретические сведения 36
2.5.1 Фазовый состав сплавов на основе металлов 36
2.5.2Правило фаз в диаграммах состояния двойных сплавов металлов 37
2.5.3Диаграммы сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии 39
2.5.4Диаграммы состояния сплавов, образующих механическую смесь компонентов 43
2.5.5Диаграммы состояния сплавов, образующих ограниченные твердые растворы 46
2.5.6 Дифференциальный термический анализ 52
2.5.7 Принцип работы установки ДТА 54
2.6 Последовательность выполнения работ 58
2.7 Содержание отчета о выполненной работе 59
2.8 Вопросы для самопроверки 60
2.9 Библиографический список 60

Лабораторная работа № 3. Кристаллическая структура металлов и сплавов 61
3.1 Цель работы 61
3.2 Задание 61
3.3 Оборудование 62
3.4 Инструменты 63
3.5 Раздаточные материалы 64
3.6 Теоретические сведения 64
3.6.1 Физика формирования структуры металлов 64
3.6.2 Образование дефектов при кристаллизации 66
3.6.3 Методика эксперимента 68
3.7 Последовательность выполнения работ 72
3.8 Содержание отчета о выполненной работе 74
3.9 Вопросы для самопроверки 74
3.10 Библиографический список 75
Лабораторная работа № 4. Металлографический анализ металлов и сплавов 75
4.1 Цель работы 75
4.2 Задание 76
4.3 Оборудование и инструменты 76
4.4 Раздаточные материалы 76
4.5 Теоретические сведения 76
4.5.1 Металлографическая микроскопия 77
4.5.2 Измерение микротвердости материалов 80
4.5.3 Выявление микроструктуры сплавов методом травления 84
4.5.4 Методы количественной металлографии 86
4.5.5 Технология приготовления микрошлифов 91
4.6 Последовательность выполнения работ при количественной металлографии 95
4.7 Содержание отчета о выполненной работе 95
4.8 Последовательность выполнения работ при измерении микротвердости 96
4.9 Содержание отчета о выполненной работе 97
4.10 Вопросы для самопроверки 97
4.11 Библиографический список 98
Приложения 100
А. Приложения к лабораторной работе № 1 100
Б. Приложения к лабораторной работе № 2 104
В. Приложения к лабораторной работе № 3 105
Г. Приложения к лабораторной работе № 4 106

Г. Приложение к лабораторной работе № 4

Таблица 1. Измерение микротвердости материалов

№ п.п.	Диагональ отпечатка, мкм				Микротвердость, H (кгс)			
	a_1	a_2	a_3	$a_{ср.}$	H_1	H_2	H_3	$H_{ср.}$
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								
16								
17								
18								
19								
20								

В. Приложение к лабораторной работе № 3

Таблица 1. Градуировка медного термометра сопротивления 100 М

T, °C	*R*, Ом	*T*, °C	*R*, Ом	*T*, °C	*R*, Ом	*T*, °C	*R*, Ом
- 30	87,120	30	112,844	90	138,522	150	164,192
- 20	91,420	40	117,121	100	142,800	160	168,470
- 10	95,720	50	121,404	110	147,079	170	172,748
0	100	60	125,684	120	151,357	180	177,026
10	104,281	70	129,963	130	155,635	190	181,305
20	108,563	80	134,242	140	159,913	200	185,583

Введение

Машиностроительные отрасли применяют практически все виды материалов как изначально существующие в природе, так и искусственные, созданные человеком. Тактико-технические характеристики изготавливаемых машин и механизмов, надежность, экономические показатели во многом определяются правильностью выбора материалов и технологических режимов их обработки в процессе создания этих устройств. Оптимальное сочетание используемых материалов в конструкции и методов улучшения их свойств, возможно, осуществить, только опираясь на закономерности материаловедения.

Материаловедение — наука, изучающая металлические и неметаллические материалы, применяемые в технике. Являясь прикладной, сочетает в себе знания из областей ряда наук и прежде всего физики твердого тела, физической химии, кристаллографии, металловедения и других. Она устанавливает закономерные зависимости свойств материалов от химического состава, микроструктуры, способов обработки и особенности их поведения в различных условиях эксплуатации.

Проведение лабораторных работ в высших учебных заведениях осуществляется по традиционно установившемуся порядку. Его суть, заключается в том, что используют стандартное специализированное оборудование, но дешевые и легкодоступные металлы. Оборудование, как правило, энергоемкое, требует особых мер предосторожности при эксплуатации, сложно в обслуживании и поддержании в рабочем состоянии, занимает много места. Предусмотренные Учебными программами эксперименты по металлургическим процессам в этом случае требуют высокотемпературного технологического оборудования, что влечет за собой еще целую цепочку экономических и организационных проблем. Кроме этого для нагрева и соответственно охлаждения изучаемых образцов, требуется значительное время. С учетом дефицита времени в учебных программах это может отражаться на качестве проводимых лабораторных работ.

Все законы природы одни и те же, как для легкоплавких металлов, так и для тугоплавких. В нашем подходе предлагается использо-

вать недорогое, легкодоступное, компактное оборудование и легкоплавкие металлы, цена которых, как правило, довольно высока. Однако , с учетом того, что для выполнения лабораторных работ требуется небольшое количество металла материальные затраты на их приобретение невелики. Другим достоинством этого подхода является небольшая продолжительность времени выполнения задания, т. к. отпадает необходимость в нагревании до высоких температур и соответственно длительного времени для охлаждения изучаемых материалов. Это позволяет укладываться в регламент, определяемый учебными программами в рамках изучаемой дисциплины, и способствует повышению качества обучения.

Инновационный подход к лабораторным работам по материаловедению нашел продолжение и в комплектации средств измерения физических свойств изучаемых процессов. В работах исключены все средства автоматизации измерения физических параметров. Осуществлено это из тех соображений, что главным в лабораторных работах является практическое осмысление полученных на лекциях знаний в области физики и химии металлов. Закрепление знаний наиболее эффективно при ручном способе получения и обработки информации. В будущем это поможет творческому их применению. Только в этом случае от будущего инженера можно ожидать осмысленного подхода к работе. Поэтому, в нашем случае, только рутинная работа, такая как построение графиков и оформление отчета выполняются с использованием персонального компьютера. А вот сама автоматизация технологических процессов, в том числе и измерений в полном объеме изучается в рамках дисциплины «Автоматизация технологических процессов и производств» на старших курсах.

Результаты измерений любого эксперимента являются первичными данными и представляют особую ценность. Следует твердо запомнить, что эти данные не должны исправляться, их необходимо фиксировать, т. к. они есть, потому, что не всегда можно воспроизвести условия эксперимента заново. Если возникли сомнения в правильности эксперимента, его следует повторить и получить новые данные, но не исправлять старые результаты.

Выдавая задание студенту, преподаватель, по своему усмотрению, выбирает варианты из списка материалов предваряющего каждую Лабораторную работу. Учитывая сложность заданий, каждая работа выполняется бригадой в составе 3—4 человек.

Б. Приложение к лабораторной работе № 2

Таблица 1. Рабочий журнал для проведения термического анализа (Образец)

№ п/п	Температура образца		Разность $T\,^{o}$C, μV
	mV	T, °C	
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			

Окончание табл. 3

Температура рабочего конца, °С	ТЭДС в мВ при температуре свободного конца 0 °С										
	0	1	2	3	4	5	6	7	S	9	10
370	28,872	28,959	29,046	29,133	29,220	29,307	29,394	29,481	29,569	29,656	29,743
380	29,743	29,830	29,918	30,005	30,092	30,180	30,267	30,354	30,442	30,529	30,617
390	30,617	30,704	30,792	30,879	30,967	31,054	31,142	31,229	31,317	31,404	31,492
400	31,492	31,580	31,667	31,755	31,843	31,930	32,018	32,106	32,193	32,281	32,369
410	32,369	32,457	32,544	32,632	32,720	32,808	32,896	32,983	33,071	33,159	33,247
420	33,247	33,335	33,423	33,511	33,599	33,686	33,774	33,862	33,950	34,038	34,126
430	34,126	34,214	34,302	34,390	34,478	34,566	34,654	34,742	34,830	34,918	35,007
440	35,007	35,095	35,183	35,271	35,359	35,447	35,535	35,623	35,711	35,799	35,888
450	35,888	35,976	36,064	36,152	36,240	36,328	36,417	36,505	36,593	36,681	36,769

Основные термины и определения

Лауреат Нобелевской премии французский писатель Андре Жид писал «Все давно уже сказано, но т. к. никто не слушает, приходится постоянно возвращаться назад и повторять все сначала ». А т. к. и к тому же от школьной скамьи до ВУЗовской аудитории, как правило, проходит достаточно много времени, чтобы кое-что позабылось, считаю уместным напомнить основные термины и определения необходимые в нашей дальнейшей работе.

Материя и вещество — это два главных участника всех событий во Вселенной. Материя — первичный агент, обладает свойством *непрерывности*, существует в виде поля и других формах. Вещество — это производная материи, его основной признак — *дискретность*. Вещество существует в виде объектов различной сложности. В зависимости от характера взаимодействия частиц, образующих вещество, различают четыре агрегатных состояния: твердое, жидкое, газообразное и плазменное.

Атом происходит от греческого слова *atomos* — неделимый. Это электрически нейтральная, химически неделимая, мельчайшая частица вещества. Она состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженной электронной оболочки.

Химический элемент — вид атомов, с определенным зарядом ядра который численно равен порядковому номеру элемента в Периодической таблице химических элементов.

Молекула — электрически нейтральная частица вещества, представляющая собой конечное число атомов, связанных между собой силами ковалентной связи и образующих определенную структуру.

Кластер (от английского *cluster* — пучок, рой, скопление), группы близко расположенных, тесно связанных друг с другом атомов, молекул, ионов, или ультрадисперсных частиц.

Явления или процессы — это различные изменения, которые происходят с веществами. Физические явления не сопровождаются превращениями одних веществ, в другие. Например, вода в жидком состоянии имеет химическую формулу H_2O, и, будучи в виде льда, т. е. в твердом состоянии все равно остается водой H_2O.

Химические процессы — это явления, в результате которых из одних веществ образуются другие. Например , водород, окисляясь, образует воду $2H_2 + O_2 = 2\ H_2O$ такие химические явления, называют химическими реакциями.

Свойства веществ — это признаки, позволяющие отличить одни вещества от других, или установить сходство между ними.

Физические свойства вещества характеризуют его агрегатное состояние, цвет, плотность, электропроводность, теплопроводность, температуру кипения, температуру плавления и другие.

Химические свойства вещества характеризуют химические явления, происходящие с этим веществом — окисление, восстановление и другие.

Ион — частица, состоящая из ядра и электронов и имеющая заряд.

Катионы — частицы положительного заряда, например катионы магния и никеля: Mg^{2+}, Ni^{2+}.

Анионы-частицы отрицательного заряда, например анионы серы и хлора: S^{2-}, $Cl^{\cdot}$

Теплота — это кинетическая часть внутренней энергии вещества, определяемая интенсивным движением молекул или атомов, из которых это вещество состоит. Мерой интенсивности движения молекул является температура.

Температура вещества — это средний показатель интенсивности движения молекул, энергия которого и есть тепловая энергия вещества.

Теплоемкость тела — это физическая величина, определяемая количеством тепла, которое необходимо сообщить телу, чтобы увеличить его температуру на один градус.

Удельная теплоемкость — это количество теплоты, которое получает или отдает 1 кг вещества при изменении его температуры на один градус.

Удельная теплота плавления — это количество теплоты, необходимое для превращения 1 кг кристаллического вещества в жидкость.

Диффузия это перемещение атомов, обусловленное их тепловым движением в жидкой или в твердой фазе, на расстояние больше периода кристаллической решетки.

Продолжение табл. 3

Температура рабочего конца, °С	ТЭДС в мВ при температуре свободного конца 0 °С									
	0	1	2	3	4	5	6	7	S	9	10
190	13,761	13,840	13,920	14,000	14,080	14,160	14,240	14,320	14,400	14,480	14,560
200	14,560	14,641	14,721	14,802	14,882	14,963	15,043	15,124	15,204	15,285	15,366
210	15,366	15,447	15,528	15,609	15,690	15,771	15,852	15,933	16,015	16,096	16,177
220	16,177	16,259	16,340	16,422	16,503	16,585	16,667	16,748	16,830	16,912	16,994
230	16,994	17,076	17,158	17,240	17,322	17,404	17,486	17,569	17,651	17,733	17,816
240	17,816	17,898	17,981	18,063	18,146	18,228	18,311	18,394	18,477	18,559	18,642
250	18,642	18,725	18,808	18,891	18,974	19,057	19,141	19,224	19,307	19,390	19,474
260	19,474	19,557	19,641	19,724	19,808	19,891	19,975	20,059	20,142	20,226	20,310
270	20,310	20,394	20,478	20,561	20,645	20,729	20,813	20,898	20,982	21,066	21,150
280	21,150	21,234	21,319	21,403	21,487	21,572	21,656	21,741	21,825	21,910	21,995
290	21,995	22,079	22,164	22,249	22,333	22,418	22,503	22,588	22,673	22,758	22,843
300	22,843	22,928	23,013	23,098	23,183	23,268	23,354	23,439	23,524	23,609	23,695
310	23,695	23,780	23,866	23,951	24,037	24,122	24,208	24,293	24,379	24,465	24,550
320	24,550	24,636	24,722	24,807	24,893	24,979	25,065	25,151	25,237	25,323	25,409
330	25,409	25,495	25,581	25,667	25,753	25,839	25,926	26,012	26,098	26,184	26,271
340	26,271	26,357	26,443	26,530	26,616	26,702	26,789	26,875	26,962	27,048	27,135
350	27,135	27,222	27,308	27,395	27,482	27,568	27,655	27,742	27,828	27,915	28,002
360	28,002	28,089	28,176	28,263	28,350	28,437	28,523	28,610	28,697	28,784	28,872

Таблица 3. Значения ТЭДС для термопары типа хромель/копель. ГОСТ Р 8.-2001585

Температура рабочего конца, °С	ТЭДС в мВ при температуре свободного конца 0 °С										
	0	1	2	3	4	5	6	7	S	9	10
0	0,000	0,063	0,127	0,190	0,254	0,318	0,382	0,446	0,510	0,575	0,639
10	0,639	0,704	0,768	0,833	0,898	0,963	1,028	1,093	1,159	1,224	1,290
20	1,290	1,355	1,421	1,487	1,553	1,619	1,685	1,752	1,818	1,885	1,951
30	1,951	2,018	2,085	2,152	2,219	2,286	2,354	2,421	2,488	2,556	2,624
40	2,624	2,692	2,759	2,828	2,896	2,964	3,032	3,101	3,169	3,238	3,306
50	3,306	3,375	3,444	3,513	3,582	3,652	3,721	3,790	3,860	3,929	3,999
60	3,999	4,069	4,139	4,209	4,279	4,349	4,419	4,490	4,560	4,631	4,701
70	4,701	4,772	4,843	4,914	4,985	5,056	5,127	5,198	5,270	5,341	5,413
80	5,413	5,484	5,556	5,628	5,700	5,772	5,844	5,916	5,988	6,060	6,133
90	6,133	6,205	6,278	6,351	6,423	6,496	6,569	6,642	6,715	6,788	6,862
100	6,862	6,935	7,008	7,082	7,155	7,229	7,303	7,377	7,451	7,525	7,599
110	7,599	7,673	7,747	7,821	7,896	7,970	8,045	8,119	8,194	8,269	8,344
120	8,344	8,419	8,494	8,569	8,644	8,719	8,794	8,870	8,945	9,021	9,096
130	9,096	9,172	9,248	9,324	9,400	9,476	9,552	9,628	9,704	9,780	9,857
14	9,857	9,933	10,010	10,086	10,163	10,239	10,316	10,393	10,470	10,547	10,624
0											
150	10,624	10,701	10,778	10,856	10,933	11,010	11,088	11,165	11,243	11,321	11,398
160	11,398	11,476	11,554	11,632	11,710	11,788	11,866	11,944	12,023	12,101	12,179
170	12,179	12,258	12,336	12,415	12,494	12,572	12,651	12,730	12,809	12,888	12,967
180	12,967	13,046	13,125	13,204	13,284	13,363	13,442	13,522	13,601	13,681	13,761

Фотоны — представляют собой кванты электромагнитного поля генерируемого источником света.

Фононы — представляют собой кванты поля звуковых волн возникающих при тепловых колебаниях атомов в кристаллической решетке твердого тела.

Эффект Зеебека заключается в том, что в замкнутой цепи, состоящей из двух разнородных проводников, если места контактов поддерживают при различных температурах, возникает термо-э.д.с.

Эффект Зеебека в металлах имеет две составляющие — одна из них связана с диффузией электронов, а другая обусловлена их фононным увлечением. Диффузия электронов вызывается тем , что при нагревании конца металлического проводника в этом месте оказывается много электронов с высокой кинетической энергией, которые диффундируют в сторону холодного конца. Компонента, связанная с фононным увлечением, возникает так же при нагревании конца проводника, в котором повышается энергия тепловых колебаний атомов. Колебания распространяются в сторону более холодного конца. В этом движении атомы, сталкиваясь с электронами, передают им часть своей энергии и увлекают их в направлении распространения фононов — колебаний кристаллической решетки. Однако вклад фононов в т.э.д. с. в металлах весьма ощутим только при низких температурах. При температурах близких к $0\ ^0$ С и выше фононная составляющая т.э.д.с. в металлах близка к нулю. Связи с этим зависимость т.э.д.с. от температуры имеет нелинейный характер.

Устройство, использующее эффект Зеебека для измерения температуры, принято называть *термопарой*.

Эффект Пельтье заключается в том, что при прохождении электрического тока через контакт или спай двух различных по химическому составу проводников происходит выделение или поглощение тепла. Количество выделенного или поглощенного тепла пропорционально величине тока, проходящего через спай. При контакте металлов эффект Пельтье очень мал. Поэтому в реальных конструкциях, используют контакт двух полупроводников.

В основе работы элементов Пельтье лежит контакт двух полупроводниковых материалов с разными уровнями энергии электронов в зоне проводимости. При протекании тока через контакт таких материалов, электрон должен приобрести энергию, чтобы перейти в более высокоэнергетическую зону проводимости другого полупроводника.

При поглощении этой энергии происходит охлаждение места контакта полупроводников. В случае протекании тока в обратном направлении происходит нагревание места контакта полупроводников.

Металлы, в зависимости от температуры плавления, подразделяют на три группы. *Тугоплавкие металлы* , температура плавления которых выше, чем железа, т. е. более 1539 °С — хром , титан, ванадий, молибден, вольфрам . Металлы платиновой группы плавятся при температуре также более 1539 °С, но по технической классификации они относятся к благородным металлам — платина, иридий, осмий.

Среднеплавкие от 600 °С до 1539 °С — медь, никель, алюминий, магний. *Легкоплавкие* — температура плавления которых не превы-шает 600 °С — олово, свинец, висмут, индий, галлий, кадмий. В наших лабораторных работах связанных с плавлением и кристаллизацией металлов мы будем применять легкоплавкие металлы.

Сплавами называются твердые вещества, полученные путем диффузии элементов в твердом, жидком или газообразном состояниях.

Монокристалл это отдельный однородный кристалл, имеющий непрерывную кристаллическую решетку во всем своем объеме и характеризующийся *анизотропией* свойств.

Ситаллы — это поликристаллические материалы, получаемые направленной кристаллизацией стекла. Термин «ситалл» образован путем сокращения слов силикат и кристалл. Содержание кристаллической фазы в ситаллах зависит от условий кристаллизации и составляет от 30 до 95 %. Размер кристаллов, как правило, не превышает 1—2 мкм. Ситаллы обладают высокой механической прочностью, хорошо шлифуются.

Экзотермические эффекты — выделение тепла при кристаллизации расплава или в процессе протекания окислительных реакций.

Эндотермические эффекты — поглощение тепла в процессе плавления или химического восстановления вещества.

Приложения

А. Приложение к лабораторной работе № 1

Таблица 1. Физические свойства металлов

Физический параметр	Металл					
	Олово	Висмут	Индий	Кадмий	Галлий	Свинец
Удельная теплоемкость, Дж/г·К	0,226 (20 °С)	0,126 (0—270 °С)	0,238 (0—150 °С)	0,231 (25 °С)	0,364 (25 °С),	0,128 (20 °С)
Температура плавления, °С	231,91	271,30	156,17	321,03	29,78	327,30
Плотность, ρ, г/см^3 (20 °С)	7,31	9,8	7,31	8,65	5,91	11,4
Плотность расплава, $\Delta\rho$, %	- 2,6 Т пл.	+ 3,27 Т пл.	- 3.83 Т пл.	-3,79 Т пл.	+ 3,24 Т пл.	- 3,38 Т пл.

Таблица 2. Рабочий журнал для проведения термического анализа (образец)

№ п/п	Температура образца		№ п/п	Температура образца		№ п/п	Температура образца		№ п/п	Температура образца	
	mV	*T*, °С		*mV*	*T*, °С		*mV*	*T*, °С		*mV*	*T*, °С
1											
2											
3											
4											
5											
6											
7											
8											
9											
10											
11											
12											
13											
14											
15											
16											
17											

7. Какими способами определяют величину зерна в сплаве?

8. Как влияют размеры зерна в слитке на механические свойства металлов и сплавов?

4.11 Библиографический список

1. Малинина, Р.И. Практическая металлография / Р.И. Малинина. — М. : Интермет Инжиниринг, 2004. — 347 с.

2. ГОСТ 21073.1-75 Металлы цветные. Определение величины зерна методом сравнения со шкалой микроструктур.

3. ГОСТ 21073.2-75 Металлы цветные. Определение величины зерна методом подсчета зерен.

4. ГОСТ 9450-76 Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.

5. Брандон, Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, В. Каплан. — М. : Техносфера, 2004. — 378 с.

6. Салтыков, С.А. Стереометрическая металлография / С.А. Салтыков. — М. : Металлургия, 1986. — 247 с.

7. Коваленко, В.С. Металлографические реактивы. Справочник / В.С. Коваленко. — М. : Металлургия, 1981. — 120 с.

Лабораторная работа № 1
Кристаллизация металлов

1.1 Цель работы

Данная работа должна способствовать закреплению представлений о физических процессах, протекающих при плавлении и кристаллизации металлов. Студент должен изучить конструкцию и принцип работы оборудования и приборов для проведения термического анализа. Обучиться работе с лабораторным оборудованием и инструментами. Научиться готовить образцы материалов для проведения физических анализов. Освоить методику проведения термического анализа металлов. Научиться определять критические точки, при которых в металлах происходят фазовые превращения. Выработать навыки пользования технической нормативной документацией.

1.2 Задание

Перед выполнением задания по лабораторной работе студенту полезно освежить в своей памяти теоретический материал по изучаемой теме. В тезисной форме он изложен во введении и других параграфах этого учебного пособия.

Необходимо принять во внимание, что не все металлы имеют положительный температурный коэффициент расширения, и не все увеличиваются в объеме при плавлении.

Для проведения экспериментальных работ студенту будет предложен один из шести металлов: Sn — олово, Bi — висмут, Pb — свинец, In — индий, Ga — галлий, Cd — кадмий.

1. Построить электронную модель атома одного из элементов, используемых для изготовления конструкционных сплавов: Fe; Cr; V; W; Ti; Co; Al; Cu; Be; Sn; Zn; C; P; Si. Объяснить его влияние на свойства сплава.

2. Рассчитать массу навески кристаллического металла необходимого для заполнения тигля по высоте на 80 % расплавленным металлом.

3. Произвести измерение температуры расплава в процессе его кристаллизации.

