

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ, МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ  
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В. Н. КАРАЗИНА

Е. Е. Бадиян, А. Г. Тонкопряд, Р. В. Шуринов

**РЕКРИСТАЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ.  
СТАРЕНИЕ СПЛАВОВ**

(ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА  
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ)

*Методические указания к выполнению лабораторных  
работ по физическому материаловедению*

Харьков – 2013

УДК 538.91: 535.4

ББК 22.37я73

Б 15

**Рецензенты:**

**Сиренко А. Ф.** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина, ведущий научный сотрудник, заслуженный профессор Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина;

**Мацокин В. П.** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики кристаллов Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

*Утверждено к печати решением Научно-методического совета  
Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина  
(протокол № 1 от 11.10.12 г.)*

**Бадиян Е. Е.**

Б 15      Рекристаллизация металлов. Старение сплавов (термическая и термомеханическая обработка металлов и сплавов): методические указания к выполнению лабораторных работ по физическому материаловедению / Е. Е. Бадиян, А. Г. Тонкопряд, Р. В. Шуринов – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2013 – 36 с.

Методические указания содержат необходимый материал для теоретической подготовки и рекомендации по выполнению лабораторных работ по физическому материаловедению для студентов III и IV курсов физического факультета ХНУ имени В. Н. Каразина.

УДК 538.91: 535.4

ББК 22.37я73

© Харьковский национальный университет  
имени В. Н. Каразина, 2013

© Е. Е. Бадиян, А. Г. Тонкопряд,  
Р. В. Шуринов, 2013

© И. Н. Дончик, макет обложки, 2013

## **СОДЕРЖАНИЕ**

<b>1. Классификация видов термической обработки металлов и сплавов .....</b>	<b>4</b>
1.1. Отжиг 1-го рода .....	5
1.2. Отжиг 2-го рода .....	6
1.3. Закалка .....	6
1.4. Старение и отпуск .....	7
<b>2. Влияние нагрева на структуру и свойства деформированного металла .....</b>	<b>8</b>
2.1. Возврат: отдых и полигонизация .....	9
2.2. Рекристаллизация в металлах .....	11
2.2.1. Первичная рекристаллизация .....	11
2.2.2. Собирательная рекристаллизация .....	13
2.2.3. Вторичная рекристаллизация .....	15
<b>3. Распад пересыщенных твердых растворов .....</b>	<b>15</b>
3.1. Термодинамика процессов выделения из твердого раствора .....	16
3.2. Спинодальный распад .....	17
3.3. Распад твердых растворов по механизму образования и роста зародышей .....	18
3.4. Структурные изменения при старении .....	19
<b>4. Литература .....</b>	<b>23</b>
<b>5. Лабораторная работа № 6. Рекристаллизация металлов .....</b>	<b>23</b>
<b>6. Лабораторная работа № 11. Старение сплавов .....</b>	<b>29</b>

# 1. КЛАССИФИКАЦИЯ ВИДОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Структурные характеристики, фазовый состав и структурно-чувствительные свойства кристаллических материалов могут изменяться в широких пределах под действием различных внешних факторов – тепловых, механических, химических, радиационных и т. д. Термическая обработка является наиболее распространенным практическим способом, применяемым для управления свойствами металлов и сплавов.

Любой вид термической обработки можно описать графиком, показывающим изменение температуры во времени, по которому можно определить температуру, время нагревания и охлаждения, средние и истинные скорости нагревания и охлаждения, время выдержки при определенной температуре. Но по этому графику мы не можем сказать, с каким видом термообработки мы имеем дело. Вид термообработки определяется не характером изменения температуры во времени, а типом фазовых и структурных изменений в металле или сплаве.

Термообработка используется как самостоятельная обработка сталей, цветных металлов и сплавов либо в комбинации с механической или химической обработкой. На рис. 1 представлена общая схема классификации основных видов термообработки (простой и комбинированной).

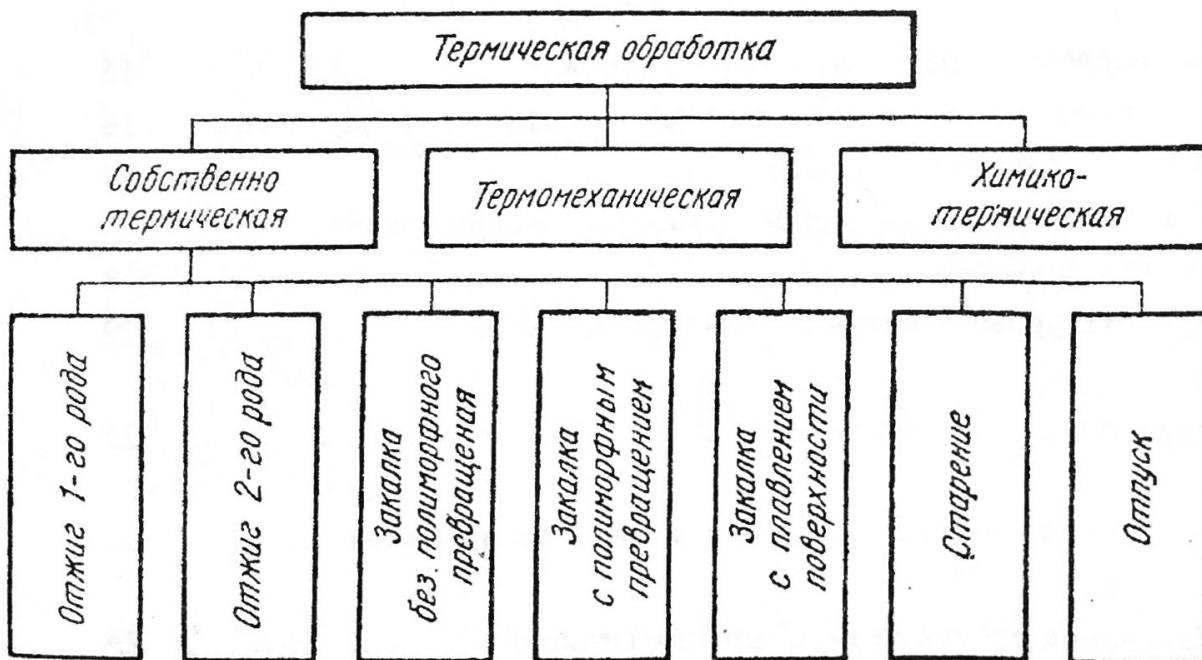


Рис.1. Схема классификации основных видов термообработки металлов и сплавов

Термическая обработка подразделяется на

- собственно термическую;
- химико-термическую;
- термомеханическую (или деформационно-термическую).

Собственно термическая обработка заключается в термическом воздействии на металл или сплав, химико-термическая – в сочетании термического и химического воздействия, термомеханическая – в сочетании термического воздействия и пластической деформации.

Собственно термическая обработка включает в себя следующие основные виды отжига: *отжиг 1-го рода*, *отжиг 2-го рода*, *закалку с полиморфным превращением*, *закалку без полиморфного превращения* и *закалку с плавлением поверхности*, *отпуск*, *старение*. Эти виды термической обработки относятся и к сталям, и к цветным металлам и сплавам.

### 1.1. Отжиг 1-го рода

*Отжиг 1-го рода* частично или полностью устраниет отклонения от равновесного состояния, возникшие при предыдущей обработке (при литье, обработке давлением, сварке и т. д.). Процессы, устраняющие отклонения от равновесного состояния, идут самопроизвольно, и нагрев при отжиге 1-го рода проводят лишь для ускорения этих процессов. Основные параметры отжига 1-го рода – температура нагрева и время выдержки, скорости нагрева и охлаждения – имеют подчиненное значение.

Различают следующие разновидности отжига 1-го рода:

- гомогенизационный;
- рекристаллизационный;
- уменьшающий напряжения.

*Гомогенизационный отжиг* – это термическая обработка, при которой устраняются полностью или частично последствия неравновесной кристаллизации – концентрационные неоднородности разного происхождения (например, внутрикристаллитная ликвация, дендритная структура, выравнивание концентрации внутри зерен твердого раствора и т. д.). В основе этих процессов лежит диффузия, поэтому гомогенизационный отжиг называют также *диффузионным*. Температура такого отжига должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечивать интенсивное развитие диффузионных процессов и одновременно не происходил рост зерен в результате собирательной рекристаллизации. Как правило, она не превышает  $0,8 T_{пл}$ .

*Рекристаллизационный отжиг* – это термическая обработка, при которой в условиях первичной рекристаллизации образуется однородная мелкозернистая поликристаллическая структура. В связи с этим рекристаллизационный отжиг проводят при температурах, которые превышают

температурный порог рекристаллизации, но незначительно, чтобы сохранилась мелкозернистая структура.

*Отжиг, уменьшающий напряжения*, – это термическая обработка, при которой главным процессом является полная или частичная релаксация внутренних остаточных напряжений, возникающих при различных технологических операциях (например, прокатка, сварка и т. д.)

## 1.2. Отжиг 2-го рода

*Отжиг 2-го рода* основан на использовании диффузионных (нормальных) фазовых превращениях при охлаждении металлов и сплавов. Отжиг 2-го рода можно проводить с полным изменением фазового состава, когда фазы, существовавшие при комнатной температуре, исчезают при нагреве, а фаза, стабильная при повышенной температуре, исчезает при охлаждении. В сплавах, в которых возможны фазовые превращения в твердом состоянии, структура изменяется при каждом нагреве и каждом обратном охлаждении. При каждом переходе через точку фазового превращения происходит исчезновение какой-нибудь фазы и появление новой.