4. В системе координат температура—время построить график режима охлаждения металла.

5. Пользуясь законом охлаждения Ньютона рассчитать коэффициент теплоотдачи в окружающую среду системы тигель-металл.

6. Рассчитать количество скрытой теплоты кристаллизации, отдаваемое в окружающую среду расплавленным металлом.

7. Определить степень переохлаждения анализируемого металла при его кристаллизации.

1.3 Оборудование

Определение температуры фазовых превращений в металлах и сплавах осуществляют с помощью термического анализа. Он основан на использовании кривых временной зависимости температуры нагрева или охлаждения. Превращения связаны с тепловыми эффектами, которые проявляются в виде повышения или понижения температуры исследуемого образца. Схема установки для проведения термического фазового анализа приведена на рис. 1.1.

В состав установки входит термомодуль 1, автоматизированная система регулирования температуры нагрева и охлаждения 2. Сосуд Дьюара 3, заполненный дистиллированной водой и кубиками льда, в котором установлена пробирка 4, которая засыпана порошкообразным теплопроводным диэлектриком — окисью титана 5. В пробирке размещены холодные концы электродов термопары 6. К ним присоединены медные провода 7 для подключения милливольтметра 8. Отсчет интервалов времени между точками измерения температуры анализируемого металла осуществляется по звуковому и световому сигналу, поступающему от электронного секундомера 9.

Сосуд Дьюара, назван по имени его изобретателя, шотландского ученого Джеймса Дьюара (1842—1923 гг.) имеет двойные стенки, между которыми создан вакуум (10^{-5} мм рт. ст.), что обеспечивает высокую теплоизоляцию вещества, находящегося внутри сосуда. Теплообмен в сосуде Дьюара происходит за счет лучеиспускания и теплопроводности вдоль стенок. Для уменьшения лучеиспускания вакуумную рубашку серебрят. Сосуды Дьюара применяют главным образом для хранения в течение длительного времени легко испаряющихся сжиженных газов и в тех случаях, когда необходима хорошая теп-

Минимальная толщина исследуемого объекта должна превышать глубину отпечатка не менее чем в 10 раз.

4. Плавно, не допуская толчков повернуть предметный столик против часовой стрелки до упора.

5. Медленным поворотом рукоятки опустить шток так, чтобы алмаз коснулся поверхности шлифа. Рукоятку поворачивать на 180 ° в течение 10—15 секунд.

6. После выдержки алмазной пирамидки в течение 10 секунд под нагрузкой, повернуть рукоятку в верхнее положение. Затем повернуть предметный столик в исходное положение.

7. Пользуясь нониусами измерительного окуляра произвести измерение диагоналей отпечатков пирамидки. Результаты записать в таблицу «Измерение микротвердости материалов».

8. Произвести расчет микротвердости кристаллов шлифа.

4.9 Содержание отчета о выполненной работе

1. Название и цель работы.

2. Задание на проведение лабораторной работы

3. Заполненную таблицу «Измерение микротвердости материалов» и результаты расчетов микротвердости фаз припоя.

4. Фамилия, имя и отчество студента, номер группы, дата проведения лабораторной работы, подпись студента и преподавателя.

4.10 Вопросы для самопроверки

1. Каково назначение и сущность металлографического микроанализа?

2. Каковы основные характеристики и особенности конструкции металлографического микроскопа?

3. Зачем необходимо определять цену деления окуляр-микрометра после каждой смены объектива с другим фокусным расстоянием?

4. От каких свойств изучаемой фазы зависит форма отпечатка алмазной пирамиды?

5. Какие режимы измерения микротвердости влияют на форму отпечатка алмазной пирамиды?

6. С какой целью проводят травление микрошлифа, и какими свойствами должен обладать травящий раствор?

3. Расчет цены деления окуляр-микометра при заданном увеличении объектива.

4. Назначение и краткое описание оборудования, приборов и изучаемого образца.

5. Номер микроструктуры изучаемого образца по классификации ГОСТ 5639-82.

6. Число зерен, приходящихся на 1 мм^2 площади микрошлифа по классификации ГОСТ 21073.4-85.

7. Средний диаметр зерна образца, и среднюю величину площади зерна.

8. Минимальную и максимальную величину площади зерна на шлифе из 20 единичных измерений.

9. Минимальный и максимальный диаметр зерен из 20 единичных измерений.

10. Фамилия, имя и отчество студента, номер группы, дата проведения лабораторной работы, подпись студента и преподавателя.

4.8 Последовательность выполнения работ при измерении микротвердости.

1. Микротвердомер является точным, дорогостоящим прибором. При работе с ним запрещается прикасаться пальцами к поверхности линз, развинчивать оптику, вращать винты грубой и тонкой наводки на резкость рывками, с большим усилием. С помощью преподавателя или лаборанта ознакомиться с его устройством.

2. Полированный шлиф закрепить в зажиме так, чтобы его исследуемая поверхность расположилась параллельно рабочей плоскости столика. На рабочей поверхности алмазного наконечника и поверхности шлифа не должно быть следов загрязнений.

3. Поместить на утолщенную часть штока гирьку из прилагаемого к ПМТ-3 комплекта. Используя микроскоп микротвердомера, выбрать место на шлифе для нанесения отпечатка. Расстояние от центра отпечатка до края кристалла должно быть, как минимум, в два раза больше диагонали отпечатка. Расстояние между центрами соседних отпечатков должно превышать размер отпечатка более чем в 3 раза.

лоизоляция вещества. Используемые в нашем быту сосуды Дьюара мы обычно называем термосами.

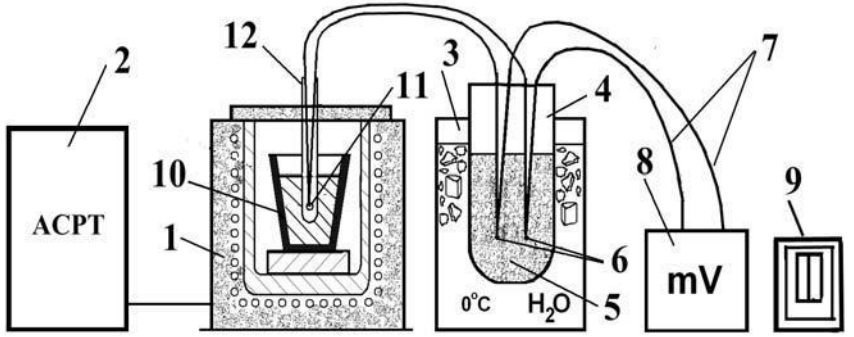


Рис. 1.1. Схема установки для термического анализа металлов

Измерение температуры расплавленного образца сплава, находящегося в тигле 10, осуществляется спаем термопары 11, который помещен в наконечник 12. В установке используется высокочувствительная термопара марки ТХК, ГОСТ Р 8.585-2001. Положительный электрод термопары изготовлен из термоэлектродного сплава марки хромель, который содержит Ni — 89,0 %; Cr — 9,8 %; Fe — 1,0 %; Mn — 0,2 %. Отрицательный электрод изготовлен из термоэлектродного сплава копель, состав: Cu — 56,5 %; Ni — 43 % ; Mn — 0,5 %.

Тигель и чехол для термопары изготавливают из алунда. *Алунд* — (от лат. *alundum*) природный минерал корунд. Прозрачные окрашенные кристаллы корунда относятся к драгоценным камням — сапфиры, рубины и другие. Синтетический оксид алюминия — элек-трокорунд Al_2O_3 теплопроводный, огнеупорный и химически стойкий сверхтвердый материал. Монокристаллы применяют для изготовле-ния твердотельных лазеров и ювелирных изделий. Поликристалличе-ский материал используется для изготовления огнеупорных тиглей, чехлов для термопар, лодочек, а так же электротехнической керами-ки, абразивных материалов и других изделий. Плотность вещества 3,97 г/см³ Температура плавления 2054 °С.

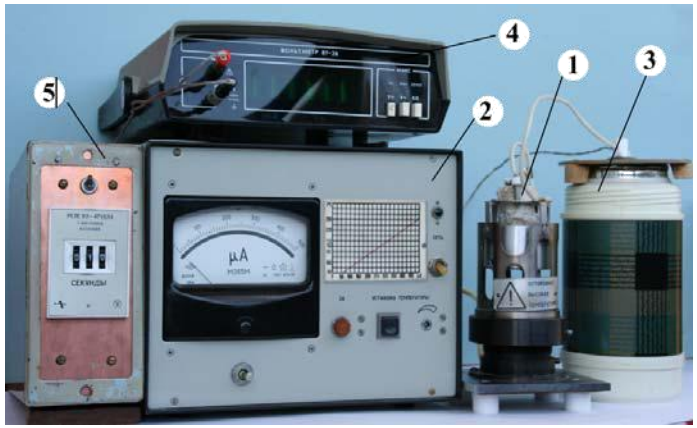


Рис. 1.2. Установка для проведения термического анализа

С целью обеспечения равномерного охлаждения образца, во всем его объеме и снижения скорости охлаждения, тигель с расплавом помещен в теплоизолирующую рубашку. Теплоизоляция тигля выполнена посредством обшивки его 10 слоями кремнеземной ткани марки КТ-Э-115-ТО толщиной 0,115 мм, рабочая температура ткани до 1400 °С, ТУ 6-48-5786902-91. Тигель имеет форму цилиндра объемом 12 мл, внутренний диаметр 22 мм. Измерение напряжения с выхода термопары осуществляется электронным вольтметром, который обеспечивает измерение постоянного напряжения в интервале от 100 до 0.01 мВ.

Для приготовления образцов анализируемых металлов используются весы лабораторные рычажные марки ВЛР-200 в комплекте с набором гирь.

Общий вид рабочего места для проведения термического анализа показан на рис. 1.2.

В его состав входят термомодуль 1, автоматизированный источник питания 2, сосуд Дъюара 3, электронный вольтметр 4, типа В7-32 и электронный секундомер 5. Наличие автоматизированного источника питания позволяет задавать и стабилизировать скорость нагрева исследуемого образца. Следует отметить, что характеристические точки термограммы могут несколько смещаться при изменении скорости нагрева образца. Поэтому стабилизация скорости нагрева обес-

4.6 Последовательность выполнения работ при количественной металлографии.

1. С помощью преподавателя или лаборанта ознакомиться с устройством оборудования, приборов и свойствами используемых материалов.
2. Подготовить к работе инструменты, материалы и рабочий дневник.
3. На лабораторном столе во время работы не должно находиться посторонних предметов.
4. Поместить в обойму изучаемый образец, залить стирокрилом и выдержать в комнатных условиях до полного затвердевания.
5. Обработать заготовку шлифа напильниками, затем шлифовальными шкурками и произвести полировку.
6. Подготовить рабочее место, металлографические реактивы и произвести травление поверхности шлифа. Рабочее место для травления должно располагаться в вытяжном шкафу. Для активизации травильных растворов смоченный шлиф можно нагревать под накальной лампой 100 Вт. Все работы, выполняемые в процессе травления должны производиться в перчатках. Работать нужно аккуратно, результат опыта зависит от чистоты проведения эксперимента.
7. Промыть микрошлиф дистиллированной водой, затем в этиловом спирте и просушить, поместив в чашку Петри;
8. С помощью преподавателя или лаборанта ознакомиться с устройством микроскопа.

Для настройки микроскопа по зрению оператора следует включить его освещение и, вращая глазную линзу окуляра, получить резкое изображение шкалы окуляр-микрометра.

Затем рукоятками грубой и тонкой настройки сфокусировать изображение образца, установленного на предметном столе микроскопа.

9. Зарисовать участок образца, указанный преподавателем и измерить линейные размеры зерен с помощью шкалы окуляр-микрометра и объект микрометра.

4.7 Содержание отчета о выполненной работе

1. Название и цель работы
2. Задание на проведение лабораторной работы.

Обработку шлифов проводят на станке при частоте вращения шпинделя 450—500 об/мин. Начинают шлифование на ситалле пастой с зернистостью 60/40 , затем переходят на зернистость 40/28 и так далее по мере убывания до зернистости 2/1. После каждого перехода шлифовку ведут до полного исчезновения рисок от предыдущей операции. При 100 кратном увеличении микроскопа на поверхности должны просматриваться только следы обработки последним абразивом. Затем меняют использованную планшайбу. Отработанные планшайбы моют щеткой под струей горячей воды с хозяйственным мылом или другим моющим средством и сушат.

Производительность процесса шлифовки прямо пропорциональна увеличению давления при условии наличия на шлифе оптимального количества абразивной пасты. Удельные давления, применяемые при шлифовке, могут составлять от 300 до 60 г/см^2. Шлиф, по ходу обработки, должен перемещаться навстречу вращения планшайбы одновременно вращаясь вокруг собственной оси. В результате шлифовки должна получаться матовая фактура поверхности с очень тонкой структурой.

В ходе полировки чистота рабочего места и инструмента необходима в еще большей степени, чем при шлифовке. В процессе полировки, сглаживаются микронеровности поверхности шлифа, и ему придается блеск. Процесс протекает на совместном действии ряда факторов — механических, химических и физико-химических.

Повышение давления существенно увеличивает производительность полировки. Обычно оно находится в пределах от 130 до 30 г/см^2. По мере обработки материала давление необходимо сни-жать. При полировании шлиф перемещают от центра круга к перифе-рии или «восьмеркой». Паста считается отработанной в тот момент, когда начинают появляться черные полосы из под шлифа. В этом случае обработку следует прекратить, удалить с его поверхности и с планшайбы пасту, тканью, смоченной керосином или уайтспиритом. Если необходимо, продолжить полировку заменить на планшайбе отработанную пасту свежей. В результате полирования должна получиться зеркальная поверхность, не имеющая рисок. После окончания полировки шлиф тщательно промывается дистиллированной водой, спиртом и просушивается.

печивает высокую точность определения положения критических точек на шкале температур.

1.4 Инструменты и раздаточные материалы

Инструменты: плоскогубцы, кусачки для металла, пинцет медицинский, груша резиновая медицинская. Перчатки безворсовые полиэтиленовые, разового пользования; салфетки из бязи отбеленной ГОСТ 29298-05.

Металлы: олово ОВЧ-000, ГОСТ 860-75; висмут ВИ-000, ГОСТ 10928-75; индий ИН 000 ГОСТ 10297-94; кадмий КД-00, ГОСТ 1467-77; галлий 99,9999, ТУ48-4-350; свинец С 00, ТУ 6-09-02-557-95.

Дополнительные материалы: бензин Калоша (Б-70), он же растворитель нефрас БР– 2, ТУ 38.401-67-108-92.

1.5 Теоретические сведения

1.5.1 Электронное строение атомов металлов

Металлы (от латинского слова *metallum* — шахта) — группа химических элементов, обладающая характерными свойствами, такими как высокая теплопроводность, электропроводность, высокая пластичность, блеск, термоэлектронная эмиссия, т. е. способность к испусканию электронов при нагреве и другими.

Кристаллом (от греческого слова *krystallos* — «прозрачный лед») называли прозрачный кварц (горный хрусталь), встречавшийся в Альпах. Горный хрусталь принимали за лед, затвердевший от холода до такой степени, что он уже не плавился.

Кристаллы образуются тремя путями: из расплава, из раствора и из паров. Примером кристаллизации из расплава может служить образование льда из воды, т. к. вода, в сущности, есть не что иное, как расплавленный лед. Кристаллы образуются также непосредственно из пара, например, снежинки.

Для разработки новых материалов и оптимального использования существующих, важно понять, какие факторы влияют на свойства элементов, из которых построены эти материалы. Установлено, что свойства элементов в первую очередь определяет электронное строение атомов. Общее количество электронов в атоме равно порядковому номеру элемента в периодической системе. Важнейшей характе-

ристикой электрона является его энергия. Электроны распределены по энергетическим уровням, которые в свою очередь распадаются на квантовые подуровни. Энергия электронов в подуровнях растет в последовательности *s* — *p* — *d* — *f*.

Максимальное количество электронов на подуровнях: *s* — 2; *p* — 6; *d* — 10; *f* — 14.

Заполнение электронами энергетических уровней и подуровней происходит в последовательности: 1*s* — 2*s* — 2*p* — 3*s* — 3*p* — 4*s* — — 3*d* — 4*p* — 5*s* — 4*d* — 5*p* — 6*s* — 4*f* — 5*d* — 6*p* — 7*s* — 5*f* — 6*d*. Исходя из изложенного, зная порядковый номер элемента, можно построить электронную модель атома элемента.

По заполнению внешних электронных подуровней металлы, у которых электроны на *d*—подуровне отсутствуют — Na, Ca, Al, или у которых *d*—подуровень полностью заполнен — Cu, Zn, Ag, называются простыми металлами.

Металлы, имеющие частично заполненный *d*—подуровень, при наличии электронов на внешнем *s*—подуровне, называются переходными — Fe, Cr, Ti, Mo, Ni.

По электрофизическим свойствам материалы подразделяются на диэлектрики, полупроводники и проводники. В атомарном состоянии все элементы диэлектрики. Различие в физических свойствах проявляется, в тех случаях, когда вещество находится в конденсированном состоянии, т. е. в жидком или твердом. Обусловлено это тем, что в кристаллическом теле электроны располагаются по энергетическим уровням (квантованным энергетическим зонам), причем существуют такие области значений энергий, которые не могут быть заняты электронами. Эти области называют запрещенными зонами, на рис. 1.3 а, б, зона запрещенных энергий обозначена как *E*. Важнейшие свойства кристаллических тел (электрические, магнитные, оптические и другие) объясняются энергетическим состоянием валентных электронов, находящихся на внешних уровнях и обладающих наибольшей энергией.

Они характеризуется природой материала, его кристаллической структурой, твердостью и размером зерен. Все это определяет режущую способность абразива, а зернистость, кроме того, и достижимую шероховатость обрабатываемой поверхности . Зерновой состав обозначается в виде дроби, числитель которой равен наибольшему, а знаменатель — наименьшему, размеру зерен основной фракции. Материалами дли приготовления порошков, служат карбид кремния, электрокорунд, природные и синтетические алмазы. Чистовое шлифование выполняют с использованием паст на основе микропорошков зернистостью: 60/40, 40/28, 28/20, 20/14, 14/1010/7, 7/5, 5/3, 3/2, 2/1, 1/0, получаемая при этом шероховатость составляет R_a = 0,006—0,2 мкм.

Для приготовления паст используют различные связующие композиции. В них входят олеиновая и стеариновая кислоты, парафин, церезин, техническое и натуральное сало, канифоль, масла костяное и вазелиновое, скипидар и т. д. Связку для паст выбирают в зависимости от ее назначения. Она состоит из активных добавок (олеиновой и стеариновой кислот) и жировой основы. Олеиновая и стеариновая кислоты химически активизируют процесс полирования и способствуют снижению шероховатости поверхности. Для этого же добавляют поверхностно-активные вещества.

Полирование шлифов производят мягкими абразивными материалами преимущественно в виде паст, которые наносят на поверхности полировальников. Наибольшее распространение получили пасты на основе полирита, крокуса, оксида хрома. Полирит оптический, ТУ 330-96, представляет собой порошок коричневого цвета с разными оттенками, содержащий окислы редкоземельных металлов. Средний диаметр частиц 0,8—1,5 мкм; полирующая способность 30 мг/30мин. Фракционный состав однороден, массовая доля оксида церия 50 % (± 3 %). Крокус, ТУ 6-14-483-96, представляет собой молотый оксид железа, полученный прокаливанием гидрооксида железа. Он имеет высокую чистоту и мелкую дисперсность, что позволяет изготовлять высококачественные полировальные пасты. Оксид хрома представляет собой тонкий порошок темно-зеленого цвета. На его основе готовят универсальные полировальные пасты, к которым относится, в частности, широко используемая в промышленности паста ГОИ.

слоя у хрупких материалов достигает нескольких десятков микрон, а у пластичных металлов — нескольких десятков долей миллиметра. Для того чтобы исследовать фактическую структуру образца, необходимо удалить деформированный слой. С этой целью проводят шлифование и полирование образцов. Кроме удаления наклепанного слоя шлифовка служит для снятия грубых царапин на поверхности шлифа и является подготовительной операцией перед полировкой.

Черновое шлифование можно выполнять на шлифовальной шкурке разных номеров. Затем чтобы получить хорошую плоскостность все операции лучше выполнять на шлифовально-полировальном станке, оснащенном сменными планшайбами — *в* (рис. 4.9), которые должны иметь такой размер, чтобы шлиф был не более 1/3 диаметра планшайбы. Лучшим материалом для изготовления планшайб являются ситаллы, например марок СТЛ-10, твердость HV6270 МПа или СТМ-2, твердость HV7050 МПа и другие. На рабочей поверхности планшайбы должны быть выполнены каналы размером (1 × 1) мм расположенные в виде прямоугольной сетки с ячейкой величиной не более 0,6—0,8 от размера шлифа, рис. 4.9.

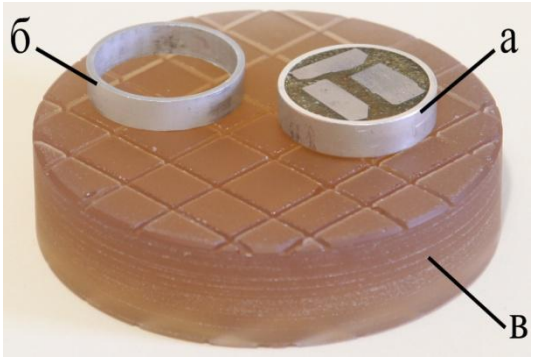


Рис. 4.9. Планшайба

Шлифовальные материалы, согласно ГОСТ 3647-80 «Материалы шлифовальные. Зернистость и зерновой состав», делятся на группы в зависимости от размера зерен фракции: шлифзерно от 2000 мкм до 160 мкм; шлифпорошки от 125 до 40 мкм; микрошлифпорошки от 63 до14 мкм; тонкие микрошлифпорошки от 10мкм до 3мкм. На основе порошков изготовляют наждачную шкурку и шлифовальные пасты.

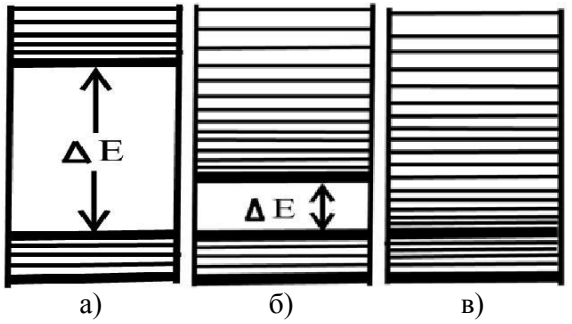


Рис. 1.3. Схема энергетических зон электронов в кристалле:
а) диэлектрика, б) полупроводника, в) металла

На схеме энергетических зон электронов в кристалле, показаны две разрешенные зоны: валентная зона, соответствующая нормальным (невозбужденным) состояниям валентных электронов и ближайшую к ней зону возбужденных состояний электронов, которая называется зоной проводимости. Такое название связано с тем, что при отсутствии внешних возбудителей в ней нет электронов. Когда же получив извне энергию от облучения или нагрева, электрон перейдет в эту зону, то он может в ней свободно изменять свою энергию, двигаясь под действием внешнего электрического поля, т. е. участвовать в электропроводимости.

Ширина запрещенной зоны в диэлектриках E эВ (см. рис. 1.3 а). Поэтому, для наступления собственной проводимости диэлектри-ков необходимы экстремальные условия: высокая температура, силь-ное ионизирующее излучение и другие. Только при этих условиях электроны могут быть переброшены из валентной зоны в зону проводимости, преодолевая ширину запрещенной зоны.