*Отжиг 2-го рода характеризуется температурой нагрева, временем выдержки и скоростью охлаждения.* Варьируя скорость охлаждения, можно получать и более грубые, и более тонкие структуры с игольчатым, сетчатым или зернистым характером выделений. Чаще всего при фазовой перекристаллизации выделение новых фаз начинается с границ зерен. Если требуется смягчение материала или снятие напряжений, то дают медленное охлаждение вместе с печью; если нужно повысить механическую прочность, то охлаждают ускоренно (например, на воздухе). Ускоренное охлаждение при фазовой перекристаллизации называют *нормализацией*.

## 1.3. Закалка

*Закалка* – это термическая обработка, при которой главным процессом является формирование неравновесной структуры и фазового состава за счет ускоренного охлаждения. Основные параметры закалки любого вида – температура нагрева, время выдержки и скорость охлаждения. Скорость охлаждения при закалке должна быть достаточно большой, чтобы при понижении температуры были подавлены диффузионные фазовые превращения и образовалась метастабильная структура. Этим закалка отличается от отжига 2-го рода.

Существуют три принципиально отличных один от другого вида закалки: закалка с полиморфным превращением, закалка без полиморфного превращения и закалка с плавлением поверхности.

*Закалка без полиморфного превращения* – это термическая обработка, фиксирующая при более низкой температуре состояние сплава, свойственное ему при более высокой температуре. Закалка без полиморфного превращения применима к любым сплавам, где растворимость компонентов изменяется в зависимости от температуры.

*Закалка с полиморфным превращением* – это термическая обработка металла или сплава, при которой главным является мартенситное превращение (бездиффузионное) высокотемпературной фазы. Такую термообработку обычно называют *закалкой на мартенсит*. Она в принципе применима к любым металлам и сплавам, в которых перестраивается кристаллическая решетка.

*Закалка с плавлением поверхности* – это термическая обработка, при которой главным процессом является быстрое затвердевание поверхностного слоя с образованием метастабильной структуры. Это сравнительно новый способ закалки. Получить расплавленный слой заданной небольшой толщины на определенном участке поверхности детали можно разными способами, применяя для нагрева высокоэнергетические направленные потоки (например, лазерное излучение или электронный пучок). Охлаждение осуществляется путем отвода тепла вглубь материала. Скорость такого охлаждения в  $\sim 10^3$  раз больше, чем при обычной закалке. Глубина упрочненного слоя составляет 0,1–1 мм. В нем образуется мелкозернистая, в предельном случае – аморфизированная структура, которая может существенно отличаться от той, которая возникает при обычной кристаллизации. Такой способ закалки позволяет достигать высокие значения прочности, износостойкости и коррозийной стойкости.

#### 1.4. Старение и отпуск

Закаленный сплав находится в метастабильном состоянии и обладает повышенной энергией Гиббса. При закалке без полиморфного превращения и в большинстве случаев при закалке с полиморфным превращением образуется пересыщенный твердый раствор. Закаленный сплав стремится понизить свою энергию Гиббса, в результате чего твердый раствор распадается. Уже при комнатной температуре могут образовываться выделения из пересыщенного раствора, однако в большинстве случаев диффузионная подвижность атомов при  $T_{комн.}$  недостаточна, чтобы распад раствора прошел в необходимой степени за приемлемый промежуток времени. Поэтому для изменения структуры и свойств закаленного сплава его нагревают – подвергают старению или отпуску. Главным процессом при старении и отпуске большинства закаленных промышленных сплавов является полный или частичный распад метастабильного твердого раствора.

*Старение – это термическая обработка, при которой в сплаве, подвергнутом закалке без полиморфного превращения, главным является распад пересыщенного твердого раствора.*

*Отпуск – это термическая обработка закаленного на мартенсит сплава (или металла), при которой главными процессами являются распад и (или) возврат и рекристаллизация мартенсита.*

К процессам отпуска целесообразно отнести совокупность любых структурных изменений при нагреве после закалки на мартенсит. Нагрев после закалки чистых полиморфных металлов, в которых прошло мартенситное превращение, и сплавов, в которых мартенсит не является пересыщенным твердым раствором, тоже следует относить к отпуску. Этим отпуск принципиально отличается от старения, которое применимо лишь к сплавам, содержащим пересыщенный твердый раствор.

## **2. ВЛИЯНИЕ НАГРЕВА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ДЕФОРМИРОВАННОГО МЕТАЛЛА**

Пластическая деформация твердых тел сопровождается различными структурными изменениями и увеличением количества несовершенств кристаллического строения: точечных дефектов, дислокаций, границ деформационного происхождения, следствием чего является деформационное упрочнение (наклеп). За счет энергии искажений, внесенных при деформации, свободная энергия наклепанного металла повышается, он становится термодинамически неустойчивым (неравновесным) и стремится перейти в более устойчивое состояние с меньшей свободной энергией. Этот переход может быть осуществлен путем перераспределения дефектов и уменьшением их общего количества, что реализуется перемещением атомов в решетке деформированного металла.

Механизмы восстановления искаженной деформационной структуры и изменения физических и механических свойств металлов и сплавов являются термически активируемыми, поэтому для их осуществления необходим нагрев. Нагрев, активизируя движение атомов, создает энергетические предпосылки для устранения упрочнения, вызванного пластической деформацией. В различных температурных интервалах в деформированном металле протекают разнообразные процессы:

- диффузия точечных дефектов;
- консервативное и неконсервативное перемещение дислокаций и их поперечное скольжение;
- формирование малоугловых и высокоугловых границ и их миграция.

Точечные дефекты, диффундируя к дислокациям и границам как к местам стока, исчезают, их концентрация снижается. Кроме того, она

снижается за счет аннигиляции при встрече вакансий с междуузельными атомами. Перераспределение дислокаций приводит к частичной аннигиляции, к формированию дислокационных конфигураций, обладающих меньшей свободной энергией. Все это приводит к снятию наклена.

*Изменения в деформированном металле при нагреве, приводящие к уменьшению его свободной энергии и изменению свойств, делятся на две стадии: **возврат** и **рекристаллизация**.*

Физической основой процессов возврата и рекристаллизации является **самодиффузия**, приводящая к перемещению атомов внутри кристалла или к перераспределению атомов между кристаллитами. В случае твердых растворов с дендритной структурой одновременно происходит и диффузия атомов разного сорта, ведущая к выравниванию состава внутри кристаллитов, т. е. к гомогенизации.

Под **возвратом** понимается совокупность процессов, которые происходят в условиях низкотемпературного ( $T \leq 0,3 T_{пл.}$ ) отжига, повышающих структурное совершенство наклепанного металла в результате изменения плотности и распределения дефектов кристаллического строения без изменения формы и размеров деформированных зерен.

**Рекристаллизация** – это процесс замены зерен деформированного металла новыми зернами той же фазы, обладающими более высоким совершенством кристаллического строения и меньшей свободной энергией.

## 2.1. Возврат: отдых и полигонизация

В зависимости от характера протекающих элементарных процессов при возврате различают два вида явлений: *отдых* и *полигонизацию*.

*Отдых* заключается в перераспределении и уменьшении концентрации точечных дефектов и перераспределении дислокаций без образования новых границ. Поскольку плотность дислокаций при этом заметно не изменяется, эти процессы не вызывают существенных изменений характеристик прочности и пластичности, зато влияют на электросопротивление, которое в основном обусловлено точечными дефектами. В технических металлах (с примесями) и сплавах перераспределение дислокаций затруднено закреплением дислокаций примесями. У металлов с высокой энергией упаковки после холодной деформации отдых при комнатной температуре приводит к практически полному исчезновению всех избыточных вакансий, например, у алюминия, для которого комнатная температура по гомологической шкале составляет  $0,31 T_{пл.}$ .

*Полигонизацией называют высокотемпературную стадию возврата, на которой в монокристалле (зернах поликристалла) вследствие перераспределения дислокаций образуются новые малоугловые границы,*

отделяющие друг от друга блоки или субзерна. Четко выраженной температурной границы начала полигонизации, как и отдыха, нет.

Если монокристалл изогнуть так, чтобы в нем действовала только одна система скольжения, а затем подвергнуть его отжигу, тогда монокристалл разобьется на несколько субзерен, каждое из которых сохраняет ориентацию соответствующего участка в монокристалле и ограничено границами, перпендикулярными направлению скольжения в действующей плоскости скольжения.

Схема полигонизации приведена на рис. 2.

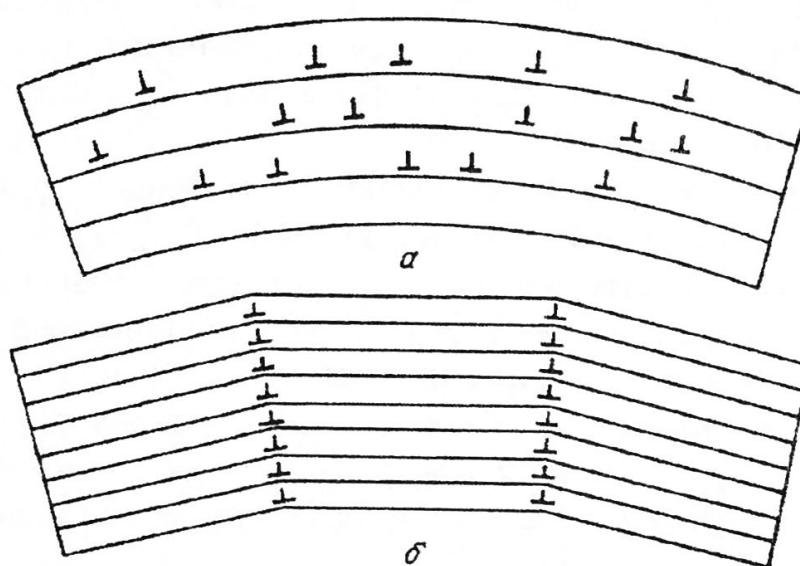


Рис. 2. Схема полигонизации:

а – хаотическое распределение краевых дислокаций в изогнутом кристалле;

б – дислокационные стенки, образующиеся при полигонизации

Теория дислокаций позволила объяснить механизм полигонизации. Остаточный изгиб кристалла связан с избытком краевых дислокаций одного знака (рис. 2 а). Соответствующие им неполные вертикальные атомные плоскости, выходящие на верхнюю грань кристалла, действуют как клинья, изгибающие кристалл. При отжиге дислокации одного знака перераспределяются и выстраиваются одна над другой (рис. 2 б). Перегруппировка дислокаций происходит путем скольжения и переползания. При этом дислокации разного знака аннигилируют, а дислокации одного знака, движимые упругим взаимодействием, образуют новые, отсутствующие до нагрева, плоские границы наклона («стенки»). При этом поля напряжений отдельных дислокаций в значительной степени взаимно компенсируются, а дальнодействующие напряжения практически исчезают. Этот процесс сопровождается снижением свободной энергии деформированного металла. Образовавшиеся при этом области кристалла, не содержащие дислокаций, называются полигонами. С увеличением

выдержки и повышении температуры субзерна могут вырасти до весьма больших размеров ( $\sim 10$  мкм). Полигоны разделены малоугловыми субграницами.