У полупроводниковых материалов $E \leq$ эВ (см. рис. 1.3 б), поэтому даже небольшое внешнее возбуждение электронов ведет к повышению энергии достаточной для их перемещения в зону проводимости.

Атомы металла, при конденсации, сближаются настолько близко, что валентная зона и зона проводимости соприкасаются или перекрываются (см. рис. 1.3 в). Так, у магния валентной является зона 3 *s*. Но ближайшая зона проводимости не содержит, ни одного электрона и все электронные состояния свободны. Эта свободная зона проводи-

мости непосредственно примыкает к валентной зоне. Поэтому электроны без труда переходят из валентной зоны в зону проводимости, что и обеспечивает электропроводность магния и металлов с аналогичной структурой. У переходных металлов электропроводность объясняется не полностью заполненной *d*—зоной и отсутствием запретной полосы между валентной *s*—зоной и свободной *p*—зоной проводимости. Зонная схема металлов показана на рис.1.3 в.

Таким образом, в твердом состоянии металл представляет собой структуру , состоящую из положительно заряженных ионов, которые находятся внутри «электронного газа» — свободно движущихся электронов. Связь в металле осуществляется электростатическими силами (заряды Кулона). Между ионами и свободными электронами возникают электростатические силы притяжения, которые стягивают ионы. Такую связь между атомами металла называют металлической. Наличие электронного газа обеспечивает металлам пластичность, электропроводность, теплопроводность и другие свойства.

Необходимо отметить еще одно замечательное свойство металлов, это сверхпроводимость.

Свойство многих проводников, состоящее в том, что их электрическое сопротивление скачком падает до нуля при охлаждении ниже определенной критической температуры, характерной для данного материала. Явление сверхпроводимости возникает в тех случаях, когда электроны в металле притягиваются друг к другу. Сверхпроводимость обнаружена у более 25 металлических элементов, в том числе ванадий, ниобий, титан, цирконий, а так же у многих сплавов и интерметаллических соединений. Характерной особенностью сверхпроводников является их даимагнетизм — внешнее магнитное поле не может проникнуть в глубину сверхпроводника.

1.5.2 Кристаллическое строение металлов

Силы связи в металлах определяются силами отталкивания и силами притяжения между ионами и электронами, рис. 1.4. Ионы находятся на таком расстоянии один от другого r_0, при котором потенциальная энергия их взаимодействия минимальна $E_{\min}$. В результате ионы располагаются в определенном порядке, образуя кристаллическую решетку.

воспользоваться математическим аппаратом и вычислительной техникой для получения достоверных зависимостей между свойствами и структурой, между структурой, составом и обработкой сплава. Эти зависимости получают в виде графиков или математических формул. Они позволяют выявить физическую природу процессов, протекающих в структуре при обработке и эксплуатации сплава, существо изменений свойств с изменением состава и обработки. Использование таких зависимостей, делает возможным выбор оптимальных составов, наилучшей технологии получения и обработки сплавов, обеспечивающие создание нужной структуры и, следовательно, требуемых свойств.

4.5.5 Технология приготовления микрошлифов

Металлографическому исследованию предшествует приготовление микрошлифа изучаемого материала, шлиф (немецкое schleifen — точить, шлифовать). Сначала вырезается образец, затем исследуемая поверхность шлифуется, полируется и подвергается травлению.

Образцы изготавливают механическим способом — фрезерованием или резкой ножовкой. При этом необходимо свести к минимуму появление наклепа и нагрева, применяя малые подачи и охлаждение. Резку твердых сплавов осуществляют абразивными кругами.

Для изготовления микрошлифов — (а на рис. 4.7) образцы помещают в металлические обоймы, в виде тонкостенного кольца — *б,* и заливают фиксирующим веществом. Если материал образца имеет невысокую твердость, заливают стирокрилом, твердые материалы эпоксидной смолой.

Порошок стирокрила смешивают с жидкостью в мерной стеклянной таре по объему в соотношениях 1/3 часть жидкости, 2/3 порошка. Смесь размешивают и заливают в течение 3—5 минут, т. к. стирокрил быстро затвердевает. Полимеризация мономера наступает в короткий период (10—15 минут) без дополнительного подогрева. Оптимальный температурный режим 25—30 °С. Затвердевший стирокрил хорошо обрабатывается и полируется, его твердость НВ 10—13 МПа.

Затем, с целью придания прямолинейности одной из его поверхностей, осуществляется торцовка шлифа, проводимая опиловкой напильником или шлифовальным кругом. При резании нарушается структура поверхностного слоя материала. Глубина нарушенного

подсчитать число зерен на площади квадрата или прямоугольника. В этом случае можно считать, что прямые линии ограничивающие площадь делят зерно пополам.

Однако нужно учитывать, что каждое *угловое* зерно делится дважды (т. е. от него отсекается 1/4), а таких зерен четыре. Поэтому формула для квадрата или прямоугольника принимает вид:

$$n = p + 0{,}5\,g - 1.$$

Для пользования методом Джеффриса удобно иметь набор шаблонов в виде кругов или квадратов для различных увеличений, которым соответствует определенная поверхность шлифа. Они позволяют избавиться от необходимости каждый раз задаваться определенной площадью шлифа, достаточно всего лишь знать диаметр круга или сторону квадрата шаблона.

Зная число n , можно рассчитать число зерен, приходящихся на единицу площади среднего зерна.

Если S — площадь, на которой подсчитывается число зерен, а M — увеличение микроскопа, то средняя площадь зерна F определя-ется по формуле

$$F = \frac{S}{M^2 n}.$$

Имея в виду, что $S = \frac{\pi D^2}{4}$, получаем $F = \frac{\pi D^2}{4M^2 n}$

Для квадрата соответственно $F = \frac{A}{M^2 n}$, где A — сторона квад-рата.

Металлы и сплавы представляют собой совокупность таких микроскопических частиц, к которым применимы статистические закономерности. Поэтому число зерен следует подсчитывать в нескольких полях зрения, доводя его в общей сложности до 200—300.

Метод Джеффриса применим для оценки структуры однофазной системы, а также в случае, когда вторая фаза распределена по границам зерен основной и образует сетку. Метод используется для определения размеров зерна многофазных структур тогда, когда изучаемая фаза имеет хорошо выраженное зернистое строение.

Количественные данные о геометрических параметрах микроструктуры и микротвердости ее кристаллов позволяют эффективно

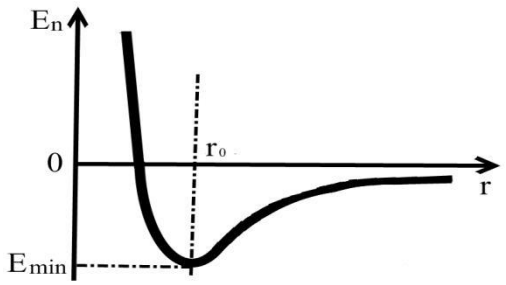


Рис. 1.4. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух атомов от расстояния r между ними

Такое расположение ионов обеспечивается взаимодействием их с валентными электронами, которые связывают ионы в кристаллической решетке.

Равновесное состояние r_0 отвечает наименьшему значению потенциальной энергии $E_{\min}$. На этом расстоянии силы притяжения и отталкивания между атомами уравновешены, состояние системы устойчивое, представляет собой правильную трехмерную решетку, которая и формирует кристалл. Пространственное изображение кристаллических решеток показано на рис. 1.5.

Плоскость симметрии — делит кристалл на две части, каждая из которых является зеркальным отображением другой. Ось симмет-рии — это воображаемая прямая, поворотом вокруг которой на часть полного оборота можно привести объект к совпадению с самим собой.

Кристалл имеет центр симметрии, если любая прямая, мысленно проведенная через него, на противоположных сторонах поверхности кристалла проходит через одинаковые точки. Так на противоположных сторонах кристалла находятся одинаковые грани, ребра и углы. Если кристалл не имеет симметрии; говорят, что он имеет одну ось вращения 1-го порядка или одноосный кристалл.

Наименьший объем металла, который характеризует атомно-кристаллическое строение всего объема кристалла, называется элементарной кристаллической ячейкой. Наиболее часто встречаются следующие типы кристаллических решеток металлов и сплавов:

- объемно-центрированная кубическая (о.ц.к.) — рис. 1.5 а;
- гранецентрированная кубическая (г.ц.к.) — рис.1.5 б;
- гексагональная плотно упакованная (г.п.у.) — рис. 1.5 в;

- тетрагональная (прямоугольный параллелепипед) — рис. 1.5 г;

- орторомбическая — рис. 1.5 д.

Размеры кристаллической решетки характеризуются периодами (параметрами) решетки.

Периодом решетки называется расстояние между центрами двух соседних атомов по ребру элементарной ячейки. Период решетки измеряется в нанометрах (1 нм = 10^{-9} см). Кубическая решетка имеет ширину, длину и высоту равной величины, т. е., $a = в = c$. Поэтому параметры кристаллов кубической сингонии обозначают одной буквой a.

В объемно-центрированной кубической решетке атомы расположены в вершинах куба и в центре объема куба. Каждый угловой атом входит в восемь соседних ячеек, следовательно, одной ячейке принадлежит от угловых атомов 1/8 атома; только внутренний атом целиком принадлежит данной ячейке, рис. 1.6 а. Таким образом, на одну ячейку объемно-центрированной кристаллической решетки приходится 8 × 1/8 + 1 = 2 атома. Такую решетку имеют металлы: Cr, V, Fe_0, Mo, Nb, W и другие.

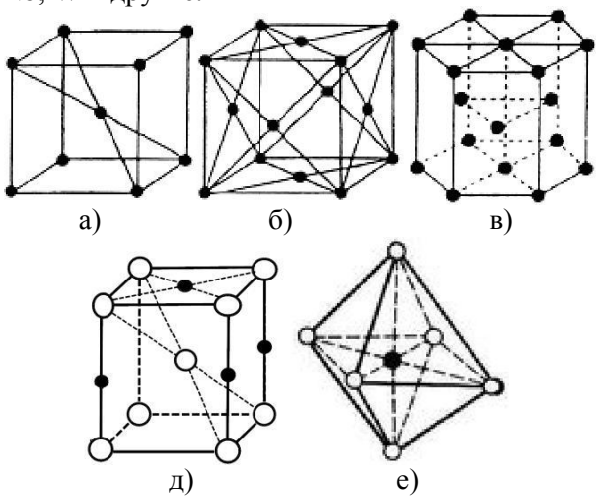


Рис. 1.5. Типы кристаллических решеток в металлах и сплавах.

В гранецентрированной кубической решетке атомы расположены в вершинах и в центрах каждой грани куба. Каждый угловой атом входит в восемь ячеек, а находящийся в центре грани — в две сосед-

Метод С.А. Салтыкова. По этому методу подсчет зерен на выделенной площади заменяют подсчетом таких точек, число которых определенным образом связано с числом зерен и характеризует полиэдрическую структуру металла. За такие точки принимают стыки плоских зерен. Принято, что в каждой узловой точке на шлифе схо-дятся три плоских зерна. Это положение служит исходным пунктом применения данного метода. При этом заменяют криволинейные границы зерен прямолинейными отрезками и считают, что зерна на шлифе представляют собой выпуклые многоугольники. Такое упро-щение вносит определенные погрешности.

Метод Джеффриса. Если на определенной площади микрофотографии подсчитать число зерен, то, зная увеличение, можно найти число зерен, приходящихся на единицу поверхности шлифа. В каче-стве такой площади удобно брать круг или квадрат. Удобнее брать круг, площадь которого соответствует 0,5 мм. Очевидно, не все зерна будут лежать внутри круга полностью, некоторые окажутся заклю-ченными в нем частично. Предполагается, что окружность, пересекая эти зерна, в среднем делит их пополам.

Тогда, если обозначить через p — число зерен, целиком попавших в круг, через g число зерен, попавших частично, то полное число зерен на данной поверхности определиться по формуле

$$n = p + 0{,}5\,g.$$

Эта формула не точна вследствие сделанного предположения. Окружность не делит в среднем зерна пополам, что было бы справедливо для прямой, и потому результат, вычисленный по этой формуле, оказывается несколько завышенным. Ошибка такого определения числа n выражается отношением $\frac{d}{D}$, где d — диаметр среднего зерна, а D — диаметр круга. Следовательно, коэффициент при g, равный 0,5, необходимо уменьшить на $\frac{d}{D}$ и тогда:

$$n = p + 0{,}5g - \frac{d}{D}$$

Величина ошибки зависит от соотношения значений d и D. Для ее уменьшения рекомендуется выбрать такое увеличение, при котором внутрь круга попадает не менее 50 зерен. Аналогично можно

После совмещения шкал проводят вычисление цены деления окуляра по формуле:

$$Z = \frac{ac}{b},$$

где *a* — цена деления объект-микрометра, 10 мкм;

b — число делений окуляр-микрометра, совпавших с числом деления объект-микрометра;

c — число делений объект-микрометра.

Зная цену деления окуляр-микрометра, можно измерить размеры зерна микрошлифа, выбрав наиболее характерные участки.

Рис. 4.7. Объект-микрометры

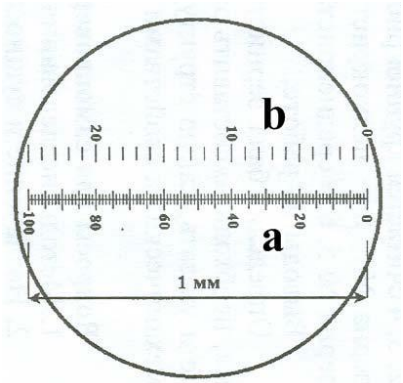


Рис. 4.8. Совмещенные шкалы объект- и окуляр-микрометров

ние ячейки; в центре ячейки атома нет. Следовательно, на одну ячейку приходится 8 × 1/8 + 6 × ½ = 4 атома, рис. 1.6 б. Такой тип решетки имеют металлы: Al, Fe_{γ}, Ni, Cu, Pb, Ag, Pt, Au, Pd и другие.

Гексагональная плотноупакованная кристаллическая решетка представляет собой шестигранную призму, в которой атомы находятся в вершинах и в центре оснований призмы, а так же внутри призмы, рис. 1.5 в. Для характеристики гексагональной решетки принимают два параметра сторону основания *a* и высоту *c,* причем $c \neq a$, и соблюдается соотношение $\frac{c}{a}$ =1,633. При иных значениях $\frac{c}{a}$ получает-ся не плотноупакованная гексагональная решетка. В гексагональной системе кристаллизуются Be, Mg, Cd, Ni, Co, Zn и другие металлы и сплавы.

Решетка тетрагональной структуры показана на рис. 1.5 г. Она характеризуется параметрами аналогичными гексагональной решетке, т. е. $c \neq a$. В качестве примера взят мартенсит представляющий собой пересыщенный твердый раствор внедрения углерода в *α* — железе, белыми сферами обозначены атомы железа, черными атомы углерода.

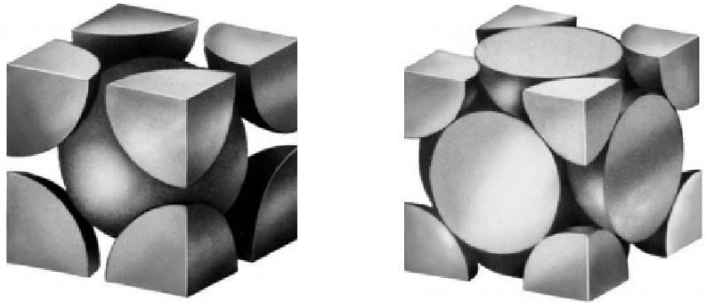


Рис. 1.6. Схема принадлежности атомов в кристаллической решетке

Для графического изображения кристалла его вписывают в пространственную систему координат *X, Y, Z*. Оси координат называют кристаллографическими осями. За единицу измерения вдоль каждой оси принимается период решетки, т. е. длина ребра элементарной ячейки, эту размерность называют индексами Миллера. Система ко-

ординат позволяет обозначить кристаллографические плоскости и направления в кристалле.

Правила обозначения следующие: если плоскость пересекает ось, то индекс по этой оси равен 1, а если плоскость параллельна координатной оси, ее индекс равен 0.

Рассматривая разные плоскости кубической объемно-центрированной решетки, рис. 1.7 а, видим, что плотность атомов в них различна. Так, плоскость (100) имеет 4 атома, но каждый атом принадлежит одновременно четырем плоскостям, поэтому на долю каждой плоскости приходится 1 атом = (1/4 × 4). Плоскости (110) принадлежат два атома. Из них один атом, находится в углу (1/4 × 4) и 1 атом, находится в центре куба и целиком относится к данной плоскости, рис. 1.7 в. Следовательно, в плоскости (110) плотность атомов по сравнению с плотностью в плоскостях (100) и (111), рис. 1.7 б, более высокая.

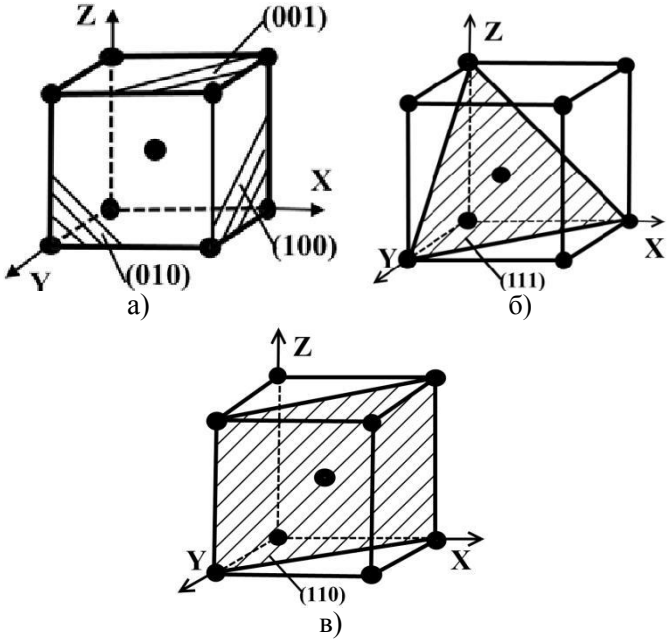


Рис.1.7. Атомные плоскости в кубической объемно-центрированной решетке

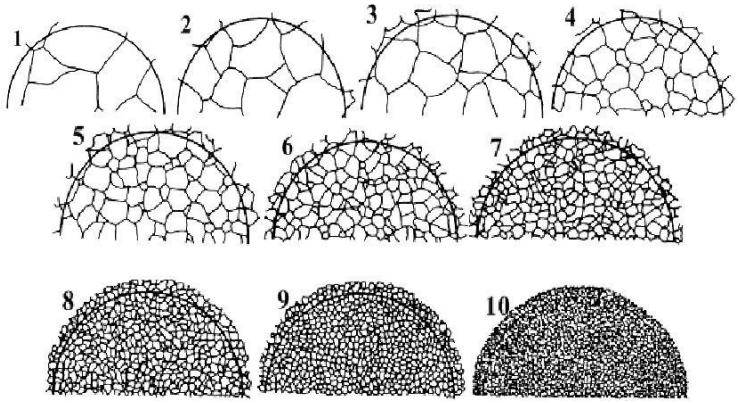


Рис. 4.6. Шкалы для определения величины зерна (ГОСТ 5639-82)

Для определения размеров частиц используются объект-микрометр и окуляр-микрометр микроскопа. Объект-микрометр представляет собой металлическую или стеклянную пластинку с нанесенной на нее шкалой длинной 1 мм. Металлический объект-микрометр показан на рис. 4.7 а. В центре металлической пластинки помещена шкала с ценой деления 10 мкм. Стеклянный объект-микрометр приведен на рис. 4.7 б. Он представляет собой стеклянную пластину на одну поверхность, которой, напылением в вакууме, нанесен слой металла толщиной около 1 мкм. Затем на металле, методом фотолитографии, нанесена шкала с ценой деления 5 мкм.

Окуляр-микрометр микроскопа отличается от обычного окуляра этого же микроскопа наличием шкалы имеющей 100 делений. Причем, шкала неподвижно закреплена в корпусе окуляра, а его система линз смонтирована в обойме с внешней ходовой резьбой. Такая конструкция позволяет производить наводку на резкость путем вращения обоймы, индивидуально, для каждого оператора. Цена деления зависит от применяемого объектива микроскопа.

Для определения цены деления окуляр-микрометра на предметный столик микроскопа вместо шлифа устанавливают объект-микрометр, и шкалы обоих микрометров совмещают, как показано на рис. 4.8, здесь *a* — шкала объект-микрометра, *b* — шкала окуляра-микрометра.

Продолжительность травления зависит от увеличения, применяемого для изучения шлифа микроскопа. При малом увеличении травить следует дольше, чем при большом увеличении. Для ряда материалов признаком окончания травления является слабое потускнение полированной поверхности. Металлы и сплавы, имеющие структуру твердых растворов, сохраняют блестящую поверхность и в твердом виде — нержавеющая сталь, никель, магний и другие. Продолжительность травления устанавливают опытным путем, последовательно просматривая шлиф под микроскопом.

Промывают шлифы проточной дистиллированной или кипяченой водой комнатной температуры. Чрезмерная, а также недостаточная промывка и горячая вода приводят к окислению поверхности. После промывки водой образцы необходимо промыть в спирте. При этом удаляются остатки травящего раствора, и поверхность высыхает без окисления, которое происходит при сушке на воздухе.

Для выявления ряда структур требуется многократная полировка, чередующаяся с травлением. Это относится к чистым металлам, α — латуни, α — бронзе, аустениту нержавеющей стали, титановым и другим сплавам.

4.5.4 Методы количественной металлографии

Метод визуальной оценки. В металлографической практике этот метод получил широкое распространение благодаря своей простоте. Его недостаток-малая точность. Метод состоит в том, что рассматри-ваемая микроструктура приближенно оценивается по стандартным шкалам ГОСТ 5639-82 «Методы выявления и определения величины зерна» и близкой к ним шкале *E*19 *ASTM* (Американское общество по испытанию материалов — *American Society for Testing and Materials*),
в которых есть набор стандартных рисунков или микрофотографий. Образец такого набора приведен на рис. 4.6.

Под размером зерна принято понимать величину его среднего диаметра, выявляемого в поперечном сечении. Это определение условно, т. к. действительная форма зерна в металлах меняется в широких пределах — от нескольких микрометров до миллиметров. Размер зерна оценивается в баллах по специальной стандартизованной шкале и характеризуется числом зерен, приходящихся на 1 мм^2 поверхности шлифа при увеличении в 100 раз, рис. 4.6.

Вследствие того, что в разных плоскостях решетки плотность расположения атомов неодинаковая, физические, химические, механические и другие свойства в разных направления различны. Такое разнообразие свойств кристаллов, зависящее от направления осей симметрии называется анизотропией.

1.5.3 Основы энергетики физико-химических процессов

Представление о строении атомов, о природе химических связей и кристаллической структуре в сочетании с использованием законов термодинамики позволяют теоретически обосновать превращения, происходящие в физико-химических системах. Системой называют совокупность веществ (химических элементов или химических соединений) между которыми обеспечена возможность обмена энергией и процессов диффузии.

Фазой называется однородная часть системы, ограниченная от другой части системы поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачкообразно. Компонентами системы называются химические элементы или соединения, из которых может быть образована любая фаза системы. Например, система, состоящая изо льда и воды. Она гетерогенна, т. е. неоднородна. Состоит из двух фаз, кристаллической — льда и жидкой — воды. Образована система из одного компонента — молекулы воды H_2O. Компонент, в свою очередь, получен из двух элементов: водорода и кислорода.