Поскольку для образования полигональной структуры необходимо и переползание, и скольжение дислокаций, то энергия активации этого процесса выше, чем при отдыхе и требует более высоких температур нагрева, т. е. полигонизация осуществляется в области температур 0,27 – 0,35  $T_{пл}$ . В металлах с низкой энергией дефекта упаковки (например, у меди) процесс полигонизации идет трудно в связи с наличием в их структуре растянутых дислокаций, переползание и поперечное скольжение которых затруднено.

Следует отметить, что движение дислокаций имеет место и при отдыхе, и при полигонизации, но при отдыхе движение дислокаций не приводит к образованию новых дислокационных границ.

## 2.2. Рекристаллизация в металлах

**Рекристаллизация** – это процесс зарождения и роста в структуре с высокой плотностью дефектов абсолютно новых зерен, размеры которых существенно отличаются от исходных, с более совершенной структурой и соответственно с меньшей свободной энергией. Возникающие при рекристаллизации зерна отделены друг от друга высокоугловыми границами, в отличие от полигонизованной структуры, в которой субзерна отделены малоугловыми границами.

Рекристаллизация является многостадийным процессом, включающим в себя первичную, собирательную (или рост зерен) и вторичную рекристаллизацию.

### 2.2.1. Первичная рекристаллизация

Образование и рост зерен с более совершенной структурой, окруженных высокоугловыми границами, за счет исходных деформированных зерен той же фазы называют *первичной рекристаллизацией, или рекристаллизацией обработки*.

*Механизм зарождения центров рекристаллизации.* Любая теория образования зародышей должна объяснять обобщения, вытекающие из эксперимента:

- зародыши возникают преимущественно в областях с наибольшей степенью локальной деформации, таких как границы зерен, полосы деформации, свободные поверхности и т. д.;
- скорость зарождения центров рекристаллизации возрастает с увеличением деформации свыше критической величины.

Главным в механизме зарождения рекристаллизованных зерен в любых материалах и в любых условиях является формирование окруженного высокоугловыми границами участка с высоким структурным совершенством. Конкретные места и механизмы зарождения центров рекристаллизации бывают разными. Зародыши рекристаллизации могут возникать непосредственно на границах деформированных зерен при миграции небольших ( $\sim 1$  мкм) участков готовой высокоугловой границы с образованием выступов «языков» (рис. 3). Движущей силой такого процесса является градиент объемной энергии, обусловленный разницей плотности дефектов решетки в матрице и зернах, которые растут.

Зарождение центров рекристаллизации внутри зерен в участках сильного локального искажения ориентировки решетки (в полосах сдвига, полосах сброса, около крупных включений) связано с локальными искажениями кривизны решетки (рис. 4).

Образование зародышей рекристаллизации всегда сопровождается уменьшением свободной энергии, т. к. выигрыш в объемной энергии превышает поверхностную энергию, связанную с границами зародышей.

Для начала первичной рекристаллизации необходимы:

- некоторая минимальная степень предварительной деформации;
- нагрев до температуры не ниже так называемого температурного порога (температуры начала) рекристаллизации.
- 

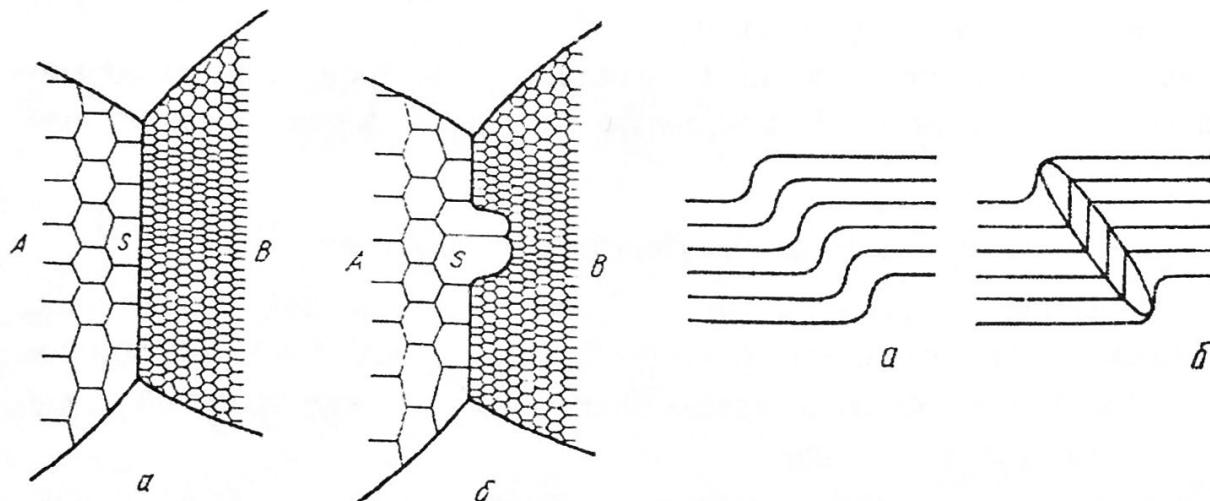


Рис. 3. Модель миграции границ зерен под действием деформации:  
а – до миграции;  
б – после начала миграции

Рис. 4. Схема образования зародыша рекристаллизации в полосе сброса:  
а – изгиб решетки в полосе сброса до образования рекристаллизованного участка;  
б – зародыш рекристаллизации

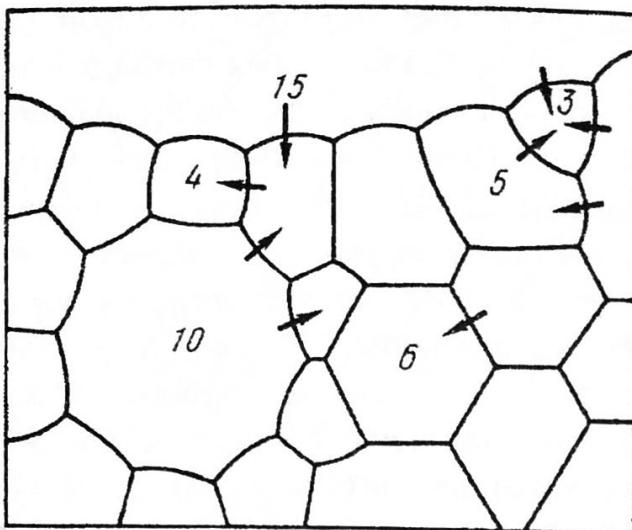
Если эти условия не выполняются, то отжиг сопровождается только возвратом. Температура начала рекристаллизации  $T_p$  не является физической константой, а зависит от степени деформации, вида материала и его структурного состояния, наличия примесей и т. д. Эмпирически установлено, что для металлов высокой чистоты (около 99,99 %)  $T_p \sim (0,3 - 0,4) T_{pl}$ . В определенном интервале температур первичная рекристаллизация протекает до полного исчезновения деформированной матрицы и достигает стадии «насыщения».

*Основой действия каждого из возможных механизмов рекристаллизации на всех стадиях есть диффузионное перемещение атомов.* В связи с этим ускорению развития рекристаллизации способствуют повышение температуры, степени пластической деформации, радиационная обработка.

*Первичная рекристаллизация*, в результате которой зерна деформированного металла заменяются новыми, содержащими меньшее количество дефектов кристаллического строения, существенно снижает свободную энергию, однако идеальная термодинамическая стабильность не достигается. Основная движущая сила, связанная с запасенной при пластической деформации энергией, исчерпана, но в материале по-прежнему остаются обладающие конечной поверхностной энергией границы зерен, причем их общая поверхность при первичной рекристаллизации может увеличиваться. В лучшем случае такое состояние оказывается метастабильным.

### **2.2.2. Собирательная рекристаллизация**

*При первичной рекристаллизации* в реальном металле зерна приходят в соприкосновение между собой в разные моменты времени в разных точках своей поверхности и по окончании первичной рекристаллизации они имеют неправильную форму, разные размеры и разное число граней. В плоской модели такие зерна изображаются многоугольниками с разным числом сторон (рис. 5). В плоской модели для соблюдения условия равновесия сил поверхностного натяжения в тройных стыках зерен с числом сторон меньше шести должны быть границы, обращенные вогнутостью в сторону зерна, а при числе сторон больше шести границы должны быть обращены вогнутостью с сторону соседей. Искривленные границы нестабильны. Под действием сил поверхностного натяжения они стремятся уменьшить свою длину, причем скорость такого процесса тем больше, чем меньший размер зерна.