Внутренняя энергия тела складывается из потенциальной энергии, обусловленной электростатическими силами (Кулоновским взаимодействием), внутриатомной (молекулярной) энергией и кинетической энергии атомов (молекул), которая зависит от температуры тела. Температура *T* (от латинского *temperatura* — надлежащее смешение, нормальное состояние), является термодинамическим параметром, характеризующим состояние термического равновесия макроскопической системы. Внутреннюю энергию тела *E* нельзя измерить непосредственно, можно определить только изменение ее величины:

$$E = Q - A,$$

где *Q* — теплота, [Дж];
A — работа, [Дж].

Тепловые эффекты превращений в физико-химических системах выражают при условии изобарного процесса: $P = const = 1$ атм.; $T = const = 25$ °С

Вызвано это тем, что такие условия чаще других реализуются как в исследовательских лабораториях, так и в производстве.

Количество внутренней энергии тела определяется запасом теплоты, которое оно получило из окружающей среды. При неизменном давлении и постоянной температуре тело получает такое количество теплоты, какое оно отдает в эту среду, т. е. пребывает в термодинамическом равновесии. Изменение внешней температуры или давления нарушает равновесие, содержание теплоты изменяется.

Величина, характеризующая запас тепловой энергии, т. е. теплосодержание системы называется энтальпией, обозначается *H*, измеряется в Дж/г или Дж/моль. Стандартные значения энтальпии образования (теплоты образования) различных химических соединений из конкретных элементов приведены в таблицах термодинамических свойств веществ и соединений (1). Количественно энтальпия равна:

$$H = G + TS,$$

где *G* — энергия затраченная на совершение работы или отданная в окружающую среду; ее называют свободной энергией или потенциалом Гиббса — по имени американского ученого Джозия Гиббса, одного из основателей термодинамики, измеряется в Дж.

S — энтропия (слово происходит от двух греческих *эн-* содержание и *тропэ-* поворот, превращение) показывает количество связанной энергии, т. е. количество энергии которая сохраняется в теле при заданной температуре *T*. Единицей измерения является Дж/Т.

Все процессы в природе протекают самопроизвольно: от состояния с более высокой энергией к состоянию с низкой энергией, при этом не вся энергия системы может быть превращена в работу. Связь работоспособности системы *G* и ее теплоспособности *H* выража-ются зависимостью:

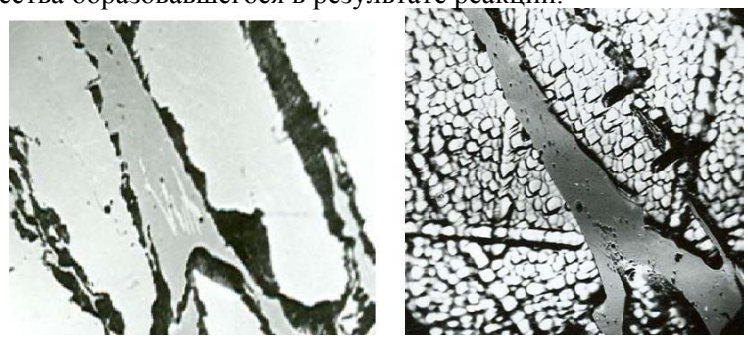
$$G = H - T S.$$

Неиспользованная (связанная) энергия определяется величиной *S* — изменением энтропии процесса *S*. Коэффициентом пропорциональности служит абсолютная температура *T*.

можно, например , что темной полосе будет сопутствовать светлая полоса, возможно также появление сдвоенной темной полосы

Эффективность методики выявления микроструктуры металлов и сплавов под воздействием химических реагентов демонстрируется рис. 4.5. На фотографии, рис. 4.5 а, показан шлиф сплава на основе системы Cr—Ta—Si в поляризованном свете. Сплав состоит из двух фаз. Одна относятся к кубической сингонии, это кремний, а третья фаза представляет собой твердый раствор замещения $Cr_{0,8}Ta_{0,2}$ Si_2 и относится к гексагональной сингонии. Кристаллы кубической структуры более темные, чем гексагональной. После травления этого шлифа в селективном растворе кристалл кубической сингонии сохранил свою форму, а поверхность кристалла твердого раствора растворилась, вскрыв микрокристаллическую структуру, рис. 4.5 б.

Чем больше физико-химическое различие фаз в сплаве по электрохимическому потенциалу и по растворимости, тем более успешно их можно выявить. Растворы, действие которых сводится к окислению или обменному взаимодействию с данной фазой, способствуют окраске зерен, т. к. на поверхности кристалла образуется тонкий слой вещества образовавшегося в результате реакции.



а) б)

Рис. 4.5. увеличение 390×

Травление шлифа осуществляют погружением его в раствор или смачиванием его поверхности из капельницы или пипетки. Метод погружения требует большого объема реактивов и соответственно хорошей приточной и вытяжной вентиляции, поэтому предпочтительней пользование пипеткой.

После получения качественного отпечатка образец устанавливают под микроскоп для измерения длины диагонали. Измерение производят с помощью винтового окулярного микрометра МОВ-1-16х. Совмещая отпечаток с перекрестием, пользуясь нониусами, измеряют длину диагоналей отпечатка.

4.5.3 Выявление микроструктуры сплавов методом травления

В отличие от образования контраста при освещении шлифа поляризованным светом, контраст изображения кристаллов в белом свете формируется не структурой поверхности зерен, а рельефом у границ зерен. Поэтому при работе с микроскопом «на отражение» микрошлиф подвергают специальной химической обработке с целью создания микрорельефа связанного с его внутренним строением.

После травления монометаллических образцов или однофазных сплавов, однородных по составу, выявляются границы между зернами, рис. 4.4 а. Обусловлено это тем, что дефекты при кристаллизации вытесняются на поверхность кристалла, поэтому металл, в этих местах, легче растворяется в травящих растворах.

В случае травления гетерогенных сплавов, скорости растворения различных фаз сильно отличаются, при этом образуются границы по типу, приведенному на рис. 4.4 б.

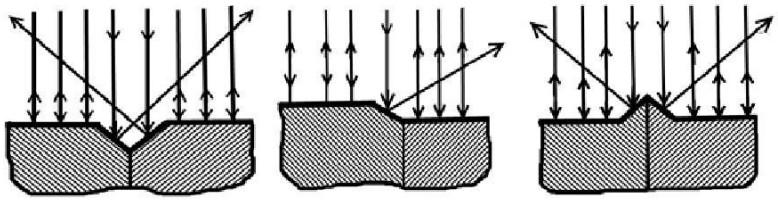


Рис. 4.4. Схема образования изображения рельефных границ зерен

Последний тип границы между зернами, рис. 4.4 в, возникает в ходе травления многих сплавов и даже технически чистых металлов с небольшим содержанием примесей.

Во всех случаях этот рельеф приводит к образованию темной полосы в изображении границы . При обычном микроскопическом исследовании эта темная полоса может выглядеть по-разному. Воз-

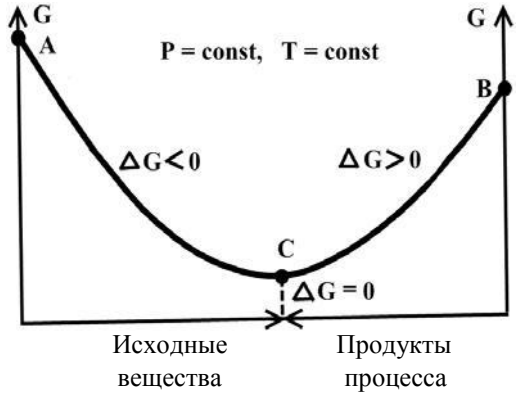


Рис. 1.8. Изобарно-изотермический потенциал физико-химической системы

На рис. 1.8 показано значение изобарного потенциала для системы из исходных веществ ($G = A$), предполагаемых продуктов их взаимодействия ($G = B$) и значение G для системы в промежуточных состояниях. При заданных внешних условиях (P и T) от точки A до точки C т. е. при $G < 0$ возможно протекание, каких- либо процессов — плавления, кристаллизации, полиморфных превращений или химических реакций.

Если потенциал Гиббса равен 0, то это означает, что система находится в термодинамическом равновесии, при котором реакции не происходят, и в определенном количестве сосуществуют как исходные вещества, так и продукты их взаимодействия. Если при тех же внешних условиях $G > 0$, то превращения системы не возможны.

Установлено, что между кристаллическим и жидким состояниями металлов существует много общего. Прежде всего, природа сил связей между атомами в жидком и твердом состояниях одна и та же. Теплоемкость тел в жидком и твердом состояниях мало различаются. Рентгенограммы, снятые с жидких металлов, показывают наличие определенных линий, хотя и размытых, что также указывает на определенный порядок расположения атомов в жидкой фазе.

Это позволило Российскому физику-теоретику Я.И. Френкелю сформулировать положение, что «тепловое движение частиц в жидком состоянии имеет тот же характер малых колебаний около средних равновесных положений, как и в случае твердых тел».

В отличие от кристаллического состояния, которое является стабильным, регулярные комбинации атомов в жидком состоянии весьма недолговечны — нарушаются в одних — и возникают в других участках, т. е. в жидкости возникают временные атомные группировки, взаимное расположение атомов в которых соответствует положению атомов в кристалле. Таким образом, структура расплавленного метал-ла имеет ближний порядок, т. е. аморфна.

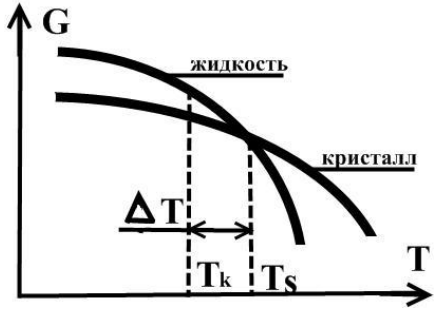


Рис. 1.9. Зависимость изобарного потенциала металла от температуры металла

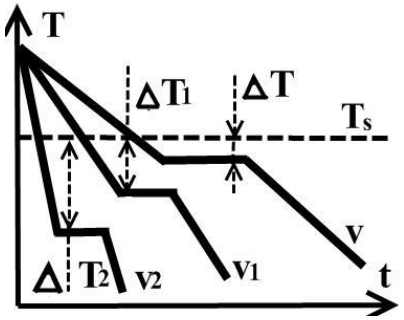
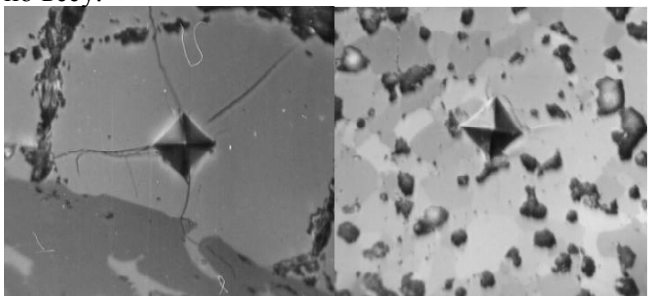


Рис. 1.10. Режимы охлаждения

Переход металла из жидкого состояния в твердое (кристаллическое) состояние называется кристаллизацией . Кристаллизация протекает вследствие перехода структуры к более устойчивому состоянию и обеспечивается диффузионными процессами. Свободные энергии жидкого и твердого состояний металла уменьшаются с повышением температуры, рис. 1.9. При достижении температуры T_S свободные

ем хорошо просматриваются трещины, распространяющиеся радиально от отпечатка алмазной пирамидки. Разрушение кристалла указывает на слишком большую нагрузку на идентор, такие отпечатки следует выбраковывать. Чтобы получить четкий отпечаток и не разрушить при этом кристалл, необходимо заменить гирьку другой, меньшей по весу.



а) б)

Рис. 4.3. Отпечатки алмазной пирамиды на шлифах сплава системы Cr—Ta—Si, увеличение ×600

Разрушившийся кристалл указывает на то, что сплав, из которого изготовлен шлиф, не отжигался после кристаллизации в изложнице и поэтому имеет повышенную хрупкость и соответственно высокую твердость.

На образце, изготовленном методом порошковой металлургии (рис. 4.3 б) виден четкий отпечаток пирамидки и множество темных небольших образований. Это поры, возникшие в процессе прессования и спекания исходного порошкообразного материала.

На обеих фотографиях просматриваются темные и светлые кристаллы, что указывает на их принадлежность к разным кристаллическим структурам. Кроме этого, на литом образце, по границам между зернами, имеются выделения небольшого количества избыточной фазы кубической сингонии-кремния, что указывает на неравномерное распределение примесей по всему объему слитка.

Для сплава полученного методом порошковой металлургии характерно отсутствие локально сосредоточенных примесей. Они равномерно распределены по всему объему материала в дисперсном состоянии. Поэтому их влияние на прочностные характеристики, и электрофизические свойства материала сказываются незначительно.

Шлиф фиксируют в специальном зажиме так, чтобы исследуемая поверхность образца располагалась параллельно рабочей плоскости стола. Затем помещают на столик и при помощи микроскопа выби-рают место для нанесения отпечатка. Рукояткой, поворачивая столик на 180 ° вокруг вертикальной оси, подводят выбранное на образце место под острие алмазной пирамиды и плавно опускают на образец.

Давление на пирамиду регулируют гирьками из комплекта к прибору. Продолжительность выдержки под нагрузкой должна быть от 5 до 10 с, после чего алмазный наконечник возвращают в исходное положение. Калибровку прибора осуществляют на контрольных об-разцах, которые в виде стальных плиток прилагаются в комплекте к микротвердомеру. В связи с тем, что сплавы могут обладать местной неоднородностью, приводящей к искажению формы отпечатка, воз-никают погрешности в измерениях. Поэтому для прецизионных из-мерений микротвердости материалов калибровку прибора следует производить на монокристаллах хлористого натрия. Его свежеколо-тая поверхность имеет микротвердость 182 МН/м^2 (18,7 кГ/мм^2).

Микротвердость вычисляют по формуле:

$$H = \frac{P}{Sd^2} = \frac{1{,}854P}{d^2},$$

где P — нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконеч-нику, Н (кгс);

d — среднее арифметическое длины обеих диагоналей квадрат-ного отпечатка, мм^2;

S — условная площадь боковой поверхности полученного отпе-чатка, мм^2.

На рис. 4.2 схематически показан процесс образования отпечат-ка. При вдавливании алмазной пирамиды 1 в тело кристалла 2 проис-ходит пластическая деформация и образуется отпечаток 3. Чем легче в материале движутся дислокации, тем он более пластичен, и соот-ветственно у него меньше твердость.

Хрупкость кристалла является своеобразной мерой его твердо-сти. На рис. 4.3 приведены фотографии шлифов сплава одного и того же состава системы Cr—Ta—Si. Фотографии получены на металло-графическом микроскопе в поляризованном свете. Один из образцов изготовлен методом литья (рис. 4.3 а), а другой методом порошковой металлургии (рис. 4.3 б). На кристалле образца изготовленного лить-

энергии жидкого и твердого состояний равны. Температура T_S назы-вается теоретической температурой кристаллизации.

Процесс кристаллизации развивается, если созданы условия, при которых свободная энергия твердого металла меньше, чем жидкого. Из рис. 1.9 видно, что это возможно только тогда, когда жидкость ох-лаждается ниже точки T_s, например, до температуры T_k , называемой фактической температурой кристаллизации. Разность температур

T = T_s — T_k называется степенью переохлаждения.

Процесс кристаллизации изображают кривыми в координатах температура — время. На рис. 1.10 приведены кривые охлаждения металла при кристаллизации с различной скоростью v. На первом этапе, когда металл находится в жидком состоянии, температура по-нижается равномерно до температуры кристаллизации T_k , лежащей ниже температуры T_s . При достижении температуры T_k, на кривой охлаждения появляется горизонтальная площадка, т. к. отвод тепла в окружающую среду компенсируется выделяющейся при кристалли-зации скрытой теплотой фазовых превращений, в данном случае кри-сталлизации.

После окончания кристаллизации металла температура вновь понижается равномерно. Из кривых кристаллизации, изображенных на рис. 1.10, видно, что чем больше скорость охлаждения, тем больше степень переохлаждения и тем при более низкой температуре проис-ходит процесс кристаллизации.

В природе, проявление скрытой теплоты кристаллизации, мы на-блюдаем во время снегопада. Как правило, начало снегопада сопрово-ждается потеплением. Это результат выделения тепловой энергии по-лученной молекулами воды при испарении. При кристаллизации паров воды и образовании снежинок тепло выбрасывается в атмосферу.

1.6 Методика эксперимента

Горячий спай термопары, защищенный чехлом от соприкоснове-ния с жидким металлом, должен быть погружен и зафиксирован в расплаве с таким расчетом, чтобы спай находился в середине объема металла.

Условия эксплуатации термопар в технологических установках и аналитических существенно отличаются. Так в промышленном тер-мическом оборудовании от зоны измерения температуры до измери-

тельных и регулирующих приборов, как правило, бывают большие расстояния, поэтому применяют удлинительные и компенсационные провода. Удлинительные провода изготавливают из тех же, сплавов что и термоэлектроды и применяют в комплекте с термопарами из цветных металлов на основе меди, никеля и других.

Компенсационные провода изготавливают из других по составу материалов, чем термоэлектроды и применяют для термопар из благородных металлов на основе платины и платинородиевого сплава. В этих случаях в качестве компенсационного провода используется медная проволока.

Удлинительные и компенсационные провода позволяют передавать сигнал с термопары с небольшой потерей точности, вполне приемлемой для производства.

В аналитических установках требуется предельно высокая точность измерения температуры. Поэтому удлинительные и компенсационные провода не применяются. Кроме этого, в соответствии с Межгосударственным стандартом «Преобразователи термоэлектрические. Общие технические условия. ГОСТ 6616-94» и Государственным стандартом «Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования. ГОСТ Р 8.585-2001», таблицы значений т.э.д.с. для термопар всех типов как для их калибровки так и для эксплуатации даны для единого стандартного условия измерения — свободные концы термопар должны иметь температуру 0 °С.

Принято, что химически чистая вода плавится и кристаллизуется при 0 ^{O}С. Поэтому чтобы обеспечить поддержание свободных концов термопары при температуре 0 °С в сосуд Дьюара необходимо загружать лед и воду, из которой он получен, максимально чистой. В водопроводной воде присутствуют CO_2 , сульфиды, хлориды, оксиды железа и другие примеси. В зависимости от химического состава примесей и их количества в воде меняются ее физико-химические свойства, в том числе и температура кристаллизации и плавления. Показателем чистоты воды является ее электрическое сопротивление. Чем меньше примесей в воде, тем больше ее электрическое сопротивление. Дистиллированная вода имеет сопротивление $0{,}5 \times 10^{6}$ Ом × см. Более чистую воду получают с помощью установки для финишной очистки воды типа УФ-400. Ее колона заполняется смесью ионообменных смол — катионитами и анионитами. Удельное электрическое сопротивление воды на выходе из установки достигает

он царапает минерал с твердостью n, значит, его твердость *H* по Моосу имеет значение $n < H < n+1$.

В зависимости от твердости испытуемого материала выбирается тот или иной метод. Однако все перечисленные методы определяют усредненную величину твердости материала независимо от числа его кристаллических фаз, т. к. размеры идентора во много раз превосходят размеры кристаллитов. Поэтому для исследования микрокристаллической структуры материалов применяют микротвердомер.

Наиболее популярным в металлографии считается микротвердомер ПМТ-3 в комплекте с окуляром МОВ-1-16х. Он предназначен для измерения микротвердости шлифов материалов методом вдавливания в испытуемый материал алмазной пирамидки. Диапазон нагрузки на алмазный идентор от 0,0196 Н до 4,9 Н (от 0,002 до 0,500 кгс). Увеличение микроскопа микротвердомера определяется выбором объектива и может быть 130×, 500× или 800×.

Микротвердомер состоит из штатива, представляющего собой массивное основание, на котором установлена колонка с внешней ленточной резьбой для перемещения в вертикальной плоскости тубуса микроскопа. Механизм нагружения, закрепленный на тубусодержателе, имеет шток, в который вставляется алмазная пирамидка. В верхней части штока расположен цилиндрический выступ, на который помещают гирьки, входящие в комплект микротвердомера.

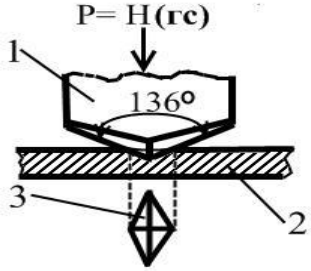


Рис. 4.2. Схема получения отпечатка алмазной пирамидкой

Предметный столик подвижно закреплен на основании штатива и при вращении подводит шлиф или в поле зрения микроскопа или под алмазную пирамидку. Верхняя часть столика, на которую устанавливается изучаемый образец, может перемещаться с помощью винтов в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

60—70 градусов, цвета кристаллов $Cr_{0,9}Ta_{0,1}$ Si $_2$ изменяются. Желтые кристаллы становятся красными, красные становятся желтыми, а кремний всегда остается черного цвета.

Таким образом, на полированном шлифе, используя поляризованное освещение, можно выявить присутствие одноосных кристаллов и кристаллов кубической сингонии, закономерность их расположении в сплаве. Кроме этого в соответствии с ГОСТ 1778 -70, ГОСТ 21073.1-75, ГОСТ 21073.2-75 можно произвести измерения и расчеты количества каждой из фаз. Произвести измерения гранулометрического состава пор материалов порошковой металлургии, определить количество неметаллических включений в сплавах.

4.5.2 Измерение микротвердости материалов

Твердость (английское *hardness* (H)- твердость) это свойство материала сопротивляться проникновению в него другого, более твердого тела. Для измерения твердости существует несколько методов измерения:

1) Метод Бринелля — твердость определяется по диаметру отпечатка, оставляемому металлическим шариком, вдавливаемым в тестируемый материал, обозначается HB.

2) Метод Роквелла — твердость определяется по относительной глубине вдавливания алмазного конуса в тестируемый материал, обозначается HR. Метод Виккерса — твердость определяется по площади отпечатка, оставляемого четырехгранной алмазной пирамидкой, вдавливаемой в тестируемый материал, обозначается HV.

3) Метод Шора — твердость определяется по глубине вдавлива-ния закаленной стальной иглы под действием пружины. Используется для определения твердости полимерных материалов. Шкала Мооса — твердость определяется по тому, какой из десяти стандарт-ных минералов царапает тестируемый материал, и какой материал из десяти стандартных минералов царапается тестируемым материалом. Шкала разработана в 1811 г. немецким минералогом Ф. Моосом. В качестве эталонов испльзуются10 минералов. Они расположены в порядке возрастающей твердости. Самый мягкий тальк-1, далее гипс — 2 -, затем кальцит 3, флюорит — 4, апатит — 5, ортоклаз — 6, кварц — 7, топаз — 8, — корунд — 9, алмаз — 10. Если испытываемый кристалл можно поцарапать минералом с твердостью $n + 1$, а сам

20×10^6 Ом × см. Химическая чистота такой воды и льда позволяют с высокой точностью обеспечить нулевую температуру холодным концам термопар.

В интервале температур от 0 до + 3,98 °С вода сжимается, т. е. плотность ее увеличивается, и она опускается вниз. Более холодная вода, т. к. она менее плотная, остается на поверхности и замерзает, а подо льдом сохраняется положительная температура. Благодаря этому рыбы могут жить в замерзших водоемах, когда температура воздуха опускается ниже 4 °С.

В придонном пространстве сосуда Дьюара так же возможно накопление воды с температурой отличной от нуля. Поэтому отбор воды из «дьюара» перед добавлением очередной порции льда необходимо производить резиновой грушей с самого дна.