*Рис. 5. Плоская модель строения металла из зерен с разным числом границ (стрелки указывают направление миграции границ)*

Каждая граница выпрямляется при миграции в направлении центра ее кривизны (направления миграции указаны стрелками). В реальном кристалле зерно с одной стороны имеет вогнутую поверхность и растет за счет соседа, а с другого края оно может иметь выпуклую поверхность и само поглощаться соседом. В целом же средний размер зерен возрастает. Скорость миграции границы тем больше, чем сильнее искривлена граница, т. е. чем меньше радиус ее кривизны.

При термическом отжиге происходит эволюция зеренной структуры: зерна укрупняются с затуханием, так как сетка границ приближается к более равновесной и движущая сила миграции границ постепенно уменьшается. Присутствие примесей даже в малых количествах существенно тормозит рост зерен. Так, скорость роста зерен в алюминии при увеличении его чистоты от 99,9 % до 99,999 % увеличивается на два порядка, а энергия миграции границ зерен уменьшается приблизительно в шесть раз – от 270 до 53 кДж/г-ат. В алюминии высокой чистоты рекристаллизация наблюдается даже при комнатной температуре.

Таким образом, можно резюмировать: *рост одних рекристаллизованных зерен за счет соседних рекристаллизованных зерен путем миграции высокоугловых границ называют собирательной рекристаллизацией. Термодинамическим стимулом собирательной рекристаллизации является зернограничная энергия, а обязательным условием ее развития – неуравновешенность поверхностного натяжения, стремящегося выпрямить искривленные границы и создать равновесную конфигурацию границ в тройных стыках.*

### **2.2.3. Вторичная рекристаллизация**

При собирательной рекристаллизации зерна укрупняются более или менее равномерно и металл можно характеризовать одним средним значением зерна. Собирательная рекристаллизация может быть прервана внезапным, очень быстрым ростом лишь небольшого числа зерен до размеров, которые могут иметь величину порядка нескольких сантиметров, тогда как остальные зерна остаются малыми и, в конце концов, поглощаются большими зернами. Такая структура возникает в результате неравномерного роста зерен, называемого *вторичной рекристаллизацией*.

*Природа вторичной рекристаллизации.* Обязательным условием развития вторичной рекристаллизации является так называемая стабилизация матрицы, т. е. сильное торможение роста большинства зерен, образовавшихся при первичной рекристаллизации. Причинами стабилизации рекристаллизованной матрицы могут быть: сегрегация примесей на границах, наличие и распределение дисперсных частиц, наличие текстуры и «эффект» толщины. Сегрегация примесей на межзеренных границах и распределение дисперсных включений как в объеме, так и по границам зерен в микроскопическом масштабе неоднородны. Соответственно не все границы и не во всех зернах имеют одинаковую миграционную подвижность. Кроме того, это миграционная подвижность изменяется с температурой вследствие как температурной зависимости коэффициента диффузии, так и изменения с температурой растворимости примесей в объеме вещества. В процессе перераспределения примесей некоторые зерна могут оказаться в более выгодном состоянии для дальнейшего роста. Это обеспечивает очень быстрое увеличение (в десятки-сотни раз) размера таких зерен. Часть других зерен постепенно поглощается аномально увеличивающимся зерном. Такой избирательный рост отдельных зерен и называют *вторичной рекристаллизацией*.

Как только крупные зерна начали свой ускоренный рост, движущей силой вторичной рекристаллизации обычно становится зернограничная энергия (так же, как и при собирательной рекристаллизации). В некоторых особых условиях может влиять величина поверхностной энергии зерен на границе со средой.

## **3. РАСПАД ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ**

*Старение* – это термическая обработка, при которой в сплаве, подвергнутом закалке без полиморфного превращения, главным процессом является распад пересыщенного твердого раствора. Низкотемпературный нагрев закаленных пересыщенных твердых растворов материалов с целью изменения фазового состояния, структуры и свойств и приближения к равновесному состоянию является одним из видов термической

обработки. Пересыщенный твердый раствор удается зафиксировать при быстром охлаждении материала из высокотемпературной однофазной области, когда металлы и сплавы полностью или частично сохраняют структуру, характерную для высокотемпературного состояния. В области высоких температур растворимость собственных точечных дефектов и примесей значительно выше. После закалки фиксируется «высокотемпературное» неравновесное (для низких температур) состояние. В сплавах могут сохраняться «высокотемпературные» фазы, неустойчивые при низких температурах.

### 3.1. Термодинамика процессов выделения из твердого раствора

В общем случае из пересыщенного твердого раствора выделяется фаза, отличающаяся от матрицы и химическим составом, и структурой. Рассмотрим вначале наиболее простой случай, когда выделяющаяся фаза отличается от матрицы только составом.

На рис. 6 изображена диаграмма состояния с непрерывным рядом твердых растворов при высоких температурах. Линия  $MKN$ , часто называемая кривой расслоения (по аналогии с соответствующей кривой для жидких растворов), является границей растворимости в твердом состоянии. При охлаждении сплава до температуры ниже этой линии из исходного твердого раствора выделяется другой твердый раствор с той же кристаллической решеткой, но иным химическим составом.

Выше критической точки  $K$ , например, при температуре  $T_1$ , при любых концентрациях стабильна одна фаза, и кривая зависимости энергии Гиббса твердого раствора от его состава на любом участке обращена вогнутостью вверх (рис. 6 б). С понижением температуры энергия Гиббса и компонентов,

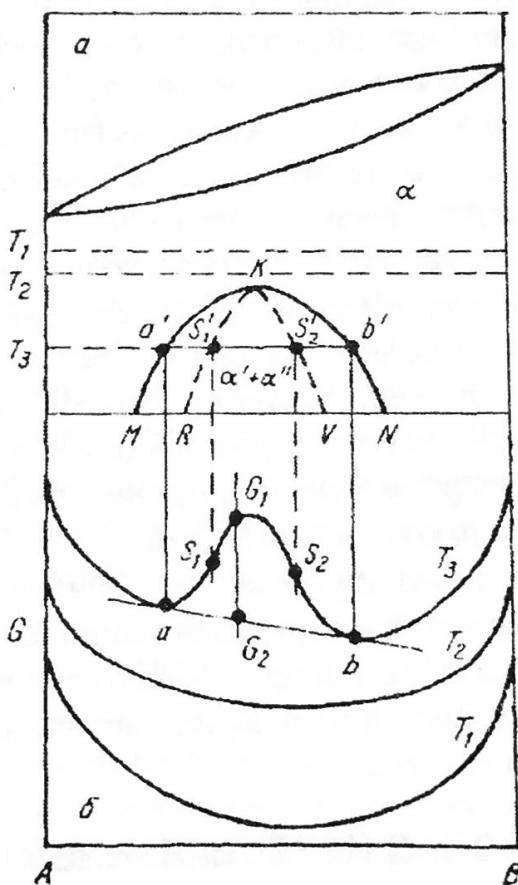


Рис. 6. Диаграмма состояния с кривой расслоения  $MKN$  и спинодалью  $RKV$  (а) и кривые зависимости энергии Гиббса от состава при трех температурах (б)

и твердых растворов растет (см. кривую энергии Гиббса при температуре  $T_2$ ). При более низких температурах (например, при  $T_3$ ) и достаточно большой положительной теплоте смешения концентрированных твердых растворов кривая энергии Гиббса в средней своей части выгибается выпуклостью вверх. Тогда в некоторой области системы стабильным оказывается не один твердый раствор, а смесь двух растворов разного состава. Эти составы можно определить, проведя касательную к кривой энергии Гиббса. Участок кривой  $aS_1S_2b$  расположен выше касательной  $ab$  и, следовательно, он относится к твердым растворам, неустойчивым при температуре  $T_3$ , так как на этом участке энергия Гиббса одной фазы всегда больше, чем у смеси фаз того же среднего состава (например,  $G_1 > G_2$ ).

Если каким-либо путем при температуре  $T_3$  получен неустойчивый твердый раствор, то он должен распадаться на смесь двух твердых растворов, имеющих меньшую энергию Гиббса. Этот распад может идти двумя принципиально разными путями.

### 3.2. Спинодальный распад

Одним из наиболее важных видов распада термодинамически неустойчивого твердого раствора как для теоретического изучения, так и для практического использования является *спинодальный распад*. С развитием современных методов получения нанокристаллических материалов спинодальный распад приобретает особую значимость. Например, объемные наноструктурированные материалы, получаемые методом плавления, представляют собой пересыщенные твердые растворы, которые при термических воздействиях также распадаются по спинодальному механизму.