1.7 Получение экспериментальных данных

Свойства металла во многом зависят от размеров кристаллов составляющих его структуру. Величина зерна, в свою очередь, зависит от степени переохлаждения металла в процессе его кристаллизации. Оптимизацию скорости снижения температуры расплава можно осуществить, руководствуясь законом охлаждения Ньютона, который гласит: всякое тело, имеющее температуру выше окружающей среды, будет охлаждаться, причем скорость охлаждения зависит от величины теплоемкости тела и коэффициента теплоотдачи.

В нашем случае тигель с расплавленным металлом массой m теряет количество теплоты Q равное:

$$Q = - cm\,(T - T_0),$$

где c — удельная теплоемкость металла;

T — температура плавления;

T_0 — температура окружающей среды.

Коэффициент теплоотдачи α системы можно рассчитать, пользуясь законом охлаждения Ньютона:

$$\alpha = \frac{Q}{(T - T_0)St},$$

где S — площадь поверхности образца;

t — время продолжительности охлаждения.

Изменять скорость охлаждения тигля можно с пульта автоматизированной системы регулирования температуры нагрева и охлаждения нашей установки.

Постарайтесь экспериментами и расчетами получить такой режим охлаждения, который бы приблизил полученные Вами результаты к теоретической температурой кристаллизации исследуемого металла.

В приложении 1 таблице 1 приведены физические характеристики металлов необходимые для проведения расчетов. Удельная теплоемкость металлов дана в кристаллическом состоянии и давлении 760 мм рт. ст. Плотность ρ металлов дана при температуре 20 °С. Изменения плотности металла $\Delta\rho$ при температуре их плавления приведены в процентном отношении к их плотностям при 20 °С.

1.8 Последовательность выполнения работ

1. С помощью преподавателя или лаборанта ознакомиться с устройством оборудования и приборов.

2. Подготовить к работе инструменты, материалы и рабочий дневник. Рабочий дневник в виде таблицы оформить на компьютере и распечатать к началу эксперимента. Образец оформления дневника приведен в приложении 1 таблице 2. Инструменты протереть бязевой салфеткой смоченной в бензине. Кусачками отделить от заготовки металла небольшие кусочки для взвешивания.

2. На лабораторном столе во время работы не должно находиться посторонних предметов.

3. Работать нужно в перчатках, аккуратно, результат опыта зависит от чистоты проведения эксперимента. Образцы материалов брать только пинцетом.

4. Включить измерительные приборы и пульт автоматизированной системы регулирования температуры для приведения их в рабочее состояние.

5. Проверить работоспособность лабораторных весов ВЛР-200. Лабораторные весы позволяют определить массу с точностью до 0,01 г. К весам прилагается комплект гирь, называемый разновесом. Гири из разновеса берут пинцетом. При взвешивании предмета его кладут на левую чашку, а гири на правую. Весы имеют приспособле-ние, называемое арретиром, которое поддерживает чашки весов в не-

пазон вращения столика 0—360 °. Диапазон перемещения механизма микрометрической фокусировки 0—2 мм. Устройство фокусирования объективов: диапазон перемещения 2 мм; цена деления шкалы 2 мкм.

Предметный стол: пределы перемещения в двух взаимно перпендикулярных направлениях, от 0 до 30 мм и от 55 до75 мм, цена деления шкалы — 1 мм, цена деления шкалы с нониусом.- 0,1 мм.

На фотографиях, рис. 4.1, показан шлиф сплава системы Cr—Ta—Si. Предварительно проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что он состоит из кристаллов двух фаз. Основу сплава составляет тройное соединение $Cr_{0,9}Ta_{0,1}Si_2$ относящееся к ГПУ сингонии, вторая фаза- кремний с кристаллической решеткой типа ГЦК.

Из кристаллофизики известно, что все кристаллы, кроме кристаллов кубических сингоний, оптически анизотропны. Поэтому одноосные кристаллы, относящиеся к тетрагональной, ГПУ, тригональной сингониям при облучении поляризованным светом меняют окраску, цвет которой зависит от угла скрещивания николей и свойств самого материала. Кристаллы с кубической кристаллической решеткой изотропны и независимо от положения николей всегда остаются темными.

В поле зрения микроскопа, рис. 4.1 а, видно, что кристаллы верней части шлифа окрашены в светло-желтый цвет, центральная часть шлифа окрашена в красный цвет, на фотографии светлый и темный тона.

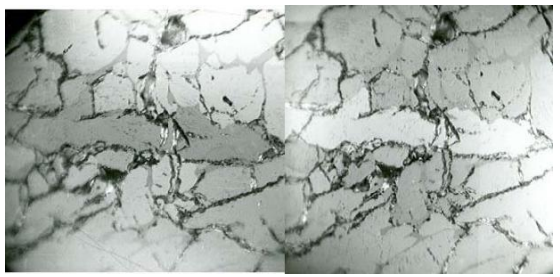


Рис. 4.1. Шлиф сплава системы Cr—Ta—Si в поляризованном свете, увеличение ×250.

Избыточная фаза, кремний, располагающаяся по границам меж-ду зернами кристаллов тройного соединения $Cr_{0,9}Ta_{0,1}Si_2$, имеет чер-ный цвет. При повороте анализатора относительно поляризатора на

отличить детали микроструктуры. Поэтому исследования ведут в поляризованном свете с использованием призмы Николя. Она изобретена в 1828 г. британским физиком В. Николем и предназначена для получения света, поляризованного в одной плоскости.

Призма, ее принято называть николем, состоит из кристалла прозрачного кальцита, разрезанного на две части под определенным углом к кристаллографическим осям, а затем склеенного канадским бальзамом. Параллельный пучок света, входя в призму, разбивается на два поляризованных световых пучка. Для одного пучка показатель преломления кальцита равен 1,53, т. е. близок к показателю преломления канадского бальзама и поэтому беспрепятственно проходит сквозь него. Для другого пучка показатель преломления — 1,658, поэтому дойдя до поверхности бальзама, целиком отражается и поглощается оправой николя. Таким образом, через николь проходит световой пучок с показателем преломления 1,53, поляризованный в определенной плоскости.

Для работы в поляризованном свете необходимо иметь две призмы — поляризатор и анализатор. Николи называются скрещенными, когда их плоскости поляризации повернуты одна относительно другой на 90 °. Поляризованный свет позволяет выявлять структуру объектов, лежащую за пределами обычного оптического разрешения.

В микроскопе перед осветительной системой помещается поляризатор, а после объектива — анализатор. Поляризатор пропускает к предмету только поляризованный свет. В случае, когда сам предмет создает поляризацию, он может изменять плоскость поляризации падающего света, поэтому видимый образ может порождаться анализатором. Т. к. период кристаллической решетки не превышает одного нанометра, а это во много раз меньше длины волны видимого света (400—700 нм), кристалл можно рассматривать как однородную, но анизотропную среду. Оптическая анизотропия связана с симметрией кристаллов.

При скрещенных николях поляризатора и анализатора в поле зрения микроскопа видны темные, светлые или окрашенные анизотропные элементы кристаллического образца.

Микроскоп металлографический рабочий ММР-4 предназначен для наблюдения и фотографирования микроструктуры металлов и сплавов в отраженном свете в светлом поле при прямом и косом освещении и поляризованном свете. Увеличение от ×50 до ×1600. Диа-

рабочем состоянии. Чтобы привести весы в рабочее положение, нужно опустить арретир. Снимать и класть предметы и разновесы следует при опущенном арретире (нерабочее состояние) . Взвешивание можно считать законченным, если отклонение стрелки весов влево и вправо от средней черты станет одинаковым. После взвешивания сразу же вернуть гирьки в разновес.

6. При взвешивании следует соблюдать следующие правила: -

не ставить на чашку весов горячие и мокрые предметы;

- при работе с жидкостями не допускать попадания жидкости на весы и разновесы;

- не класть взвешиваемое вещество прямо на чашку весов, а только в специальную посуду — чашку Петри, бюкс или на полимерную пленку;

- брать гирьки только пинцетом и не пользоваться ими из другого разновеса;

- после взвешивания ничего не оставлять на весах.

7. Взвесить на лабораторных весах навеску исследуемого металла с точностью до 0,1 г.

8. Пользуясь пинцетом, загрузить в тигель кусочки металла навески.

9. Все работы, выполняемые с анализируемым металлом и обезжириванием инструментов, должны производиться в перчатках.

10. Измерить т.э.д.с. термопары в тигле с загруженным металлом при температуре окружающей среды. Записать в рабочий журнал.

11. На электронном секундомере задать интервал времени между точками измерения температуры расплава 10 секунд.

12. Задать на пульте автоматизированной системы температуру нагрева тигля на 25 % выше температуры плавления исследуемого металла.

13. Включить нагрев тигля. Зафиксировать время начала нагрева.

14. После достижения расплавом заданной температуры, контроль вести по прибору на пульте автоматизированной системы, нагрев тигля отключить и произвести запуск электронного секундомера.

15. По сигналу секундомера записывать в Рабочий журнал величину т.э.д.с. считываемую с дисплея вольтметра.

16. После охлаждения металла до температуры окружающей среды, измерения прекратить.

17. Отключить пульт автоматизированной системы нагрева, вольтметр и секундомер от электрической сети.

18. Пользуясь таблицей 3, приведенной в приложении 1, перевести показания вольтметра из мВ в °С и записать в рабочий журнал.

19. На основе полученных результатов в системе координат температура—время построить график зависимости температуры расплава от времени его охлаждения. График можно получить двумя способами — вычертить на бумаге или использовать программу *Microsoft Excel* с последующим распечатыванием графика на принтере.

20. Пользуясь законом охлаждения Ньютона рассчитать коэффициент теплоотдачи в окружающую среду системы тигель-металл. Исходными данными для расчета являются результаты измерений и данные таблицы 1.

21. Рассчитать количество скрытой теплоты кристаллизации, отдаваемое в окружающую среду расплавленным металлом. Исходными данными для расчета являются построенный Вами график и данные таблицы 1.

22. Определить температуру переохлаждения анализируемого металла. Исходными данными для расчета являются построенный Вами график и данные таблицы 1.

23. В письменной форме составить анализ хода кривых охлаждения расплава металла и описать критические точки на этом графике.

24. Со всеми вопросами, возникающими в процессе проведения эксперимента сразу же обращаться к преподавателю или лаборанту.

1.9 Содержание отчета о выполненной работе

1. Задание на проведение лабораторной работы
2. Заполненный Рабочий журнал для проведения термического анализа.
3. Электронную модель атома химического элемента применяемого для изготовления конструкционных сплавов, с объяснением его влияния на свойства сплавов.
4. Построенные по результатам измерения график охлаждения расплавленного металла в системе координат температура — время.
5. Анализ кривых и описание критических точек на полученном графике.

мерности образования структуры, исследуя микроструктуру металлов и не металлических материалов путем наблюдения с помощью светового и электронных микроскопов, а также изменения механических, электрических, магнитных, тепловых и др. физических свойств материала в зависимости от изменения его структуры.

Информация о структуре необходима для нахождения связи «структура — свойство», а установленные закономерности образования структуры используются для прогнозирования свойств изготавливаемых сплавов. Микроструктура металлического материала определяется формой, размерами, относительным количеством и взаимным расположением кристаллов отдельных фаз или их совокупностей.

Формирование и изменение внутреннего строения металла происходит в результате фазовых превращений, вследствие пластической деформации, облучения, отдыха, рекристаллизации, спекания и т. д. Результаты всех этих явлений и реакций, их взаимосвязь, условия и причины возникновения анизотропии свойств поликристаллических материалов как раз и выявляются при проведении металлографического анализа. Он позволяет установить связь химического состава, условий производства и обработки сплава с его микроструктурой и свойствами. К числу его достоинств относится наглядность, малая продолжительность и большой объем информации о структуре, получаемой при исследовании образца.

4.5.1 Металлографическая микроскопия

Для глаза человека, при удалении от объекта наблюдения на расстояние наилучшего видения — около 250 мм , среднестатистическое нормальное разрешение составляет 0,176 мм. Размеры большинства мелких кристаллов, деталей микроструктуры металлов и сплавов значительно меньше этой величины. Микроскоп (с греческого *микрос* — маленький и *скопос* — смотрю) как раз и является тем прибором, который необходим для получения увеличенных изображений, а также измерения объектов или деталей структуры, невидимых невооруженным глазом.

При работе с микроскопом на отражение контраст изображения формируется за счет гашения или отражения света на микронеровностях поверхности изучаемого образца. Очевидно, что в этом случае на полированной зеркальной поверхности изучаемого образца нельзя

4.2 Задание

Изучить устройство металлографического оборудования и правила работы с ним.

Освоить технологический процесс приготовления микрошлифов. Определить цену деления окуляр-микрометра при заданном увеличении объектива. Измерить величину зерна в сплавах ПОС-61 и ПОС-40, сделать заключение о зернистости сплава и его механических свойствах.

Освоить методику измерения микротвердости фаз на шлифах металлов и сплавов

4.3 Оборудование и инструменты

Микроскоп металлографический рабочий ММР-4. Одношпиндельный шлифовально-полировальный станок марки «Шлиф-1 М-1», скорость вращения диска 500 об/мин. Микротвердомер ПМТ-3, ТУ 3-3-1377-83.

Планшайбы ситалловые; напильники длиной 250 мм, плоские, с насечками № 3, 4, 5; чашки Петри диаметром 80—120 мм; пипетки медицинские; бюксы емкостью 10—20 мл; тиски слесарные настольные; пинцет медицинский.

4.4 Раздаточные материалы

1. Зубопротезная самотвердеющая пластмасса АСТ-Т стирокрилл. Состоит из порошка (полимера) и жидкости (мономера).

2. Фетр или биллиардное сукно; уайтспирит; бензин авиационный ГОСТ 1012-82; шкурка шлифовальная зернистостью 4,3; набор шкурки для тонкой шлифовки от М 40 до М 14, ГОСТ 10054-82; салфетки из бязи отбеленной ГОСТ 29298-05.

3. Химический травитель состава: вода дистиллированная — 5 мл; глицерин — 8 мл; плавиковая кислота (HF) — 1 мл; азотная кислота (HNO3)-0,5 мл. Все химические реактивы должны иметь марку «хч» или «чда».

4.5 Теоретические сведения

Металлография (от слов металл и графия) наука о структуре металлов и сплавов; составная часть металловедения. Изучает законо-

6. Расчет коэффициента теплоотдачи в окружающую среду системы тигель-металл в соответствии с законом охлаждения Ньютона

7. Расчет количества скрытой теплоты кристаллизации, сбрасываемой в окружающую среду расплавленным металлом.

8. Описание влияния степени переохлаждения анализируемого металла в процессе кристаллизации на его свойства.

9. Фамилия, имя и отчество студента, номер группы, дата проведения лабораторной работы, подпись студента и преподавателя.

1.10 Вопросы для самопроверки

1. Какая существует связь между свободной энергией металла и окружающей средой?

2. Чем обусловлено наличие горизонтальной площадки на кривой охлаждения металла

3. Какое физическое явление положено в основу работы термопары, ее конструкция?

4. Какая физическая величина называется теплоемкостью?

5. Чем обусловлена электропроводность металлов и почему диэлектрики не проводят 5. электрический ток?

6. Что такое термический анализ?

7. Какие приборы применяются для измерения температуры?

8. В чем суть закона Зеебека?

9. Из каких металлов изготавливают ветви термопар?

10. Как в металл попадает скрытая теплота кристаллизации?

11. Какие превращения происходят с металлом, когда его потенциал Гиббса меньше нуля?

12. Какие параметры микроструктуры металлов характеризуют индексы Миллера?

13. Какие типы кристаллических решеток имеют металлы?

14. Почему при плавлении у металлов изменяется плотность?

1.11 Библиографический список

1. Самохоцкий, А.И. Металловедение / А.И. Самохоцкий, М.Н. Кунявский, Т.М. Кунявская. — М. : Металлургия, 1990. — 416 с.

2. Котик, Ф.И. Контроль металлов и сплавов в машиностроении / Ф.И. Котик, С.Г. Ибрагимов. — М. : Машиностроение, 1990. — 248 с.

3. Коваленко, В.С. Металлографические реактивы. Справочник / В.С. Коваленко. — М. : Металлургия, 1991. — 120 с.

4. Пилюшенко, В.Л. Справочник по практическому металловедению / В.Л. Пилюшенко, Б.Б. Винокур, С.Е. Кондратюк, Е.Л. Зац и др. — Киев : Техника, 1984. — 135 с.

5. Какие условия необходимы для формирования дендритов в расплавленном металле при его кристаллизации?

6. Пользуясь диаграммой состояния сплавов системы Sn—Pb определить количество олова, которое может раствориться в твердом свинце.

7. На какое свойство металла указывает его вязкий излом?

8. Какое физическое явление положено в основу работы элементов Пельтье, их конструкция?

9. Почему гипосульфит, расплавленный в пробирке, остается в жидкой фазе при температуре ниже температуры его плавления?

3.10 Библиографический список

1. Гуляев, А.П. Металловедение / А.П. Гуляев. — М. : Ком Книга, 1994. — 263 с.

2. ГОСТ Р 8.625-2006 Термометры сопротивления из платины, меди и никеля. Общие технические требования и методы испытаний.

3. Котик, Ф.И. Контроль металлов и сплавов в машиностроении / Ф.И. Котик, С.Г. Ибрагимов — М. : Машиностроение, 1990. — 248 с.

4. Самохоцкий, А.И. Металловедение / А.И. Самохоцкий, М.Н. Кунявский, Т.М. Кунявская. — М. : Металлургия, 1990. — 416 с.

Лабораторная работа № 4
Металлографический анализ металлов и сплавов

4.1 Цель работы

Студент должен изучить конструкцию и принцип работы металлографического оборудования. Выработать навыки приготовления микрошлифов материалов для проведения физических анализов. Освоить методику проведения металлографического анализа металлов и сплавов.

13. После окончания кристаллизации, под микроскопом МБС-9 в режимах: на просвет и в отраженном свете, изучить полученную структуру гипосульфита.

14. Результаты наблюдения записать в рабочий дневник.

15. Со всеми возникающими вопросами сразу же обращаться к преподавателю или лаборанту.

3.8 Содержание отчета о выполненной работе

1. Название и цель работы
2. Задание на проведение лабораторной работы
3. Назначение и краткое описание оборудования и приборов.
4. Подробный расчет массы навески и количества теплоты необходимые для получения 6 мл расплава галлия.
5. Расчет потребляемой нагревательным элементом электрической мощности необходимой для плавления расчетного количества галлия.
6. График—зависимость температуры нагревателя от напряжения питания.
7. График—зависимость количества выделяемой тепловой энергии нагревателем от напряжения питания.
8. Рисунки и описание макроструктуры поверхности образцов закристаллизованных при разных температурах.
9. Рисунки и описание процесса формирования структуры гипосульфита.
10. Фамилия, имя и отчество студента, номер группы, дата проведения лабораторной работы, подпись студента и преподавателя.

3.9 Вопросы для самопроверки

1. Как называются частицы организующие процесс кристаллизации металлов?
2. От каких факторов зависит размер зерен закристаллизовавшегося металла?
3. Какие дефекты образуются в металле в процессе его кристаллизации?
4. В чем заключаются отличия между микроструктурой поликристаллического тела и монокристаллического?

Лабораторная работа № 2
Диаграммы состояния двойных сплавов

2.1 Цель работы

Привить студентам практические навыки пользования диаграммами состояния сплавов при разработке технологических процессов. Обучить приемам получения экспериментальных данных при выполнении термического анализа и на их основе научиться определять критические точки по диаграммам двойных сплавах металлов. Эти навыки позволят в дальнейшем разрабатывать оптимальные режимы термической обработки конструкционных материалов.

2.2 Задание

1. Ознакомиться с конструкцией и принципом работы установок для проведения термического и дифференциального термического анализов.
2. Изучить методику проведения термического и дифференциального термического анализов.
3. Провести термический анализ и дифференциальный термической анализ оловянно-свинцовым припоям ПОС-61 и ПОС-40.
4. Определить число степеней свободы заданного сплава на точке ликвидуса.

2.3 Оборудование

Установка дифференциального термического анализа; электронный секундомер; микровольтметр; милливольтметр; лабораторные весы ВЛР- 200.

2.4 Инструменты и раздаточные материалы

Плоскогубцы, кусачки для металла, пинцет медицинский. Перчатки безворсовые полиэтиленовые , разового пользования; салфетки из бязи отбеленной ГОСТ 29298-05.

Металлы: припой оловянно-свинцовый марки ПОС-61, ГОСТ 21931-76; припой оловянно- свинцовый марки ПОС-40, ГОСТ 2193-76.

Дополнительные материалы: бензин Калоша (Б-70), он же растворитель нефрас БР–2, ТУ 38.401-67-108-92.

2.5 Теоретические сведения

2.5.1 Фазовый состав сплавов на основе металлов

Чистые металлы, как правило, обладают низкой прочностью и в ряде случаев не обеспечивают требуемых физико-химических и технологических свойств. Поэтому в технике их применяют редко. Наиболее широко используют сплавы. Сплавы получают сплавлением или спеканием двух или более металлов. Вещества, образующие сплавы, называются компонентами.

Сплав может состоять из двух или большего числа компонентов и образовывать одну или несколько фаз. Фазой называется физически и химически однородная часть системы (металла или сплава) свойства которой скачкообразно меняются на поверхности раздела от остальных частей системы. В сплавах, в зависимости от физико-химического взаимодействия компонентов, могут образовываться следующие фазы: жидкие растворы, твердые растворы, химические соединения.

Различают твердые растворы замещения и твердые растворы внедрения. При образовании твердого раствора замещения атомы растворенного компонента замещают часть атомов растворителя в его кристаллической решетке.

При образовании твердого раствора внедрения атомы растворенного компонента располагаются в междоузлиях (пустотах) кристаллической решетки растворителя, где для них имеется свободное пространство.

При образовании любого твердого раствора кристаллическая решетка всегда искажается, и периоды ее изменяются. При образовании твердого замещения период решетки может увеличиться или уменьшиться в зависимости от соотношения атомных радиусов растворителя и растворенного компонента. В твердом растворе внедрения период решетки растворителя всегда возрастает.

7. Приступить к изучению полученных образцов кристаллического галлия в соответствии с заданием. Со всеми возникающими вопросами сразу же обращаться к преподавателю или лаборанту.

8. Выполнение лабораторной работы по кристаллизации гипосульфита с применением затравки:

- все работы выполнять в перчатках;
- ложечкой засыпать гипосульфит в пробирку, заполнив ее на 1/4 по высоте;
- закрепить пробирку в металлическом штативе с лапками. Отверстие пробирки должно быть направлено в сторону от себя и других работающих;
- расплавить гипосульфит на пламени спиртовки;
- охладить пробирку до температуры окружающей среды. Контроль произвести мануально, осторожно проведя пальцем от холодного конца пробирки к ее донной части с расплавом;
- пинцетом бросить в пробирку с расплавом один кристаллик гипосульфита. Наблюдать за процессом кристаллизации в пробирке.

При манипулировании пробиркой необходимо использовать держатель.

9. Приступить к описанию процесса кристаллизации и изучению полученных образцов гипосульфита в соответствии с заданием.

10. Выполнение лабораторной работы по кристаллизации гипосульфита с формированием неоднородной структуры:

- расплавить в пробирке гипосульфит, два предметных стекла нагреть до 40 °С;
- на левый край одного из них положить пластинку из фторопласта размером (50 × 5 × 0,5) мм, затем приблизительно в центре предметного стекла поместить около 0,15 мл расплава;
- другое предметное стекло наложить на первое, совместив их по периметру. Капля расплавленного гипосульфита будет раздавлена между стеклянными пластинками и примет клинообразную форму.

11. Поместить собранные пластины на кристаллизационное устройство и посредством изменения напряжения на элементах Пельтье, в соответствии с заданием, установить требуемую скорость охлаждения.

12. Визуально или через лупу наблюдать за процессом кристаллизации.

охлаждения в различных зонах. Кроме этого, со стороны острия клина количества материала недостаточно для формирования крупноразмерных кристаллических образований.

3.7 Последовательность выполнения работ

1. С помощью преподавателя или лаборанта ознакомиться с устройством оборудования и приборов.

1. На лабораторном столе во время работы не должно находиться посторонних предметов.

2. Все работы, выполняемые с анализируемым металлом и обезжириванием инструментов, должны производиться в перчатках. Работать нужно аккуратно, результат опыта зависит от чистоты проведения эксперимента. Образцы материалов брать только пинцетом.

3. Подготовить к работе инструменты, материалы и рабочий дневник.

Инструменты протереть бязевой салфеткой смоченной в бензине. Кусачками отделить от заготовки металла небольшие кусочки для взвешивания.

4. Включить измерительные приборы и кристаллизационную установку для приведения их в рабочее состояние.

5. Выполнение лабораторной работы с металлическим галлием:

- взвесить на лабораторных весах навеску исследуемого металла с точностью до 0,1 г;

- пользуясь пинцетом загрузить в фарфоровую лодочку кусочки металла и нагреть ее выше температуры плавления исследуемого металла на 25 %. Нельзя наклоняться над лодочкой, в которой происходит нагревание металла. После достижения расплавом заданной температуры нагрев тигля отключить;

- после охлаждения металла до температуры окружающей среды, измерения прекратить.

- отключить стабилизатор напряжения и омметр и от электрической сети.

6. После смены полярности стабилизированного напряжения питающего модуль лодочка с металлом будут интенсивно охлаждаться. Регулируя выходное напряжение стабилизированного источника можно изменять, в соответствии с заданием, скорость охлаждения металла.

Твердые растворы замещения с неограниченной растворимостью могут образоваться только при соблюдении определенных условий. Прежде всего, компоненты должны обладать одинаковыми по типу кристаллическими решетками (изоморфными). Различие размеров атомов компонентов не должно превышать определенной величины характерной для каждой пары металла. Так для сплавов на основе меди эта разница не должна превышать 14—15 %, а для сплавов на основе железа 9 %.

Твердые растворы внедрения возникают в тех случаях, когда диаметр атома растворенного элемента гораздо меньше атома растворителя. Поэтому растворы этого типа образуются при растворении в металле, например, в железе углерода, азота или водорода, т . е. элементов с очень малым атомным радиусом. Твердые растворы внедрения могут быть только ограниченной концентрации, поскольку число пор в решетке ограничено, а атомы основного компонента сохраняются в узлах решетки. Роль этого вида твердого раствора значительна в сталях и чугунах.

Химические соединения метал образованные по закону нормальной валентности, существенно отличаются от их твердых растворов. Прежде всего, кристаллическая решетка соединения отличается от решеток исходных компонентов. Атомы в решетке химического соединения располагаются упорядоченно, т. е. атомы каждого компонента расположены закономерно и по определенным узлам решетки. В соединении всегда сохраняется кратное массовое соотношение элементов. Это позволяет выразить их состав простой формулой A_nB_m, где A и B — соответствующие элементы; n и m — простые чис-ла.

Свойства соединения резко отличаются от свойств образующих его компонентов.

Температура плавления постоянная. В отличие от твердых растворов химические соединения обычно образуются между компонентами, имеющими большое различие в электронном строении атомов и кристаллических решеток.

Соединения одних металлов с другими носят общее название интерметаллидов или интерметаллических соединений. Химическая связь между атомами в интерметаллидах преимущественно металлическая.

2.5.2 Правило фаз в диаграммах состояния двойных сплавов металлов

Система — это совокупность бесконечно большого числа сплавов, образованных двумя или несколькими металлами. В металловедении изучают сплавы, в которые входит несколько элементов. Поэтому, когда говорят «система Bi—Sb» или «система Sn—Pb», это означает, что рассматривают сплавы, состоящие из этих элементов. В системе Fe—Fe_3C изучают взаимоотношение между Fe и химическим соединением Fe_3C.

В сплавах фазами могут быть чистые металлы, жидкие или твердые растворы, химические соединения. Фазы отличаются одна от другой по агрегатному состоянию (жидкий висмут и твердый висмут — две разные фазы), химическому составу, т. е. концентрации компонентов в каждой фазе, типу кристаллической решетки (сплав железа с углеродом с решеткой ОЦК и ГЦК — тоже две разные фазы). Число сосуществующих фаз обозначают буквой Ф. Сплавы, состоящие из двух элементов, принято называть двухкомпонентными системами, из трех компонентов трехкомпонентными системами. Число компонентов обозначают буквой К.

Некоторое *число независимых переменных*, таких как температура, концентрация элемента в сплаве, давление, которые можно изменять в определенных пределах, не нарушая равновесия, называют *числом степеней свободы*. Равновесным называется состояние сплава, которое не изменяется во времени. При равновесии сохраняется чис-ло сосуществующих фаз. Если при этом условии можно менять толь-ко температуру (одна переменная), то число степеней свободы равно единице; если и температура и состав фазы должны быть постоянны-ми, то число степеней свободы будет равно нулю. Число степеней свободы обозначают буквой С.

Закономерности всех изменений системы в зависимости от внутренних и внешних условий подчиняются правилу фаз. Правило фаз устанавливает возможное число фаз и условия, при которых они могут существовать в данной системе, т. е. в сплаве из данного числа компонентов. Правило фаз выражает зависимость между количеством фаз, числом компонентов и числом степеней свободы системы:

$$С = К + В - Ф,$$

Возможности макроанализа позволяют наблюдать динамику кристаллизации и рост дендритов другого легкоплавкого кристаллического вещества — гипосульфита.

Его бесцветные прозрачные кристаллы плавятся при температуре 48 °С. В этом эксперименте нагрев вещества производим в пробирке. Нагревать можно только небольшие количества веществ, не более 1/3 пробирки. Пробирку закрепить в держателе или лапке штатива в слегка наклоненном положении, отверстие пробирки должно быть направлено от себя и от других работающих. Осторожно небольшим пламенем спиртовки прогреть всю пробирку, а затем все ее содержимое.

Получив расплав, осторожно охлаждаем его до комнатной температуры (20 °С), и он должен оставаться в жидкой фазе. Но только стоит бросить в него кристаллик гипосульфита или резко встряхнуть пробирку, как часть гипосульфита очень быстро перейдет в кристаллическую форму, причем получается смесь расплавленного и кристаллического гипосульфита. Температура смеси равняется температуре плавления гипосульфита, т. е. 48 °С.

Благодаря чему поднялась температура и почему кристаллизуется только часть гипосульфита? При переходе расплава в кристалл внутренняя энергия уменьшается, и освобождаемая энергия распределяется по всей массе смеси, повышая ее температуру. Кристаллизация прекращается, когда вся смесь окажется нагретой до температуры плавления. Кристаллы при этом имеет форму параллелепипедов.

Другой эксперимент с расплавленным гипосульфитом заключается в следующем. Между двумя предметными стеклами, расположенными относительно друг друга под небольшим углом в вертикальной плоскости, так что бы образовался клин, помещаем каплю расплавленного гипосульфита. Расплав, смачивая поверхности стекол, растекается между ними. Эту сборку помещаем на охлаждающую поверхность кристаллизационного устройства. Наблюдать процесс формирования структуры можно через лупу.

В зоне максимальной толщины расплава формируются дендриты. По мере уменьшения толщины материала в сторону острия клина, образуются крупные кристаллы. В области минимальной толщины наблюдаем мелкие кристаллы.

Неоднородность структуры объясняется тем, что клинообразная по форме толщина материала обуславливает неравномерную скорость

В определенных условиях галлий склонен к сильному переохлаждению и может сохраняться в расплавленном состоянии длительное время при 0 °С. При внесении затравки, т. е. искусственного центра кристаллизации, происходит быстрая его кристаллизация.

Конструкция кристаллизационной установки позволяет форсировано производить смену режима нагрева металла, вплоть до его плавления, на режим охлаждения при минусовой температуре. Это обеспечивает возможность изменять в широком диапазоне степень переохлаждения расплава. В результате стало реальностью получать структуру затвердевшего металла как мелкокристаллической, на подобие аморфной, так и крупнозернистой. Для изучения строения полученных слитков их необходимо разломать на 2—3 части.

Исследуют строение материалов невооруженным глазом, а также с помощью лупы или микроскопа до ×50 кратного увеличения. Такие исследования называют макроскопическим анализом, или макроанализом. Строение материала, изучаемое при макроанализе, называют макроструктурой. Макроанализ находит применение в промышленности для выявления таких дефектов строения материалов как трещины, раковины, шлаковые включения, химические и структурные неоднородности в отливках, а также для оценки характера разрушенных изделий.

Макроанализ по виду излома. По характеру разрушения изломы подразделяют на хрупкие, вязкие и усталостные, последние здесь не рассматриваются. Хрупкий излом имеет блестящую кристаллическую поверхность, на которой достаточно четко видны зерна определенных размеров и формы, т. к. разрушение происходит без значительной пластической деформации. Хрупкое разрушение может быть межкристаллическим, по границам зерен, и транскристаллическим, по телу зерен вследствие большой концентрации точечных и линейных дефектов. Это наиболее опасный и быстрый вид разрушения, приводя-щий к преждевременному внезапному отказу деталей в условиях эксплуатации.

Вязкий излом имеет матовую поверхность и обычно волокнистое строение с зернами сильно искаженных размеров и формы, т. к. разрушение сопровождается значительной пластической деформацией. Разломам слитков галлия, в зависимости от их структуры, будут присущи характерный вид как хрупкого, так и вязкого разрушения.

где С — число степеней свободы;

К — число компонентов;

Ф — число фаз;

В — внешние переменные факторы (температура, давление).

Вследствие того что атмосферное давление принимаем за постоянную величину переменный фактор давления будет равен В = 1. Из других внешних переменных факторов необходимо учитывать только температуру, тогда:

$$С = К + 1 - Ф.$$

Эта формула является основой при пользовании диаграммами состояния.

Рассмотрим возможные случаи равновесия для однокомпонентных систем — чистого металла. Если в однокомпонентной системе, например в чистом металле, имеется одна фаза (жидкий или кристаллический металл), то К = 1 и Ф = 1. Следовательно, С = 1 + 1 – 1 = 1, т. е. имеется одна степень свободы. Это значит, что можно нагреть или охладить металл в определенном интервале температур, при этом он будет однофазным — жидким или твердым.

Если в момент плавления или затвердевания в однокомпонентной системе имеются две фазы, например, жидкий и твердый металл, то К = 1, Ф = 2, следовательно, С = 1 + 1 - 2 = О, в этом случае не имеется ни одной степени свободы. Следовательно, система находится в равновесии, которое возможно лишь при постоянной температуре. Поэтому, температура плавления и температура затвердевания однокомпонентных систем, в том числе и чистых металлов, всегда постоянны и пока не исчезнет одна фаза, т. е. расплавится твердая часть при нагреве или затвердеет жидкая часть при охлаждении, температура остается неизменной. На кривой охлаждения, или нагревания, этой температуре соответствует горизонтальная площадка, протяженность которой равна времени выделения скрытой температуры кристаллизации или плавления соответственно.

2.5.3 Диаграммы состояния сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Диаграмма состояния представляет собой графическую зависимость состояния сплавов данной системы от их концентрации, химического состава, и температуры. По ней можно установить, какие

превращения происходят в сплавах при нагреве и охлаждении, определить, при каких температурах произойдет затвердевание.

Диаграммы состояния строят экспериментальным путем на основе результатов термического анализа, изучения структур сплавов в твердом состоянии, по результатам физических методов исследований.

Кривые охлаждения сплавов, характеризующие процессы, протекающие в расплавах по ходу их кристаллизации, получают на установке термического анализа металлов, рис. 1.8. Термический анализ это анализ превращений, происходящих в сплаве при нагреве или охлаждении. Тепловые эффекты превращений обнаруживаются по вызванным ими изменениям температуры. В процессе термического анализа устанавливают сам факт превращения и определяют температуру, при которой оно протекает. Суть метода заключается в непрерывной регистрации температуры исследуемого образца при плавном нагреве или охлаждении. На полученных кривых *температура — время* все превращения проявляются в виде характерных перегибов и горизонтальных площадок.

Ранее мы рассмотрели, что площадки на кривой охлаждения появляются при кристаллизации однокомпонентных систем, т. е. чистых металлов. Затвердевание сплава двухкомпонентной системы происходит при других условиях, т. к. в соответствии с правилом фаз К = 2, Ф = 2, следовательно, С = 2 + 1 - 2 = 1, т. е. имеется одна переменная. Значит, равновесие между жидкой и твердой фазой при затвердевании сохраняется в интервале температур. На кривой охлаждения появятся точки температуры начала и конца затвердевания.

На рис. 2.1 а) показано семейство кривых охлаждения сплавов системы Bi—Sb, построенных в системе координат температура — время. Первая кривая, с горизонтальной площадкой, характеризует чистый металл — висмут. Кривая с точками 1—1^1 представляет сплав содержащий 90 % Bi и 10 % Sb. В каждом последующем сплаве, 2—2^1, 3—3^1 и так далее, концентрация Sb увеличивается на 10 % , и соответственно снижается на 10 % содержание Bi. Кривые связывают характер изменения температуры кристаллизации сплавов со временем, т. е. со скоростью их охлаждения.

Точками 1, 2, 3, …, 9 обозначены критические температуры начала кристаллизации сплавов. Соединив эти точки между собой, по-

Таблица 3.1.Типы структурных образований. Классификация атомных объединений по структурному признаку

Размерное состояние	Единичные атомы	Кластеры	Наночастицы	Конденсированный металл
Диаметр, нм	0,1—0,3	0,3—10	10—100	Свыше 100
Количество атомов	1—10	10—10^6	10^6—10^9	Свыше 10^9
Структурный состав	Элементарная ячейка	Ближний порядок	Мелкодисперсный кристаллический	Поликристаллический

В процессе любых агрегатных превращений поглощается или выделяется энергия. Для превращения m граммов кристаллического галлия в жидкое состояние, удельная теплота плавления, которого λ, Дж/кг, необходимо передать ему количество теплоты Q, Дж.

$$Q = \lambda \cdot m.$$

В соответствии с законом Джоуля—Ленца количество теплоты, выделяемое модулем, зависит от питающего напряжения U, величины тока I и времени t его работы.

$$Q = U \cdot I \cdot \quad t.$$

Принимая холодильный коэффициент модуля равным $\eta = 0{,}5$ можно вычислить электрическую мощность, потребляемую нагревательным элементом, необходимую для плавления заданного количества галлия.

При плавлении галлия его теплопроводность и электропроводность увеличиваются, а не уменьшаются, как у других металлов. Свободные электроны переносят большую часть теплового потока; поэтому жидкие металлы имеют более высокую теплопроводность по сравнению с жидкими неметаллами.

Орторомбическая структура кристаллической решетки галлия образована не отдельными атомами, как обычно у металлов, а двухатомными молекулами. Она представляет случай сосуществования молекулярной и металлической структур. Молекулы Ga_2 сохраняются и в жидком галлии, плотность которого больше плотности твердого металла. Это создает предпосылки к образованию крупных кластеров.

(от греческого слова *dendrite* — дерево). Несмотря на причудливую древовидную форму, кристаллографическая ориентация дендритного кристалла одинакова для всех его ветвей.

По мере роста ветвей более высокого порядка постепенно заполняются все промежутки, ранее занятые жидким металлом. Когда все промежутки дендрита заполнены, наблюдать дендритное строение трудно. Только в условиях, при которых не хватает жидкого металла для заполнения пространства между осями, например, в поверхностных слоях кристаллизующегося металла или в усадочной раковине, когда жидкий металл уходит на заполнение пространства между осями кристаллов, образующихся в нижележащих слоях, дендритная структура выявляется отчетливо. На рис. 3.3 показана фотография дендрита, извлеченного из усадочной раковины.

Формирование дендритов и кристаллической структуры в процессе кристаллизации можно визуально наблюдать при кристаллизации расплавленного гипосульфита.

3.6.3 Методика эксперимента

Повышение температуры металла приводит к увеличению амплитуды колебаний частиц образующих кристаллическую решетку. Расстояние между ними увеличивается, нарушается гармония колебаний, ослабляются силы связи и кристалл, претерпевая фазовое превращение, переходит в жидкое состояние. Отношение критических амплитуд, вызывающих плавление, к межатомному расстоянию, может составлять 7—8 % и более. Расплавленный металл состоит из кластеров с упорядоченным расположением атомов и соседствующей неупорядоченной зоной. Кластеры могут превращаться в неупорядоченную зону и наоборот формироваться вновь из этой зоны.

В зависимости от скорости охлаждения структура закристаллизованного материала может быть и аморфной и крупнокристаллической. Классификация атомных объединений по структурному признаку приведена в таблице 2.1.

Технические возможности кристаллизационного устройства позволяют производить экспериментальные работы в интервале температур +80 — -30 °С. Поэтому для изучения процесса кристаллизации можно брать легкоплавкие материалы — металлический галлий и гипосульфит.

лучим линию, выше которой все сплавы системы находятся в жидком состоянии. Эта линия называется ликвидусом.

Точками 1^1 , 2^1, 3^1, …, 9^1 на кривых обозначены критические тем-пературы конца кристаллизации. Соединив их, получим линию, ниже которой все сплавы системы находятся в твердом состоянии. Эта ли-ния называется солидусом.

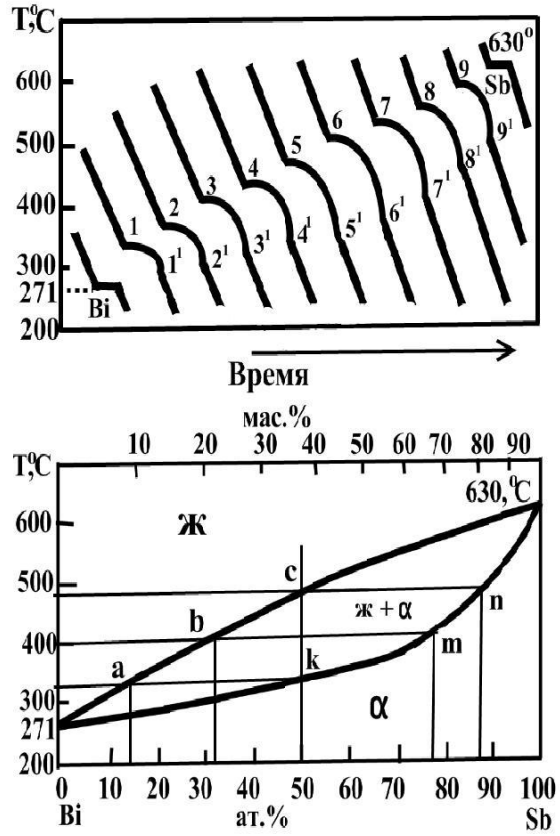


Рис. 2.1. Схема построения диаграммы состояния сплавов с неограниченной растворимостью в твердом состоянии

Перенеся с кривых охлаждения точки критических температур на сетку в координатах температура — концентрация химических

элементов получим диаграмму состояния сплавов системы Bi—Sb. Для приобретения практических навыков пользования диаграммами состояния сплавов, рассмотрим процесс кристаллизации на примере сплава содержащего 50 % Sb, линия *ck*, на рис. 2.1 б.

До температуры 480 °С, выше точки с — точки ликвидуса, сплав находится в жидком состоянии. При 480 ^{0}С начинается кристаллизация сплава. Т. к. компонентов два — Bi и Sb, фаз тоже две — жидкая и твердый раствор, то по правилу фаз число степеней свободы равно С = 2 + 1 - 2 = 1. Следовательно, кристаллизация происходит в интервале температур и сопровождается изменением состава фаз. Для определения относительного количества сосуществующих фаз и структурных составляющих этого сплава проведем отрезок горизонтальной линии, изотерму, внутри диаграммы до пересечения с линиями границ двухфазной области. Изотерма *cn*, рис. 2.1 б, пересекает линию солидуса в точке *n*. Спроектировав точку n на ось концентраций, можно определить химический состав твердой фазы. На оси концентраций читаем, что в расплавленном сплаве при 480 °С твердая фаза содержит 86 % сурьмы.

С понижением температуры по линии *ck* кристаллы твердого раствора продолжают выделяться, а их состав меняется по линии солидуса. Поэтому при 400 °С в равновесии с жидкостью будут находиться кристаллы, состав которых определяется точкой *m*, что соответствует 77 % Sb. И наконец, при 320 °С в точке *k* твердый раствор будет состоять из 50 % Sb и 50 % Bi. Одновременно с изменением состава кристаллов происходит изменение состава жидкости. При понижении температуры состав ее меняется по линии ликвидуса от точки *c* до точки *a*. Следовательно, происходит перераспределение атомов висмута и сурьмы между жидким расплавом и твердым раствором.

Следует обратить внимание на то, что в соответствии с диаграммой в рассмотренном интервале температур от 480 до 320 °С выделяются кристаллы, более богатые сурьмой — тугоплавким компонентом, чем в исходном сплаве. Однако в условиях равновесия к концу затвердевания все кристаллы этого сплава должны быть однородны и иметь одинаковый состав, соответствующий точке *k*, т. е. 50 % Bi и 50 % Sb. Это означает, что все кристаллы других составов, которые образуются в процессе кристаллизации по линии *ck*, в конечном итоге, должны принять химический состав соответствующий точке *k*.

ращивании новых более горячих слоев на более холодную грань кристалла.

Посторонние газы, хорошо растворимые в маточной среде, но плохо захватываемые растущим кристаллом, образуют на фронте роста грани пузырьки, которые захватываются кристаллом, если скорость роста превосходит некоторую критическую. Так же захватываются и посторонние твердые частицы из маточной среды, становящиеся затем в кристалле источниками внутренних напряжений.

При заливке металла в формы кристаллы зарождаются, прежде всего, на охлаждаемых стенках. Зародыши на стенках ориентированы хаотично, однако в процессе роста «выживают» те из них, у которых направление максимальной скорости роста перпендикулярно к стенке, т. е. в сторону отвода тепла. В результате у поверхности возникает столбчатая зона, состоящая из почти параллельных узких кристаллов, вытянутых вдоль нормали к поверхности.

Если расплав перед фронтом роста кристалла переохлажден, то выступ, случайно возникший на его поверхности, попадает в область большего переохлаждения, скорость роста его вершины увеличивается еще больше. В результате плоский фронт роста разбивается на различные по форме образования.

Рис. 3.3. Дендрит из усадочной раковины, увеличение ×10

Если в переохлажденном расплаве оказывается не плоская поверхность, а маленький кристалл, то выступы на нем развиваются во всех кристаллографических направлениях. Отвечающие максимальной скорости росту грани образуют многолучевую звезду. На этих отростках , их называют осями первого порядка, появляются боковые ветви- оси второго порядка, на них — ветви третьего порядка и так далее. В результате возникает дендритная форма кристаллов, рис. 3.3,

мы. Такие кристаллы называют кристаллитами или зернами. На рис. 1 схематически показан процесс формирования структуры металла при его кристаллизации. Размер зерен может меняться в диапазоне от единиц миллиметров до 0,001 мм. Количество центров кристаллизации и скорость роста кристаллов влияют на величину зерна, а, следовательно, и на свойства металлов. Оба эти фактора зависят от степени переохлаждения, которая в свою очередь определяется скоростью охлаждения.