Рассмотрим изотермический распад термодинамически неустойчивого твердого раствора с энергией Гиббса  $G_1$  в сплаве состава  $C_0$  (рис. 7). Конечное равновесное состояние с энергией Гиббса  $G_2 < G_1$  не может сразу возникнуть, так как маловероятно, чтобы в результате флуктуации в твердом растворе состава  $C_0$  имелось много областей равновесных составов  $C_a$  и  $C_b$ , далеких от  $C_0$ . Более вероятно, что вначале в результате флуктуации возникнут области с составами, например,  $C_p$  и  $C_q$ , близкими к исходному составу  $C_0$ . При этом энергия Гиббса уменьшится до величины  $G_3 < G_1$ . В рассматриваемом сплаве любое сколь угодно малое расслоение по составу неустойчивого твердого раствора будет приводить к уменьшению энергии Гиббса и, следовательно, для начала распада не требуется образования критических зародышей. Поэтому такой распад, называемый *спинодальным*, сразу охватывает весь объем исходной фазы. Увеличение концентрационного расслоения должно приводить к непрерывному снижению энергии Гиббса (см. серию прямых на рис. 7) до тех пор, пока не

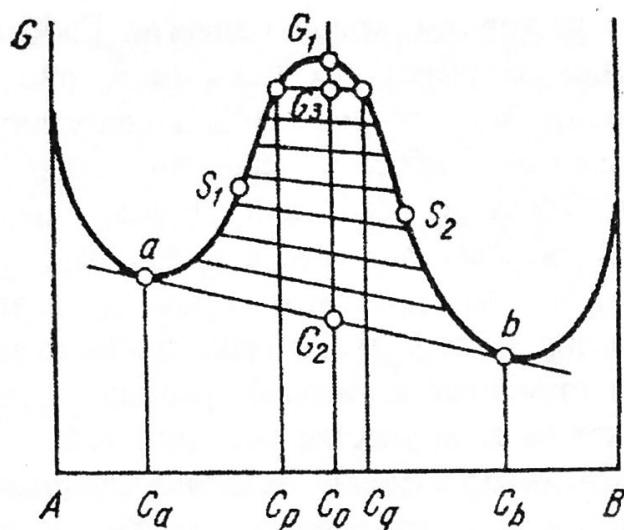


Рис. 7. Схема к объяснению спинодального распада в сплаве  $C_0$  в системе с непрерывным рядом твердых растворов

установится равновесная разность концентраций  $C_a - C_b$ . Спинодальный распад при данной температуре может идти во всех сплавах, состав которых находится в области участка кривой энергии Гиббса, обращенного вогнутостью вниз, т. е. там, где  $(\partial^2 G / \partial C^2) < 0$ . Этот участок ограничен точками перегиба  $S_1$  и  $S_2$ , в которых  $(\partial^2 G / \partial C^2) = 0$  (см. рис. 6 б). Такие точки называют *спинодальными*. При повышении температуры спинодальные точки  $S_1$  и  $S_2$  на изотермических кривых энергии Гиббса постепенно сближаются и, когда температура достигает критической ( $K$  на рис. 6 а), перегибы исчезают – кривая энергии Гиббса во всех участках обращена вогнутостью кверху  $(\partial^2 G / \partial C^2) < 0$ . Если на диаграмме состояния при разных температурах отметить составы, отвечающие спинодальным точкам (например,  $S_1$  и  $S_2$  на рис. 6 а), то получим кривую  $RKV$ , называемую *спинодалью*. Твердый раствор, будучи переохлажден до температуры ниже спинодали, может претерпевать спинодальный распад.

В рассмотренной схеме на любых стадиях спинодального распада отсутствует энергетический барьер.

### 3.3. Распад твердых растворов по механизму образования и роста зародышей

Более общим для стареющих сплавов является метастабильное состояние твердого раствора, распад которого должен идти путем *образования и роста зародышей новой фазы*, а процесс зарождения требует преодоления энергетического барьера. В системах с расслоением в твердом состоянии он протекает в области между кривой расслоения МКН и спинодалью  $RKV$  (рис. 6). Термодинамический анализ изотермического распада твердого раствора, состав которого не лежит в спинодальной

области, протекающего по механизму образования и роста зародышей, подробно рассматривается в [2, 3].

Обычный распад происходит в любых системах с переменной растворимостью компонентов в твердом состоянии, в то время как спинодальный распад более вероятно встретить в системах с расслоением, где решетка новой фазы такая же, как и у исходной.

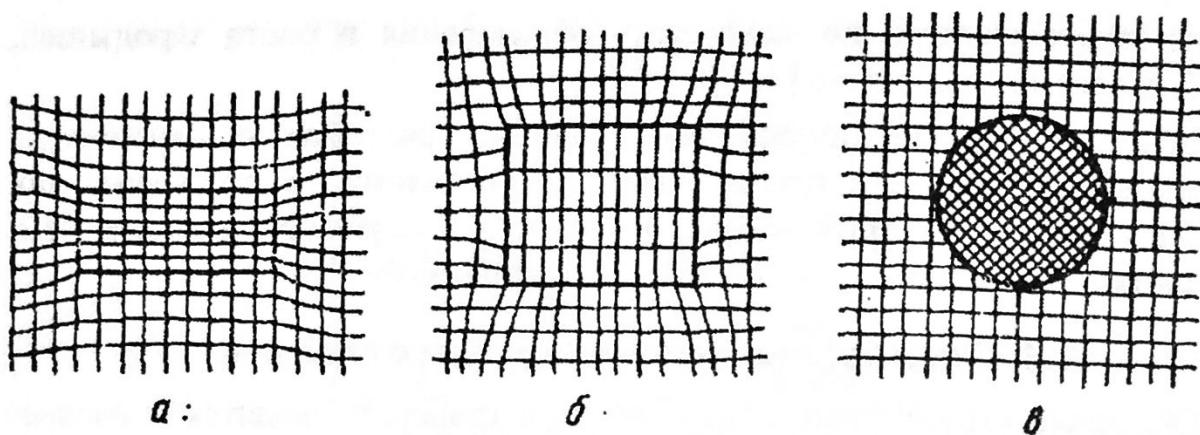
### 3.4. Структурные изменения при старении

Основные структурные изменения при старении сводятся к разным этапам распада пересыщенного твердого раствора, полученного в результате закалки сплава. Так как распад пересыщенного раствора является диффузионным процессом, то степень распада, тип выделений из раствора, их дисперсность, форма и другие структурные характеристики зависят от температуры и продолжительности старения и, конечно, от природы сплава, его химического состава по основным компонентам. Кроме того, на структуру состаренного сплава влияют примеси, температура нагрева и скорость охлаждения при закалке, пластическая деформация после закалки (перед старением), продолжительность вылеживания закаленного сплава при комнатной температуре перед искусственным старением и другие факторы.

Зависимость структуры состаренного сплава от большого числа факторов и многостадийность процесса распада пересыщенного твердого раствора в сочетании с высокой дисперсностью выделений, особенно на начальных этапах распада, весьма осложняют изучение структурных изменений при старении. Структурные превращения, происходящие при старении, нельзя наблюдать в оптическом микроскопе (из-за малой разрешающей способности прибора); их определяют методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Кроме того, полезные данные получают, изучая изменение различных физических свойств при старении. Полученные данные позволяют делать предположения, а в отдельных случаях и выводы о характере и последовательности структурных изменений, прежде всего на ранних стадиях распада, когда возможности прямых структурных методов ограничены.

В зависимости от строения поверхности раздела между выделением и матрицей различают три типа выделений: **полностью когерентные, частично когерентные и некогерентные**. У полностью когерентного выделения вся поверхность раздела с матрицей когерентная и решетка матрицы вокруг выделения упруго искажена (рис. 8 а). У частично когерентного выделения хотя бы одна из границ с матрицей когерентная, а остальные могут быть полукогерентными (рис. 8 б) или даже некогерентными. Некогерентное выделение не имеет ни одной когерентной границы с матрицей (рис. 8 в).



*Рис. 8. Схема строения матрицы с полностью когерентным (а), частично когерентным (б) и некогерентным (в) выделениями*

В стареющих сплавах выделения из твердого раствора встречаются в следующих основных формах: тонкопластинчатой (обычно дискообразной), равноосной (обычно сферической или кубической) и игольчатой. Форма выделений определяется двумя конкурирующими факторами: поверхностной (межфазной) энергией и энергией упругой деформации, стремящихся к минимуму.

*Зонную стадию распада раствора рассмотрим на примере дисперсионно твердеющих алюминиевых сплавов.*

Во многих случаях процессу выделения метастабильных и стабильных фаз предшествует зонная стадия превращения. В пересыщенном твердом растворе образуются скопления атомов легирующих элементов – кластеры, обнаруживаемые структурными методами, которые называют **зонами Гинье-Престона** (ГП). Зоны ГП – это не новая фаза, а участок исходного твердого раствора, обогащенный растворенным элементом. У них та же кристаллическая решетка, что и у матричного раствора, но из-за различия в атомных диаметрах металла-основы и легирующего элемента скопление легирующего элемента вызывает местное изменение межплоскостных расстояний.

На рис. 9 изображена модель строения зоны ГП в алюминиево-медном сплаве. Атомы меди занимают одну из плоскостей {100}, а по обе стороны от нее параллельные плоскости состоят только из атомов алюминия. Так как атомный диаметр у меди меньше, чем у алюминия, то плоскости, заполненные атомами алюминия, смешены в сторону плоскости, состоящей из атомов меди. Смещение атомных слоев из нормальных положений при удалении от центра зоны ГП уменьшается. Зоны ГП являются наименее стойкими из метастабильных фаз.

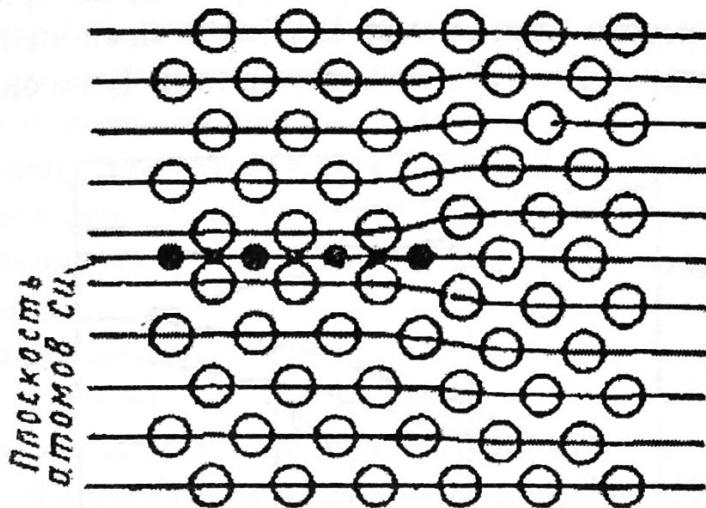


Рис. 9. Схема зоны Гинье-Престона (по Герольду):  
белые кружки – атомы алюминия; черные – атомы меди

При повышении температуры (или увеличении длительности выдержки при данной температуре) на базе зон ГП (или самостоятельно после растворения зон) образуются зародыши  $\theta$ -фазы ( $CuAl_2$ ) и происходит их рост.

Нередко при распаде твердого раствора вместо стабильной  $\theta$ -фазы образуются метастабильные  $\theta''$ -фаза, а затем  $\theta'$ -фаза, которые по структуре или по составу является промежуточными между  $\alpha$ - и  $\theta$ -фазами. Далее метастабильная  $\theta'$ -фаза переходит в стабильную  $\theta$ -фазу.

Решетка стабильной  $\theta$ -фазы ( $CuAl_2$ ) тетрагональная ( $a = 0,607$  нм,  $c = 0,487$  нм), выделения  $\theta$ -фазы полностью некогерентные; решетка промежуточной  $\theta''$ -фазы тетрагональная ( $CuAl_2$ ), в ее структуре часть плоскостей занята только атомами Al, а часть – только атомами Cu, выделения  $\theta''$ -фазы полностью когерентные; решетка промежуточной  $\theta'$ -фазы тетрагональная ( $a = 0,404$  нм,  $c = 0,580$  нм), состав отвечает соединению  $CuAl_2$ , выделения  $\theta'$ -фазы частично когерентные.

Следовательно, распад пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора происходит по ступеням, при малых структурных (концентрационных) различиях между отдельными стадиями превращения, через метастабильные фазы. Зоны ГП являются наименее стойкими среди метастабильных фаз. Запись процесса распада пересыщенного твердого раствора в сплаве Al-Cu в виде:

$\alpha\text{-тв. } p-p \rightarrow \text{зоны ГП} \rightarrow \theta''\text{-фаза} \rightarrow \theta'\text{-фаза} \rightarrow \theta\text{-фаза } (CuAl_2)$  указывает лишь на временную (при постоянной температуре) или температурную (при постоянной выдержке) последовательность появления разного типа выделений.

На рис. 10 показаны линии сольвуса (кривые, которые показывают изменение растворимости компонента В (Cu) в компоненте А (Al) при понижении температуры) зон ГП и промежуточных фаз в системе Al-Cu.

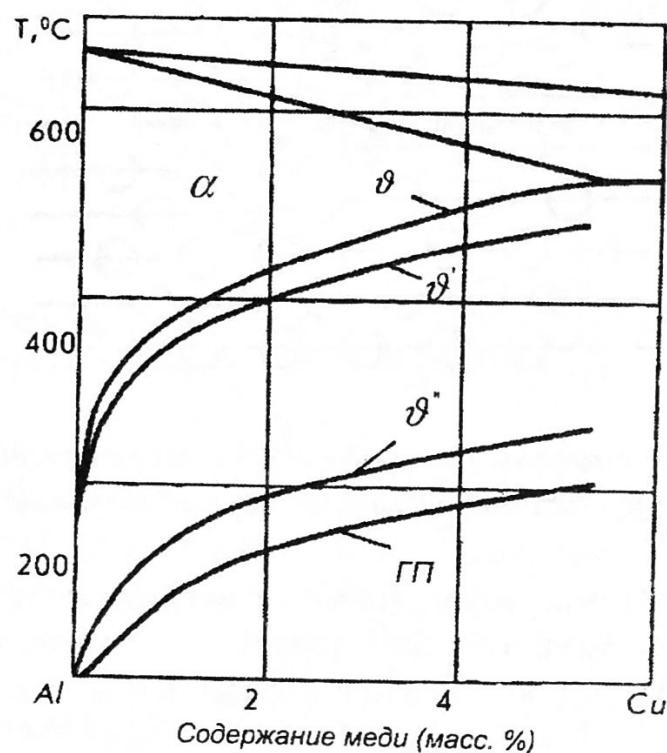


Рис. 10. Линии сольвуса зон ГП,  $\vartheta''$ - $\vartheta'$ - $\vartheta$ -фаз в сплавах системы Al-Cu

Существует общее правило: чем меньше степень пересыщенности твердого раствора по отношению к стабильной фазе, тем меньше число промежуточных превращений.

Зоны ГП или дисперсные частицы избыточных фаз повышают прочность и твердость сплава. Упрочнение при старении объясняется торможением дислокаций зонами ГП или частицами выделений, которые образовались при распаде пересыщенного твердого раствора. Распад пересыщенного твердого раствора, полученного путем закалки, связанный с упрочнением сплава, называют *дисперсионным твердением*, или *дисперсионным старением*. В общем случае следует указать три главные причины упрочнения:

- торможение дислокаций полем упругих напряжений в матрице вокруг выделений;
- упрочнение при перерезании выделений дислокациями;
- упрочнение при огибании частиц дислокациями.

Выделение внутри зерен твердого раствора высокодисперсных равномерно распределенных частиц упрочняющих фаз, например, в процессе

закалки и старения, сильно повышает  $\sigma_e$  (*дисперсное упрочнение*). При образовании зон ГП дислокации проходят через них (перерезают), что требует повышенных напряжений. Зоны ГП имеют модуль сдвига больше, чем у исходного твердого раствора. Чем прочнее зоны ГП и больше их модуль упругости, тем труднее они перерезаются дислокациями. Вокруг зон ГП создается зона значительных упругих напряжений, которая также тормозит движение дислокаций, а следовательно, способствует упрочнению при старении.

Тот или иной механизм упрочнения действует в зависимости от типа выделений, их строения, размера, характера распределения в объеме материала, степени несоответствия решеток матрицы и выделений, температуры и т. д. Значительное увеличение предела текучести достигается при спинодальном распаде, на ранних стадиях которого образуется высокодисперсная структура с малыми расстояниями между выделениями.

#### 4. ЛИТЕРАТУРА

1. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 1 / А. Е. Вол. – М. : Физматгиз, 1959. – 755 с.
2. Зиман З. З. Основи фізичного матеріалознавства : Навчальний посібник / З. З. Зиман, А. Ф. Сіренко. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2005. – 288 с.
3. Новиков И. И. Теория термической обработки металлов : Учебник для вузов / И. И. Новиков. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1986. – 480 с.
4. Физическое металловедение : В 3-х т. Т. 3: Физико-механические свойства металлов и сплавов / под ред. Кана Р. У., Хаазена П. Т.; пер. с англ. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1987. – 663 с.

#### 5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6 РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:**

- изучить влияние термической обработки на структуру деформированного металла;
- провести термомеханическую обработку поликристаллических образцов алюминия;
- изучить микроструктуру исходных образцов, а также образцов после термической и термомеханической обработки (после первичной и вторичной рекристаллизации);
- получить зависимость среднего размера зерна от величины деформации;

- установить оптимальные условия термомеханической обработки для получения крупнозернистой структуры в образцах Al.

### **Рекристаллизация в металлах и сплавах**

**Рекристаллизация** – это процесс зарождения и роста в структуре с высокой плотностью дефектов абсолютно новых зерен, размеры которых существенно отличаются от исходных с более совершенной структурой и соответственно с меньшей свободной энергией. Возникающие при рекристаллизации зерна отделены друг от друга высокоугловыми границами, в отличие от полигонизованной структуры, в которой субзерна отделены малоугловыми границами.

Зародыши новых зерен образуются в тех местах, где имеются наивысшие плотности различного рода дефектов кристаллического строения. Для образования зародыша при рекристаллизации требуется определенная локальная плотность упругой энергии, отсюда вытекает условие критической деформации. Поскольку процесс образования зародышей является термически активируемым, увеличение длительности и температуры отжига увеличивает вероятность образования зародыша и, соответственно, снижает критическую деформацию. Существование инкубационного периода (время, до которого не обнаруживают рекристаллизацию) обусловлено потребностью в термической активации. Размер зерен зависит от соотношения между скоростями зарождения и их роста (с увеличением наклена скорость зарождения возрастает, но с увеличением температуры скорость роста повышается сильнее). Более подробно рекристаллизация как многостадийный процесс описана в разделе 2.2.

**Размер рекристаллизованного зерна** – одна из важнейших характеристик отожженного металла. К моменту окончания первичной рекристаллизации размер зерна зависит от соотношения *скорости зарождения центров (с.з.ц.) и линейной скорости роста (л.с.р.)*. Чем больше с.з.ц. и меньше л.с.р., тем мельче получается зерно к моменту окончания первичной рекристаллизации и наоборот. После окончания первичной рекристаллизации зерна укрупняются при собирательной рекристаллизации (пока не рассматривается вторичная рекристаллизация).

*К основным факторам, влияющим на конечный размер рекристаллизованного зерна, относятся температура, время отжига, степень деформации, химический и фазовый составы сплава.* С повышением температуры отжига с.з.ц. и л.с.р. увеличиваются. На рис. 11 представлен наиболее типичный характер зависимости размера зерна от температуры отжига при постоянном времени выдержки. С увеличением продолжительности отжига размер зерна возрастает с затуханием, приближаясь к предельному для данной температуры значению.