При большом переохлаждении расплава возникает большое количество зародышей, затвердевание происходит интенсивно, образуются мелкие зерна. При незначительном переохлаждении число центров кристаллизации уменьшается, но вырастают крупные зерна.

3.6.2 Образование дефектов при кристаллизации металлов

Строение реального металла в кристаллическом состоянии существенно отличается от строения идеального кристалла, атомы в котором занимают строго определенные места в кристаллической решетке. В реальном металле имеется значительное количество дефектов строения, что существенно отражается на свойствах материала.

При кристаллизации отельные узлы решетки могут быть не заняты атомами или отдельные атомы могут оказаться в междоузлиях. Эти дефекты называются соответственно вакансиями и дислоцированными атомами. Решетка около таких дефектов на расстоянии одного-двух периодов оказывается в упруго-искаженном состоянии. Такие дефекты, ввиду малых размеров называются точечными.

Наличие внутри кристалла дислоцированных атомов может вызвать сдвиг одной части кристалла относительно другой его части по кристаллической плоскости. В результате образуются одномерные линейные дефекты, которые называются краевыми дислокациями. Кроме их возможно образование винтовых и смешанных дислокаций.

Реальные металлы всегда имеют примеси, которые, как правило, имеют неоднородное распределение в расплаве и соответственно в кристаллитах. Примесь меняет параметр решетки, и на границах областей разного состава возникают внутренние напряжения. Это так же приводит к образованию дислокаций и трещин. Дислокации при кристаллизации из расплава возникают и в результате упругих напряжений в неравномерно охлаждаемом кристалле, а так же при на-

Это выравнивание состава кристаллов осуществляется путем диффузии, т. е. проникновения в кристаллы атомов висмута из жидкого сплава в уже образовавшиеся кристаллы твердого раствора. Поскольку диффузия из жидкой фазы идет быстрее, она в основном и предопределяет выравнивание состава кристаллов твердого раствора во время кристаллизации. Частично состав кристаллов выравнивается вследствие внутрикристаллической диффузии более тугоплавкого компонента — Sb. Диффузия направлена из внутренних частей кристаллов, образовавшихся при высокой температуре, к внешним поверхностям, которые образовались при более низкой температуре. Поэтому в момент кристаллизации они содержат меньше тугоплавкого компонента — Sb.

По достижении температуры соответствующей точке k = 320 °C сплав полностью затвердевает и при более низких температурах, будет состоять из кристаллов однородного твердого раствора.

Подобно описанному процессу происходит кристаллизация двойных сплавов любых металлов образующих неограниченные твердые растворы.

Из конструкционных металлов неограниченные твердые растворы образуют следующие пары: Fe—Ni, Fe—Cr, Fe—Co, Fe—V, Cu—Ni и другие.

2.5.4 Диаграммы состояния сплавов, образующих механическую смесь компонентов

Диаграммы состояния сплавов состоящих из компонентов с неограниченной растворимостью в жидком состоянии, а в твердом состоянии не растворяющихся один в другом, т. е. образующих простую механическую смесь, называются диаграммами эвтектического типа, а смесь кристаллов в сплаве называется эвтектикой. На греческом языке *eutektos* означает — легкоплавкий. Температура плавления эвтектики всегда ниже температуры плавления любого из компонентов образующих этот сплав.

Построение диаграмм состояния эвтектического типа осуществляем теми же приемами, что и построение диаграмм с неограниченной растворимостью в твердом состоянии. Вначале записываем кривые охлаждения сплавов заданного состава, а затем, перенеся с кривых охлаждения точки критических температур на сетку в координатах температура — концентрация химических элементов получаем

диаграмму состояния сплавов системы сплавов Cd—Bi. Линия солидуса в этой диаграмме совпадает с линией эвтектики.

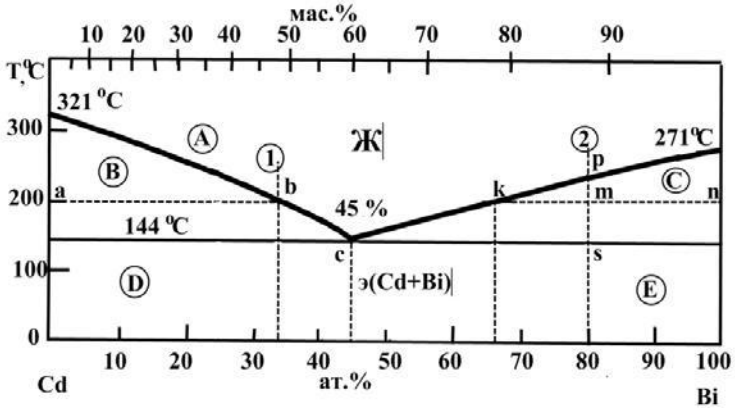


Рис. 2.2. Диаграмма состояния эвтектического типа сплавов Cd—Bi

Особенности кристаллизации сплавов в различных областях диаграммы рассмотрим на примере сплава 1. До ликвидуса, точки *c*, сплав будет находиться в жидком состоянии. В нашем случае двойной сплав имеет одну фазу — жидкий сплав. Согласно правилу фаз К = 2, Ф = 1 и, поэтому, С = 2 + 1 - 1 = 2, следовательно есть две степени свободы. Это значит, что в определенных пределах можно менять температуру и концентрацию сплавов, но их фазовое состояние не изменится, останется жидким.

При температуре 200 °С этого сплава, соответствующей точке *b*, начинается процесс кристаллизации, протекающий при изменяющейся температуре. Поэтому на кривых охлаждения будет, отмечается перегиб на кривой, связанный с выделением теплоты кристаллизации. Проекция точки *b* на ось концентраций покажет состав жидкой фазы сплава 1, который находится в равновесии с кристаллами Cd. Охладившись до температуры 144 °С он будет состоять из некоторого количества кристаллов Bi и жидкого сплава, имеющего состав, соответствующий точке *c*. Но из диаграммы видно, что при этой температуре он должен затвердеть.

Т. к. в жидком сплаве состава, соответствующего точке *c*, имеются и Cd и Bi , которые не растворяются один в другом в твердом

Минимальный размер способного к росту зародыша называется *критическим размером*, а зародыш — устойчивым. Все они разного размера, однако, не все способны к росту. Это объясняется тем, что при кристаллизации энергия Гиббса, уменьшается вследствие перехода части объема жидкого металла в твердое состояние. Одновременно с этим она увеличивается за счет образования поверхности раздела между кристаллической и жидкой фаз, которая обладает энергией поверхностного натяжения.

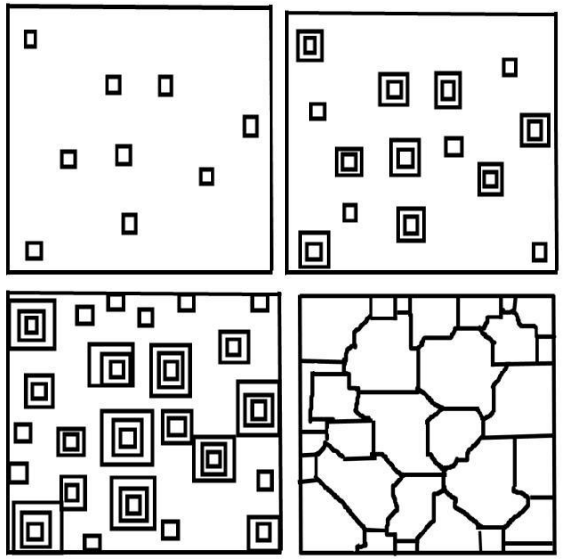


Рис. 3.2. Схема кристаллизации металла

Рост кристаллов заключается в том, что в результате диффузии, к зародышам присоединяются отдельные атомы из окружающего расплава, его еще называют маточной средой. Сначала кристаллы растут свободно, сохраняя правильную геометрическую форму элементарной ячейки металла. Этот процесс длится только до момента встречи граней или ребер соседних растущих кристаллов. В месте соприкосновения кристаллов рост этих граней прекращается, и развивается не весь кристалл, а только те его грани, перед фронтом роста которых находится жидкий металл. В результате внешняя поверхность кристаллов формируются неправильной геометрической фор-

3.5 Раздаточные материалы

Марка используемого металла: Гл-99,9999, ТУ48-4-350. Гал-лий — имеет температуру плавления 29,78 ^{0}C. ^{0}C, теплоемкость 0,331 кДж/(кг·^{O}C), плотность 5,907 г/см^{3} при 20 ^{O}C, плотность расплавленного галлия 6,095 гс/м^{3} при 30 ^{O}C

Гипосульфит (натрий серноватистокислый) $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$.

Бензин Калоша (Б-70), он же растворитель нефрас БР-2, ТУ 38.401-67-108-92, перчатки безворсовые полиэтиленовые, разового пользования; салфетки из бязи отбеленной ГОСТ 29298-05. Пластинка из фторопласта Ф-4, ТУ 6-05-810-88, размером (50 × 5 × 0,5) мм.

3.6 Теоретические сведения

3.6.1 Физика формирования структуры металлов

Одним из основоположников металловедения Д.К. Черновым было установлено, что процесс кристаллизации состоит из двух этапов. На первом происходит зарождение мельчайших частиц кристаллов — зародышей они же центры кристаллизации. На втором этапе зародыши разрастаются в большие кристаллы. Процесс кристаллизации протекает в условиях, когда система переходит к более устойчивому термодинамическому состоянию, т. е. часть тепловой энергия сбрасывается в окружающую среду.

Центрами кристаллизации являются микрообъемы металла внутри жидкости, имеющие правильное расположение атомов в соответствии с кристаллической решеткой данного металла. Они самопроизвольно возникают при переохлаждении металла. Не все возникшие атомно-кристаллические группы могут стать центрами кристаллизации. Очень маленькие, возникнув, снова растворяются, т. е. являются неустойчивыми.

При понижении температуры кинетическая энергия тепловых колебаний частиц уменьшается. Каждое веществу присуща критическая температура, начиная с которой энергия тепловых колебаний становиться меньше энергии связей. С этого момента микрообъемы металла внутри жидкости, имеющие правильное расположение атомов в соответствии с кристаллической решеткой данного металла, стабилизируют свою структуру, т. е. становятся устойчивыми. Эти образования и являются центрами кристаллизации или зародышами.

состоянии, то при 144 °C в процессе кристаллизации должна образоваться структура, представляющая собой механическую смесь кристаллов этих металлов. Эта смесь называется эвтектикой, температура, при которой образуется эвтектика , называется эвтектической. Состав сплава, при котором образуется эвтектика, называется эвтектическим составом. Сплавы, составы которых находятся левее точки эвтектики, называют доэвтектическими сплавами, правее — заэвтектическими сплавами.

В рассматриваемой диаграмме можно выделить пять областей характеризующих агрегатное состояние и структуру сплавов в зависимости от температуры и концентрации компонентов. Область *A* — представляет собой расплав компонентов (Cd и Bi) с неограниченной растворимостью в жидком состоянии; область *B* — состоит из кристаллического Bi и жидкого сплава переменного состава; область *C* — состоит из Cd + жидкий сплав переменного состава; *D* — из Bi + эвтектика (Cd + Bi); *E* — из Cd + эвтектика (Cd + Bi).

Для определения относительного количества сосуществующих фаз и структурных составляющих, какого-то одного конкретного сплава, например сплава 2 на рис. 2.2, пользуются правилом отрезков коноды. Конода — это отрезок горизонтальной линии, проведенной внутри двухфазной области диаграммы состояния до пересечения с линиями границ двухфазной области. Конода *kn,* рис. 2.2, пересекает линию ликвидуса в точке *k.* Спроектировав точку на ось концентраций, можно определить химический состав жидкости. На оси концентраций читаем, что в расплавленном сплаве при 200 °C жидкая фаза содержит 74 % Bi.

По правилу отрезков коноды общую массу сплава приравнивают длине коноды (*kn* при 200 °C), и тогда количество жидкой фазы $Q_ж$ и количество кристаллической фазы $Q_к$ определяются отрезками коноды *km* и *mn* , которые образовались при пересечении коноды с линией сплава 2. Согласно правилу отрезков коноды количество жидкой фазы равно отношению длины отрезка коноды, примыкающей к точке состава кристаллической фазы, к длине всей коноды:

$$Q_ж = \frac{mn}{kn} \cdot 100\ \%.$$

Умножение полученного отношения отрезков на 100 % дает возможность выразить количество жидкой части сплава в процентах к общему количеству сплава.

Количество кристаллической фазы сплава равно отношению длины отрезка коноды, примыкающего к точке состава жидкой фазы, к длине всей коноды:

$$Q_к = \frac{mn}{kn} \cdot 100\ \%.$$

Поскольку в выражение для количественного определения температура не входит, то правило отрезков верно для любых температур и, следовательно, любых двухфазных областей разных диаграмм состояний.

2.5.5 Диаграммы состояния сплавов, образующих ограниченные твердые растворы

Диаграммы состояния этого типа характерны для сплавов, состоящих из компонентов с неограниченной растворимостью в жидком и ограниченной растворимостью в твердом состоянии. В представленных ранее диаграммах состояния сплавов двойных систем рассматривались крайние случаи. В одном случае компоненты в твердом состоянии взаимно растворяются в неограниченном количестве, а в другом не растворяются совсем.

Однако большое количество металлических сплавов обладают ограниченной растворимостью компонентов. Это значит, что один компонент растворяется в другом, но не в любых количествах, а только до определенной концентрации. Если же взять количество растворяемого компонента больше предела растворимости при данной температуре, то часть его, превышающая растворимость, в раствор не войдет. Вследствие этого образуется механическая смесь кристаллов насыщенного твердого раствора и кристаллов избыточного компонента, т. е. в сплаве будут находиться две фазы.

Диаграмма состояния сплавов для случая ограниченной растворимости компонентов представлена системой олово — свинец на рис. 2.3. Свинец в твердом состоянии при температуре ниже 100 °С совершенно не растворяется в олове. Поэтому для облегчения пони-

моэлектрического модуля осуществляют от стабилизированного источника напряжения 4 через переключатель 5.

В первом положении переключателя на ветвь р от источника питания подается «плюс»,а на ветвь *n* — «минус». При этом в верхних *p—n* переходах элементов Пельтье будет выделяться тепло и подлож-ка, а с нею и лодочка с металлом будут нагреваться. Потребляемый модулем ток измеряется амперметром 8, напряжение измеряется вольтметром 9. Таким образом, осуществляется плавка образца. Тем-пература нагрева подложки может достигать + 80 °С. При смене по-лярности стабилизированного питающего напряжения верхняя под-ложка модуля и лодочка с металлом будут охлаждаться, минимальная температура может достигать минус 30 °С.

Питание термоэлектрического модуля производят от стабилизатора напряжения с регулируемым выходным напряжением в диапазоне от 6 до 12 В при токе нагрузки 8 В. Коэффициент полезного действия модуля η, в холодильной технике его принято называть холодильным коэффициентом, в зависимости от системы теплообмена конструкции составляет $0{,}65 \le \eta \le 0.45$.

Температуру измеряют термометром сопротивления 6, марка ТСМ-100, номинальное сопротивление при 20 °С составляет 100 Ом, диапазон измеряемых температур от минус 50 °С до плюс 150 °С. Измерение сопротивления производят Омметром 7 или универсальным измерительным прибором типа В7-32. Данные градуировки медного термометра сопротивления 100М приведены в приложении, таблице 2.2, согласно ГОСТ Р 8.625-2006.

3.4 Инструменты

Плоскогубцы, кусачки для металла, пинцет медицинский, перчатки безворсовые полиэтиленовые, разового пользования; салфетки из бязи отбеленной ГОСТ 29298-05.

Два предметных стекла размером (50 × 50 × 1) мм. Лодочка фарфоровая для определения зольности № 1 (42 × 25 × 12) мм, пробирка стеклянная химическая типа П1-14-120, штатив лабораторный ШЛБ, спиртовка лабораторная СЛ, ложечка лабораторная фарфоровая или из пластмассы. Лупа оптическая с ×2 или ×4 кратным увеличением. Микроскоп марки МБС—9. Секундомер.

3.3 Оборудование

Исследование процесса кристаллизация начинается с получения расплава легкоплавкого металла. Для этой цели используем кристаллизационную установку, способную работать в реверсивном режиме, т. е. или в качестве печи или в качестве холодильника. Схема конструкции установки приведена на рис. 3.1. Установка состоит из охлаждаемого водой основания 1, на котором посредством теплопроводящей пасты марки КПТ-8 размещен термоэлектрический модуль 2.

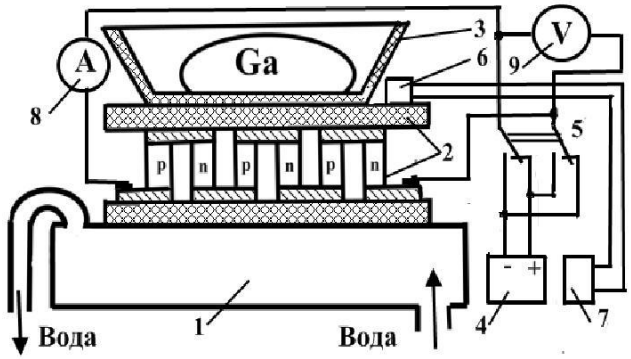


Рис. 3.1. Схема конструкции кристаллизационной установки

Модуль состоит из элементов Пельтье ветви , которых изготовлены из материалов на основе твердых растворов $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$, полупроводника *p*-типа дырочной проводимости и $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ полупроводника *n*-типа, электронной проводимости. Элементы выполнены в виде прямоугольных параллелепипедов. Они припаиваются к металлическим перемычкам, которые одновременно служат электрическими контактами между ветвями элементов и теплопроводом между элементами и основанием модуля. Перемычки нанесены на керамическое основание (подложку) методом вжигания. Ветви элементов Пельтье соединяются таким образом, что образуется последовательное соединение полупроводниковых пар с разным типом проводимости. Поэтому на каждой из двух керамических подложек формируются только последовательные соединения *p* и *n* переходов.

На верхнюю подложку элемента Пельтье ставится фарфоровая лодочка 3, в которую затем помещается навеска галлия. Питание термания схемы построения диаграммы ее левая сторона незначительно упрощена.

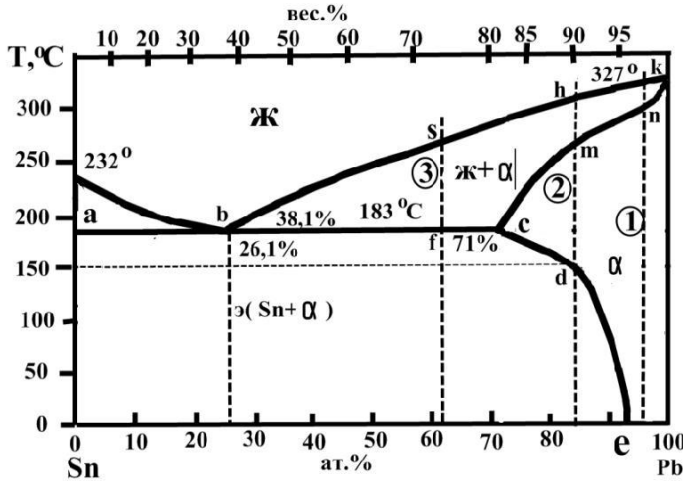


Рис. 2.3. Диаграмма состояния сплавов системы Sn—Pb

Диаграммы состояния сплавов, являющиеся продуктом экспериментальных и теоретических изысканий, имеют две шкалы концентрационной оси элементов. Нижняя шкала имеет градуировку в атомных процентах, верхняя шкала в весовых процентах. При расчетах физико-химических параметров сплавов пользуются нижней шкалой. Приготовление навесок металлов для получения сплавов производят по шкале, градуированной в весовых процентах. Пересчет состава двухкомпонентных сплавов выраженных в весовых процентах в атомные проценты и атомных в весовые проценты может быть произведен по формуле:

$$A = \frac{\frac{a}{A}}{\frac{a}{A}+\frac{b}{B}} \cdot 100\ n$$

где *n* — атомный процент первого элемента с атомным весом *A* и весовым процентом *a*;

b и *B* — весовой и атомный вес второго элемента.

На изображенной диаграмме, рис. 2.3, линия солидуса включает в себя горизонтальный участок *ac* — линию эвтектики. Концентрация, отвечающая точке *c*, характеризует предельную растворимость олова в свинце при эвтектической температуре и составляет 71 ат. %. Рассмотрим процесс кристаллизации характерных сплавов этой системы.

Сплав 1 кристаллизуется так же, как сплавы образующие твердые неограниченные растворы, рис. 2.1. При температуре, соответствующей точке *k* на ликвидусе, образуются кристаллы твердого раствора *α*, представляющего собой матрицу свинца, в решетке которого частично свинец заменен оловом. От температуры *k* на ликвидусе, до температуры *n* на солидусе, идет кристаллизация с образованием кристаллов твердого раствора Pb (Sn). При температуре n сплав полностью затвердевает и в равновесных условиях состоит из однородных зерен твердого раствора Pb (Sn). В процессе дальнейшего охлаждения никаких структурных изменений в сплаве не происходит.

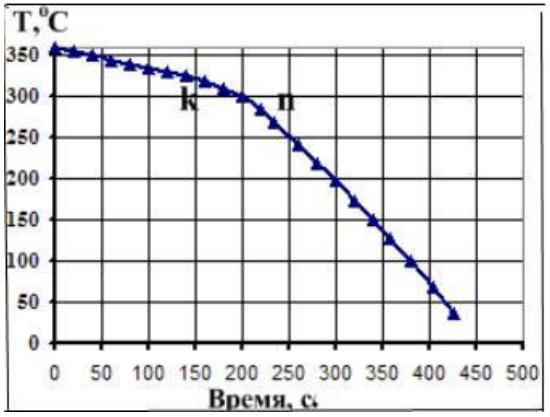


Рис. 2.4. Термограмма сплава 1

Лабораторная работа № 3 Кристаллическая структура металлов и сплавов

3.1 Цель работы

Данная работа должна способствовать закреплению представлений о физических процессах , протекающих при плавлении и кристаллизации металлов. Студент должен изучить конструкцию, принцип работы лабораторного оборудования, приборов, инструментов и научиться, ими пользоваться. Выработать навыки приготовления образцов материалов для проведения физических анализов.

3.2 Задание

1. Рассчитать массу навески кристаллического галлия необходимого для получения 6 мл расплава металла
2. Рассчитать количество теплоты необходимое для получения 6 мл расплава галлия.
3. Вычислить потребляемую электрическую мощность нагревательным элементом необходимую для плавления расчетного количества галлия.
4. Установить зависимость температуры нагревателя от его напряжения питания, построить график.
5. Установить зависимость количества выделяемой тепловой энергии нагревателя от его напряжения питания, построить график.
6. Произвести кристаллизацию изучаемых материалов. Одного образца при температуре 20 °C, второго образца этого же материала при 0 °C
7. Зарисовать макроструктуру поверхности образцов закристаллизованных при разных температурах.
8. Изучить и нарисовать макроструктуру изломов металлических образцов — хрупкого и вязкого.
9. Описать процесс формирования структуры гипосульфита и зарисовать ее особенности.

5. Величину степени переохлаждения анализируемого сплава в процессе его кристаллизации.

6. Электрическую схему включения термопар в ДТА и описание принципа ее работы.

7. Фамилия, имя и отчество студента, номер группы, дата проведения лабораторной работы, подпись студента и преподавателя.