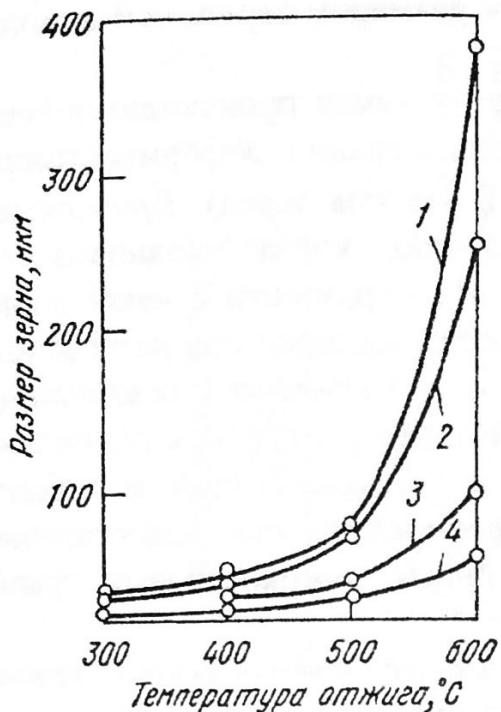


Рис. 11. Зависимость размера кристаллизованного зерна алюминия и его сплавов от температуры отжига в течение 1 ч: 1 – Al (99,7 %); 2 – Al-1,2 % Zn; 3 – Al – 0,6 % Mn; 4 – Al – 0,55 % Fe

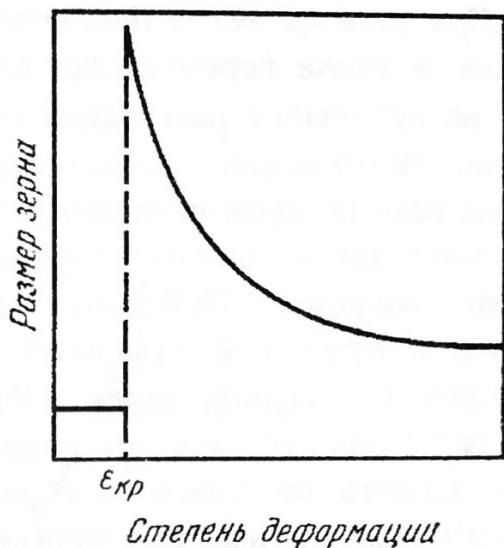


Рис. 12. Зависимость размера зерна от степени деформации в рекристаллизованном металле

Главные причины уменьшения скорости изотермического роста зерен – сокращение протяженности их границ и соответственно зерногранничной энергии (движущей силы роста), спрямление границ, приближение углов в тройных стыках зерен к равновесным, накопление примесей на границах. В момент окончания первичной рекристаллизации исключительно сильно на размер зерна влияет степень деформации. Величина зерна после холодной деформации и рекристаллизации может быть больше или меньше исходного зерна. На кривых зависимости среднего размера рекристаллизованного зерна (рис. 12) от степени предварительной деформации  $\varepsilon$  наблюдаются резкие пики при деформации порядка нескольких процентов. Соответствующие деформации называют критическими  $\varepsilon_{kp}$ . Отжиг после небольших деформаций  $\varepsilon \sim \varepsilon_{kp}$  способствует образованию небольшого числа зародышей рекристаллизации, которые растут до значительных размеров, «съедая» деформированную матрицу. После больших деформаций  $\varepsilon > \varepsilon_{kp}$  возникает много зародышей (аналогично увеличению количества центров кристаллизации при увеличении степени переохлаждения). Они вырасти до больших размеров не могут –

препятствует столкновение с соседними рекристаллизованными зернами – и образуется структура с меньшим средним размером зерна, чем в исходном состоянии (до отжига).

*При отжиге после докритической деформации* происходит полигонизация, а также перемещение высокоугловых границ деформированных зерен на небольшие расстояния ( $\sim 0,01\text{--}0,1$  размера зерна). Критическая степень деформации соответствует состоянию, когда неоднородность наклена разных зерен становится большой. Из-за разности в накопленной объемной энергии (плотности дислокаций) соседних зерен при нагреве идет быстрая миграция отдельных границ на расстояния, соизмеримые с размером зерен, т. е. отдельные исходные зерна растут за счет сильнее наклепанных соседних зерен. Общая плотность дислокаций и избыток дислокаций одного знака при критической деформации еще недостаточны, чтобы вызвать при нагреве образование новых высокоугловых границ и центров первичной рекристаллизации.

*При отжиге после деформаций, ненамного превышающих критическую,* когда число центров первичной рекристаллизации еще очень мало, конкурируют два процесса: укрупнение зерен вследствие миграции исходных границ и рост новых зерен из центров первичной рекристаллизации. В области далеко закритических деформаций общая плотность дислокаций и избыток дислокаций одного знака настолько велики, что при отжиге образуется большое число центров первичной рекристаллизации, которая охватывает весь объем металла. С этим процессом не может конкурировать более медленный рост деформированных зерен за счет соседей вследствие миграции исходных границ, так как разница в накопленной энергии соседних деформированных зерен несравненно меньше, чем разница в объемной энергии деформированных зерен и новых рекристаллизованных зерен.

Зависимость величины рекристаллизованного зерна от температуры и степени деформации часто изображается в виде диаграмм рекристаллизации. Они дают возможность приблизенно выбрать режим рекристаллизационного отжига. Однако они не учитывают влияние примесей, скорости нагрева, величины размера зерна до деформации.

Как пример, на рис. 13 приведена диаграмма рекристаллизации железа.

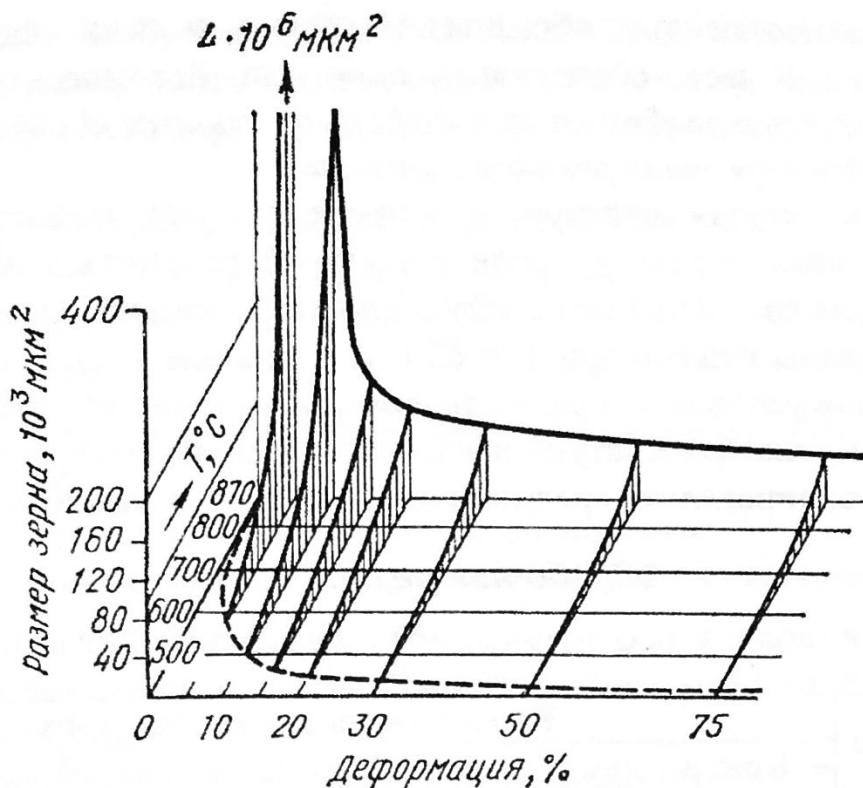


Рис. 13. Диаграмма рекристаллизации электролитического железа (длительность отжига – 1 ч)

В данной лабораторной работе для изучения процесса рекристаллизации предлагается взять в качестве исследуемых образцов поликристаллы алюминия. Выбор алюминия обусловлен тем, что он имеет относительно низкую температуру плавления ( $T_{пл.} = 660^{\circ}\text{C}$ ) и хорошее сопротивление окислению при нагреве на воздухе, поэтому он является удобным материалом для изучения рекристаллизации (термообработку можно проводить на воздухе).

#### *Порядок выполнения работы*

1. Приготовить 6 образцов алюминия необходимого размера (по согласованию с преподавателем).
2. Провести предварительный отжиг образцов при  $T = 400^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа для снятия искажений, внесенных в процессе изготовления. Приготовить травитель Келлера для выявления границ зерен в алюминии. (Состав травителя Келлера: 30 мл  $\text{HCl}$ , 20 мл  $\text{HNO}_3$ , 5 мл  $\text{HF}$ , 30 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ).
3. Выявить микроструктуру исходного образца путем химического травления (протравить небольшую часть контрольного образца).
4. 5 образцов продеформировать на разрывной машине в условиях одноосного растяжения на различную степень деформации: 1, 2, 3, 5, 7 %. Один образец оставить в качестве контрольного (не подвергать деформированию).

5. Все приготовленные образцы Al отжечь в печи при  $T = 300^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа, обеспечивая однородный температурный режим. При такой термообработке в деформированных образцах Al должна произойти *первичная рекристаллизация*.
6. Выявить микроструктуру и определить ее характеристики для отожженных образцов после первичной рекристаллизации (использовать для травления небольшую площадь каждого образца).
7. Все образцы отжечь при  $T = 620^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа, таким образом обеспечив условия для развития *собирательной рекристаллизации*.
8. После высокотемпературного отжига выявить микроструктуру всех образцов, определить средний размер зерна для каждого образца.

### **Обработка результатов**

1. Внести в таблицу всю полученную информацию для каждого образца.

Температура отжига	Контр. образец	Размер зерна в образцах в мм				
		Деформированные образцы				
		1 %	2 %	3 %	5 %	7 %
300 °C						
620 °C						

2. Построить зависимость среднего размера зерна  $d$  от степени деформации  $\epsilon$  для исследованных образцов Al после первичной и после собирательной рекристаллизации.
3. Проанализировав полученную экспериментально зависимость  $d = f(\epsilon)$  для образцов после собирательной рекристаллизации, установить критическую деформацию для получения крупнокристаллических поликристаллов Al.
4. Провести анализ полученных данных и сделать вывод о влиянии термической и термомеханической обработки на величину среднего размера зерна в поликристаллах Al.
5. Установить оптимальные условия термомеханической обработки для получения образцов алюминия с максимальным размером зерна.

### **Литература**

1. Зиман З. З. Основи фізичного матеріалознавства : Навчальний посібник / З. З. Зиман, А. Ф. Сіренко. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2005. – 288 с.
2. Новиков И. И. Теория термической обработки металлов : Учебник для вузов / И. И. Новиков. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1986. – 480 с.