2.8 Вопросы для самопроверки

1. Какие две фазы сплавов находятся между линиями ликвидуса и солидуса?
2. В чем заключается отличие твердого раствора замещения от твердого раствора внедрения?
3. Чем обусловлена неограниченная растворимость компонентов сплава в твердом состоянии?
4. Какая особенность структуры характерна для эвтектических сплавов?
5. В чем заключается сущность правила фаз в диаграммах состояния сплавов металлов?
6. Какие параметры сплава связывают между собой правило отрезков коноды?
7. Из каких компонентов состоит эвтектика сплавов, образующих твердые растворы?
8. В чем заключается принцип метода дифференциального термического анализа?
9. Какие требования предъявляются к эталонному образцу?
10. Чем обусловлены минимумы и максимумы напряжения на графике разности температур образца и эталона?

2.9 Библиографический список

1. Самохоцкий, А.И. Металловедение / А.И. Самохоцкий, М.Н. Кунявский, Т.М. Кунявская. — М. : Металлургия, 1990. — 416 с.
2. Шанк, Ф.А. Структуры двойных сплавов / Ф.А. Шанк. — М. : Металлургия, 1993. — 760 с.
3. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К.Андерко. — Т. 1. — М. : Металлургиздат, 1962. — 617 с.
4. Пилюшенко, В.Л. Справочник по практическому металловедению / В.Л. Пилюшенко, Б.Б. Винокур, С.Е. Кондратюк, Е.Л. Зац и др. — Киев : Техника, 1984. — 135 с.

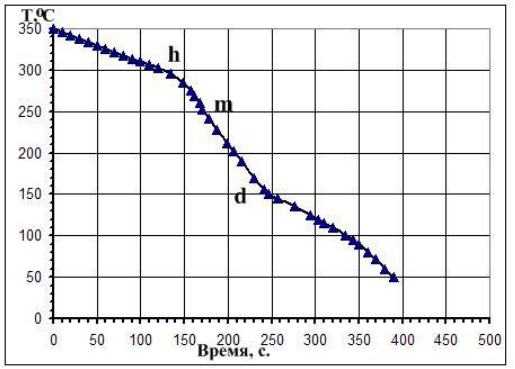


Рис. 2.5. Термограмма сплава 2

Любой сплав этой системы, имеющий концентрацию олова, не превышающую предельную растворимость при комнатной температуре, точка *e*, претерпевает при охлаждении из расплавленного состояния те же превращения, что и сплав1 — (точки *k, n*).

Кристаллизация сплава 2, точки *h, m, d* начинается при температуре, соответствующей точке *h*. Из расплава выделяются кристаллы твердого раствора *α*, а заканчивается процесс при температуре *m*. В интервале температур от точки *m* до точки *d*, т. е. до 150 °С сплав состоит из однородных кристаллов твердого раствора *α*. При температуре ниже 150 °С в сплаве начинается вторичная кристаллизация, т. е. образование новых зерен в твердой фазе. Вторичные кристаллы обозначаются индексом в виде римской цифры 11, которая записывается внизу обозначения химического элемента, например, выделившиеся вторичные кристаллы олова Sn_{11}.

Вследствие того что растворимость Sn в Pb меняется по линии *c d, e,* то ниже точки *d* в твердом растворе *α* не может раствориться столько Sn, сколько его содержится в сплаве. Эта избыточная часть Sn будет выделяться из твердого раствора в виде вторичных кристал-лов. Их выделение происходит до полного охлаждения сплава, в ре-зультате чего твердый раствор принимает состав, соответствующий точке е на концентрационной оси. Вторичные кристаллы, выделяясь из твердого раствора, располагаются по границам или внутри самого зерна. Выделяясь при понижении температуры в закристаллизовав-шемся состоянии сплава, в условиях, когда диффузия атомов затруд-

нена, вторичные кристаллы приобретают форму очень мелких пластинок, во много раз меньших по размеру, чем кристаллы, выделившиеся из жидкости при первичной кристаллизации.

Вторичная кристаллизация с выделением кристаллов избыточного компонента будет происходить во всех сплавах состава от точки *e* на концентрационной оси, до 100 % Sn. Чем ближе состав сплава к точке *c*, тем больше в нем будет выделяться вторичных кристаллов. Максимальное количество вторичных кристаллов выделится в сплаве, состав которого соответствует точке, *c*, которая характеризует максимальную растворимость олова — 29 % в свинце.

Выделение вторичных кристаллов имеет большое значение при термической обработке, целью которой является упрочнение сплавов. Процесс выделения вторичных кристаллов является диффузионным. Чтобы произошло выделение, требуются затраты определенного времени. Полное выделение осуществится только при небольших скоростях охлаждения. При большой скорости охлаждения, вторичные кристаллы, могут не успеть, выделится, и тогда получается пересыщенный твердый раствор, т. е. при быстром охлаждении взамен двухфазного может получиться однофазный сплав.

Следовательно, регулируя скорость охлаждения сплава в твердом состоянии, можно получать различную структуру и соответственно различные свойства. Этот эффект и является основой для термической обработки сплавов.

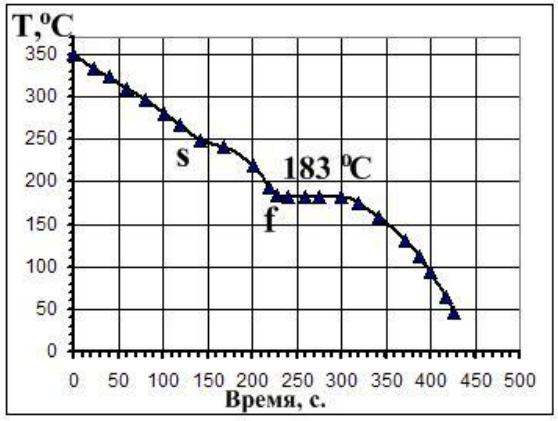


Рис. 2.6. Термограмма сплава 3

8. Пользуясь пинцетом загрузить в тигель кусочки металла навески.

9. Все работы, выполняемые с анализируемым металлом и обезжириванием инструментов, должны производиться в перчатках.

10. Задать на пульте блока питания температуру нагрева тигля на 25 % выше температуры плавления исследуемого металла.

11. На электронном секундомере задать интервал времени между точками измерения температуры расплава 10 секунд.

13. Включить нагрев тигля. Зафиксировать время начала нагрева.

14. По сигналу секундомера записывать в Рабочий журнал величину т.э.д.с. считываемую с дисплея вольтметра и микровольтметра.

15. После охлаждения металла до температуры окружающей среды, измерения прекратить.

16. Отключить блок питания системы нагрева, вольтметр и секундомер от электрической сети.

17. Пользуясь таблицей 3, приведенной в приложении 1, первого параграфа данного методического пособия, перевести показания вольтметра из *mV* в °С и записать в рабочий журнал.

18. На основе полученных результатов в системе координат температура — время построить график зависимости температуры расплава от времени его охлаждения и второй график в системе координат *T* °С, *μV* — время, как показано на рис. 2.11. Графики можно получить двумя способами — вычертить на бумаге или использовать программу *Microsoft Excel* с последующим распечатыванием графика на принтере.

19. Со всеми вопросами, возникающими в процессе проведения эксперимента сразу же обращаться к преподавателю или лаборанту.

2.7 Содержание отчета о выполненной работе

1. Задание на проведение лабораторной работы

2. Заполненный Рабочий журнал для проведения термического анализа.

3. Построенные по результатам измерения графики ДТА охлаждения расплавленного металла.

4. В письменной форме составленный анализ хода кривых охлаждения расплава металла и описание критических точек на графиках ДТА.

- о начальной температуре процесса, определяемой началом отклонения дифференциальной кривой от горизонтального положения или началом площадки (перегиба) на кривой записи ТА;

- о максимальной скорости и завершенности процесса, который отмечается по острому пику на дифференциальной кривой или по окончанию отклонения на кривой нагревания ТА.

2.6 Последовательность выполнения работы

1. С помощью преподавателя или лаборанта ознакомиться с устройством оборудования и приборов.

2. Подготовить к работе инструменты, материалы и рабочий дневник. Рабочий дневник в виде таблицы оформить на компьютере и распечатать к началу эксперимента. Образец оформления дневника приведен в приложении 2, таблице 1. Инструменты протереть бязевой салфеткой смоченной в бензине. Кусачками отделить от заготовки металла небольшие кусочки для взвешивания.

3. На лабораторном столе во время работы не должно находиться посторонних предметов.

4. Работать нужно в перчатках, аккуратно, результат опыта зависит от чистоты проведения эксперимента. Образцы материалов брать только пинцетом.

5. Включить измерительные приборы и пульт системы регулирования скорости нагрева термомодуля для приведения их в рабочее состояние.

6. Приготовить навеску изучаемого сплава руководствуясь следующими данными: плотность сплава ПОС-61 составляет 8,5 г/см^3, температура плавления 190 °С. Плотность сплава ПОС-40 равна 9,3 г/см^3 , температура плавления 238 ^{O}С. Тигель имеет форму цилин-дра объемом 12 мл, внутренний диаметр 22 мм. Термопара зафиксирована внутри тигля таким образом, что ее рабочий спай будет находиться в центре расплава при заполнении тигля на от его высоты. Поэтому необходимо рассчитать соответствующую массу навески для каждого сплава.

7. Взвешивание навески производить в соответствии с рекомендациями, изложенными в параграфе 1.8 данного пособия.

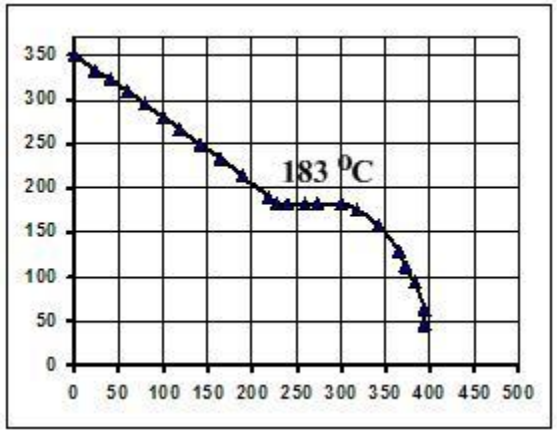


Рис. 2.7. Термограмма эвтектики

Сплав 3, рис. 2.6, заэвтектический сплав. При температуре соответствующей точке *s* начинается кристаллизация, в результате которой выделяются кристаллы твердого раствора Pb (Sn). Их состав будет меняться по линии *knmc*. При эвтектической температуре 183 °С, кристаллы Pb (Sn), выделившиеся в интервале температур между точками *s* и *f* ,будут иметь состав, соответствующий максимальной растворимости олова в свинце в твердом состоянии, т. е. 71 % Pb и 29 % Sn, что соответствует точке. При этом жидкая часть сплава, изменяясь по линии *khsb* , примет состав отвечающий эвтектике, точка *b*.

Кристаллизуясь, жидкий сплав эвтектического состава образует эвтектику, состоящую из кристаллов твердого раствора, состава точки *c*, и кристаллов Sn. Структуру заэвтектического сплава 3 после затвердевания в точке *f* можно записать в следующей форме: Pb $(Sn)_C$ +эвт [Pb $(Sn)_C$ +Sn]. После полного охлаждения структура будет состоять из Pb $(Sn)_e$ + Sn_{11} + эвт [Pb $(Sn)_e$ + Sn_{11} + Sn]. Однако мелкие вторичные кристаллы олова Sn_{11} внутри эвтектики, в результате диффузии, объединяются с кристаллами первичной кристаллизации Sn в однородные зерна олова, поэтому эвтектика записывается в следующей форме: эвт$_b$ [Pb $(Sn)_{\mathbf{e}}$ +Sn].

Для того, чтобы отличить кристаллы твердого раствора Pb $(Sn)_{\mathbf{e}}$, от тех, которые образовались непосредственно из жидкости в резуль-

тате первичной кристаллизации, вводится дополнительное обозначение римской цифрой 1. Поэтому окончательная структура заэвтектического сплава 3 после его полного охлаждения до комнатной температуры запишется так: $Pb\ (Sn)_{1e} + Sn_{\mathbf{11}} + эвт_b\ [Pb\ (Sn)_e + Sn]$.

Рассмотренная диаграмма состояния сплавов системы олово — свинец представляла собой случай с односторонней ограниченной растворимостью компонентов. Причем растворимость олова в свинце уменьшалась с понижением температуры. Однако возможны случаи, когда растворимость при охлаждении увеличивается. Тогда линия *cde* на рассматриваемой диаграмме будет идти влево от точки *e*. Если оба компонента ограничено растворяются один в другом, то такая растворимость называется двусторонней, и на диаграмме состояния таких сплавов линии переменной растворимости будут с двух сторон.

2.5.6 Дифференциальный термический анализ

Дифференциальный термический анализ (ДТА) относится к методам исследования физико-химических и химических процессов. Он основан на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения вещества в процессе химических реакций, фазовых переходах, плавлении и кристаллизации. Обладает высокой чувствительностью. Базируется на регистрации во времени изменения разности температур (дифференцирования температур) между исследуемым образцом и образцом сравнения (эталоном). В качестве эталонного образца используется инертное вещество с близкими к исследуемому веществу значениями теплоемкости и теплопроводности, которое в исследуемом диапазоне температур не испытывает никаких структурных и фазовых превращений. Принцип ДТА предложил В. Робертс-Остен в 1891 году.

Если в процессе нагрева или охлаждения материл образца, не претерпевает внутренних превращений, то образец и эталон имеют одну и ту же температуру. Если при какой-то температуре в материале образца происходит превращение, сопровождающееся выделением или поглощением тепла , то образец становиться горячее или холоднее эталона. В результате возникает разность температур между образцом и эталоном, которую можно измерить. При этом началу превращения будет соответствовать минимальная разность температур, а концу — наибольшее значение разности температур образца и эталона.

кристаллизации будут идентичны. Следовательно, и свойства сплава после переплава будут одинаковы.

Т . к. температура плавления не зависит от скорости нагрева, поэтому горизонтальная площадка на левой половине термограммы находится на уровне температуры плавления эвтектики, т. е. 183 °С. На графике ДТА, рис. 2.11, уровни линий плавления и кристаллизации не совпадают. Разность между фактической и теоретической температурой, называемая степенью переохлаждения, в данном случае составляет 18 °С. Поэтому микроструктура вновь закристаллизовавшегося сплава будет отличаться от структуры сплава перед его плавлением. Соответственно будут различны и свойства.

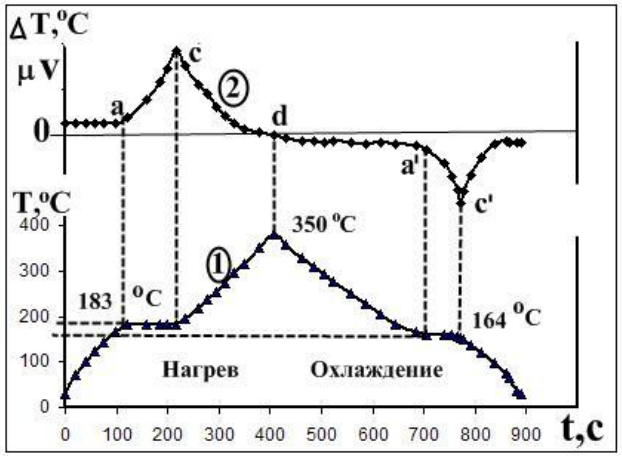


Рис. 2.11. Графики ДТА, нагрев — охлаждение эвтектики Sn—Pb

Максимумы на кривой ДТА соответствуют эндотермическим процессам и обусловлены плавлением, а минимумы — экзотермическим, выделением скрытой теплоты кристаллизации. Эффекты, регистрируемые в ДТА, могут быть, вызваны не только плавлением вещества, но и изменением кристаллической структуры, а также химическими процессами — диссоциации, окислительно-восстановительными реакциями.

Таким образом, при определении температур фазовых превращений методом ДТА по термограммам можно судить:

В случае использования установки в практических целях вместо микровольтметра, милливольтметра и электронного секундомера следует применять унифицированный модуль АЦП ЦАП ZET 220 и персональный компьютер. Сама же установка ДТА сохраняется в прежней комплектации. Такая замена позволяет полностью автоматизировать дифференциально-термический анализ. Для отображения значений измеряемой температуры используется программа «Термометр (термопары)«.

Модуль АЦП ЦАП ZET 220 позволяет подключать до 15 термопар и один компенсатор холодного спая. Цифровой выход модуля имеет TTL-логику и может быть использован для управления различными исполнительными механизмами. Для настройки диапазонов и порогов срабатывания используется соответствующее программное обеспечение, позволяющее настроить необходимые параметры регулировки для каждой из подключенных термопар.

Независимо от того каким способом построены графики ДТА, с помощью модуля АЦП ЦАП ZET 220 или программы *Microsoft Excel*, они будут выглядеть т. к. изображенные диаграммы на рис. 2.11. Здесь, в качестве примера приведены экспериментальные результаты дифференциального термического анализа эвтектического сплава системы Sn—Pb. Кривая 1 построена в координатах температура образца — время. Кривая 2 — в координатах разность температур образца и эталона, *T* °C, — время. Эталон и образец при нагреве до точки, *a* имеют одинаковую температуру.

При нагреве разность температур быстро растет от точки, *a* до точки *c* (кривая 2). Точка, *a* соответствует началу, а точка *c* — окончанию превращения при нагреве сплава. Для точного определения критических точек следует провести из точек *a* и *c* вертикальные линии, параллельные оси ординат, до пересечения с кривой 1 и определить ординаты точек пересечения. То же самое нужно проделать для определения температуры превращения при охлаждении. Наличие площадок на кривых нагрева и охлаждения характеризуют сплав как эвтектику. Проводим через эти площадки линии параллельные оси абсцисс до пересечения их с осью ординат. Если эти линии совпадают, значит, скорость нагрева и скорость охлаждения одинаковы. В этом случае теоретическая температура кристаллизации совпадает с реальной. Поэтому микроструктура сплава до расплавления и после

Для измерения разности температур образца и эталона используют две термопары соединенные между собой и подключенные к измерительным приборам по схеме, которую предложил российский академик Н.С. Курнаков, рис. 2.8.

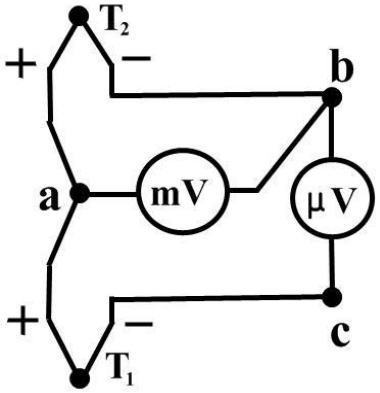


Рис. 2.8. Схема включения термопар

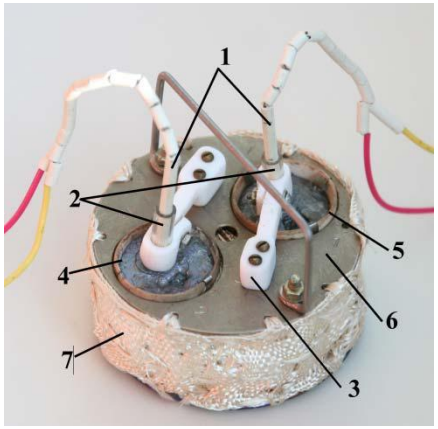


Рис. 2.9. Термомодуль

Однополярные электроды термопар соединены между собой в точке *a*. Между другими однополярными электродами *b* и *c* термопар включен микровольтметр, у которого нулевая точка находится на средине шкалы и стрелка в зависимости от направления тока может

отклоняться влево или вправо. Спай термопары T_1 помещают в эталон, а термопары T_2 в исследуемый образец металла. Если горячие сплавы T_1 и T_2 нагреты на одну и ту же температуру, то стрелка микровольтметра останется на нуле, $T = 0$, т. к. возникающие в термопарах термотоки будут равны, но направлены в противоположные стороны. Отклоняться стрелка будет в том случае, когда спаи T_1 и T_2 будут иметь разные температуры, $T = 0$. А это будет иметь место в том случае, когда в образце будут происходить фазовые превращения и скрытая теплота плавления или кристаллизации нарушит равновесие температур образца и эталона.

Начальный момент возникновения дифференциальной разницы температур сопровождается резким отклонением термических токов термопар от нулевой линии микровольтметра. Позволяя тем самым с высокой точностью определять момент начала превращений в исследуемом сплаве.

К холодным концам термопары T_2, находящейся в образце, подключен милливольтметр, который позволяет измерять температуру образца. В результате, можно фиксировать кривые нагревания (или охлаждения) исследуемого образца. В случае какого-либо фазового превращения в веществе на кривой появляются площадка или изломы, т. е., получаем типичную кривую термического анализа. Таким образом, рассмотренная схема сочетает в себе достоинства как ТА, так и ДТА материалов.

2.5.7 Принцип работы установки ДТА

По описанной выше схеме разработан термомодуль, его конструкция показана на рис. 2.9. Ветви обеих термопар помещены в двухканальную керамику 1 и вставлены в кварцевые чехлы 2, которые фиксаторами 3 удерживаются в центре тиглей 4, 5. Эталоном служит сурьма. Тигли размещены в титановой обойме 6. Пространство между тиглями заполнено кремнеземной тканью марки КТ-Э-115-ТО и ею же обшита боковая поверхность 7 обоймы.

Полная схема установки для проведения ДТА показана на рис. 2.10.

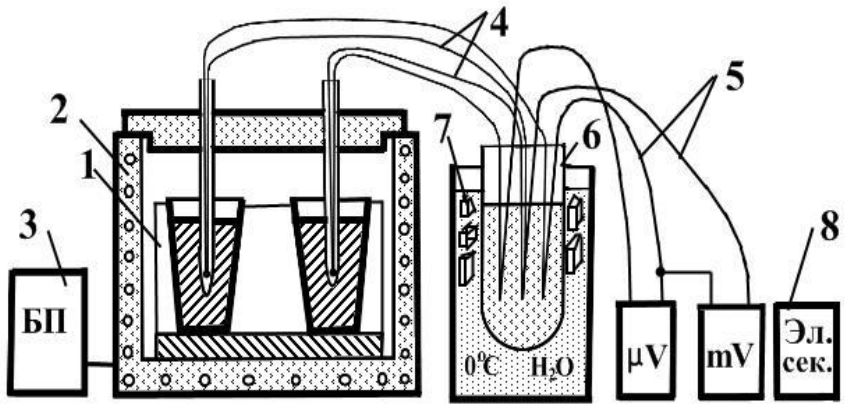


Рис. 2.10. Схема установки ДТА

Термомодуль 1 загружается в нагреватель 2, работой которого управляет автоматизированный блок питания 3, который позволяет регулировать скорость нагрева исследуемого материала. Холодные концы термопар 4, к которым присоединены медные провода 5 для подключения их к измерительным приборам, помещены в цилиндр 6 заполненный порошком теплопроводного диэлектрика — окисью титана. Цилиндр установлен в сосуд Дьюара 7 заполненный водой и кубиками льда, что обеспечивает стабильную температуру наполнителя, а следовательно и концам термопар в соответствии с ГОСТ Р 8.585-2001 равную 0 °С.

Микровольтметром (μV) измеряется разность температур между исследуемым образцом и эталоном. Милливольтметром (mV) измеряется термо-эдс термопары находящейся в тигле с исследуемым образцом. В качестве эталона используется сурьма, температура плавления 630,5 °С, исследуемым образцом служит эвтектический сплав системы Sn—Pb, который плавится при температур 183 °С. Интервалы времени между измерениями фиксируются по сигналу подаваемого электронным секундомером 8.

В учебном процессе наиболее наглядным является вариант комплектации установки для проведения ДТА, в котором используются измерительные приборы, обеспечивающие ручной способ проведения анализа и обработки полученных данных.