3. Физическое металловедение : В 3-х т. Т. 3: Физико-механические свойства металлов и сплавов / под ред. Кана Р. У., Хаазена П. Т.; пер. с англ. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1987. – 663 с.

## 7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

### СТАРЕНИЕ СПЛАВОВ

#### Цель работы:

- изучить механизмы старения сплавов в системах без полиморфных превращений;
- изучить структурные изменения при старении;
- изучить влияние температуры старения (при постоянной выдержке) на изменение твердости сплавов;
- изучить влияние продолжительности искусственного старения на изменение твердости сплавов;
- установить оптимальные условия – время и температуру отпуска – для получения максимальных значений твердости для образцов исследуемого сплава.

#### Старение сплавов

В процессе закалки образец быстро охлаждается с высокой температуры, где его равновесным состоянием является однофазный твердый раствор, до низкой температуры, где этот твердый раствор является метастабильным. *Старение* – это термическая обработка, при которой в сплаве, подвергнутом закалке без полиморфного превращения, главным процессом является распад пересыщенного твердого раствора. Старение подразделяют на естественное, происходящее при комнатной температуре, и искусственное, требующее нагрева до определенной температуры. Исходное состояние материала, в котором происходит процесс старения, термодинамически неравновесно. Старение обусловлено постепенным приближением структуры к равновесному состоянию в условиях достаточной диффузионной подвижности атомов и сопровождается изменением механических, физических и химических свойств. Вид термообработки, вызывающий распад закаленного твердого раствора, можно называть отпуском, но в виду различного влияния разных стадий отпуска на механические свойства следует различать: упрочняющий отпуск (при достаточно низких температурах) и смягчающий отпуск (при более высоких температурах).

*Механизм распада пересыщенного твердого раствора* заключается в следующем. На первой стадии внутри такого раствора происходит направленная диффузия атомов избыточного компонента и скопление их

в определенных участках кристаллической решетки, что обуславливает *возникновение в сплаве концентрационных неоднородностей (зон ГП)*. На второй стадии в этих участках формируются очень малые области промежуточной фазы с новой кристаллической решеткой, сопряженной (когерентной) с кристаллическими решетками основного металла и избыточного компонента. На третьей стадии происходят отрыв одной решетки от другой и образование дисперсных частиц новой фазы. На четвертой стадии происходят коагуляция дисперсных частиц и переход метастабильной модификации новой фазы в стабильную модификацию.

Старение сплавов, обусловленное процессами распада пересыщенного твердого раствора, играет важную роль в формировании физических свойств материала. Имеется большое число сплавов, для которых старение проводится как специальная операция термической обработки с целью получения комплекса важных структурно-чувствительных свойств: механических, электрических, магнитных и т. д. Старение часто используют для получения высоких прочностных свойств в сплавах на основе алюминия, меди, никеля и др.

Впервые изменение механических свойств в результате старения для сплава  $Al + 4\% \text{ масс. } Cu + 0,5\% \text{ Mg}$  наблюдал А. Вильм (1906 г.). Он обнаружил, что после выдержки закаленного сплава при комнатной температуре приблизительно в течение года его твердость, прочность, предел текучести существенно увеличиваются, а пластичность уменьшается.

Известно, что для проведения упрочняющей термообработки (закалки и отпуска) необходимо, чтобы с изменением температуры менялась растворимость хотя бы какой-нибудь одной составляющей сплава в основном твердом растворе.

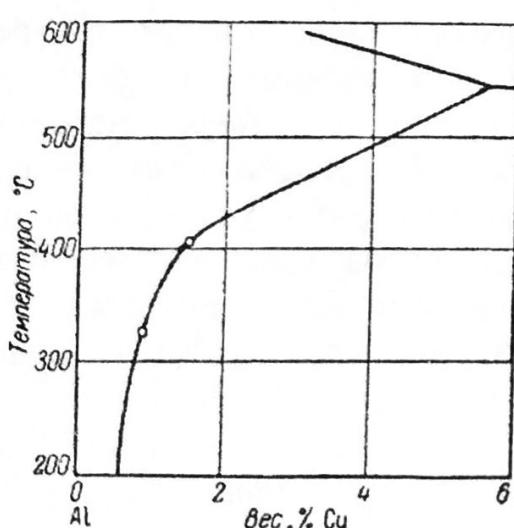


Рис. 14. Граница области твердого раствора меди в алюминии

Так, в системе  $Al - Cu$  алюминий может растворять в твердом состоянии при повышенных температурах до 5,6 % меди. Растворимость  $Cu$  в  $Al$  убывает с понижением температуры от 5,6 % (по массе) при  $547^{\circ}\text{C}$  до (0,05–0,6) % (по массе) при  $20^{\circ}\text{C}$  (данные о величине растворимости  $Cu$  в  $Al$  при  $20^{\circ}\text{C}$ , полученные различными исследователями, различные), что позволяет подвергать сплавы  $Al - Cu$  упрочняющей термической обработке.

Участок диаграммы состояния системы  $Al - Cu$  в равновесном состоянии приведен на рис. 14.

Механические свойства сплавов Al – Cu в значительной степени зависят от содержания Cu и соответственно от того структурного состояния, которое может быть достигнуто в этих сплавах. У сплавов Al – Cu твердость и прочность плавно растут с увеличением содержания меди и соответственно с ростом количества  $\theta$ -фазы ( $Cu Al_2$ ). После закалки от температур, обеспечивающих предельно высокое насыщение  $\alpha$ -твердого раствора, в сплавах происходит процесс старения. При достаточно большой степени пересыщения твердый раствор оказывается полностью нестабильным. Процессы, протекающие на первых стадиях старения (появление субмикроскопической неоднородности в распределении атомов растворенного компонента в пересыщенном твердом растворе, когерентная связь двух различных решеток, выпадение дисперсных частиц), приводят к упрочнению сплава, увеличению его твердости, повышению сопротивления сплава пластической деформации,

Расслоение идет во всей массе материала с образованием *сначала неоднородного твердого раствора с непрерывно меняющимся составом, а затем периодически расположенных частиц с четкими границами раздела*. Распад такого типа называется *спинодальным* (см. раздел 3). При сравнительно низких температурах распад твердых растворов часто останавливается на стадии образования зон ГП – весьма дисперсных областей, обогащенных избыточным компонентом и сохраняющих кристаллическую структуру исходного раствора.

К наиболее распространенным сплавам на основе алюминия относятся дюралюмины. В структуре дюралюмина после отжига присутствуют фазы:  $\alpha$ -твердый раствор (основа) и химические соединения  $Mg_2Si$ ,  $W(Al_x C_y Mg_z Si_n)$  или  $S(Al_2 Cu Mg)$ , а также содержащее железо  $N(Cu_2 Al Fe)$ .

Структурой сплавов после закалки (быстрым охлаждении от температуры  $\sim 500$   $^{\circ}C$ ) является практически однофазный  $\alpha$ -твердый раствор (а также нерастворимая при нагреве  $N$ -фаза), который будет пересыщенным по отношению к равновесному (отожженному) состоянию сплава. Такой раствор является метастабильным и при длительном пребывании в области нормальных температур (естественное старение) или при сравнительно невысоком нагреве (искусственное старение) изменяет свое состояние, приближаясь к более равновесному. Это приводит к увеличению прочности и твердости, но к снижению пластичности. Распад пересыщенного твердого раствора, полученного путем закалки, связанный с упрочнением сплава, называют *дисперсионным упрочнением*, или *дисперсионным старением*. Распад пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора происходит ступенчатым образом, при малых структурных (концентрационных) различиях между отдельными стадиями превращения, через метастабильные фазы (см. раздел 3).

При естественном старении  $\alpha$ -твердого раствора возникают группировки атомов из атомов легирующих элементов (меди, магния, кремния), причем состав этих групп на стадии, отвечающей максимальному упрочнению, близок к составу соответствующих избыточных фаз ( $Mg_2Si$ ,  $W$ ,  $S$ ).

При искусственном старении в решетке твердого раствора образуются группы атомов, состав которых и строение близки к промежуточным состояниям указанных выше избыточных фаз.

В процессе старения в дюралюминии последовательность образования фаз протекает по схеме:

зоны Гинье-Престона –  $\theta$  ( $Al_2Cu$ ) –  $S$  ( $Al_2CuMg$ ).

На последовательность фазообразования, структуру и свойства стареющих сплавов существенно влияют примеси, даже очень незначительные по величине (порядка  $10^{-1}$  –  $10^{-3}\%$ ).

За развитием процесса распада пересыщенного твердого раствора можно проследить, изучая изменения соответствующих физических свойств. Для контроля процесса старения в сплавах часто следят за изменением одной из важнейших механических характеристик – твердостью.

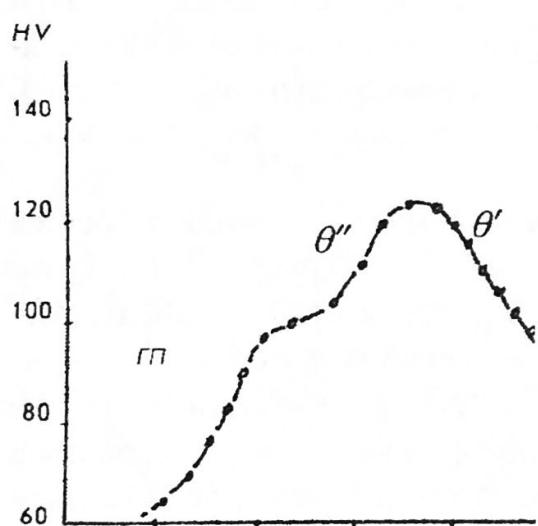


Рис. 15. Зависимость твердости HV сплава  $Al - 4\% Cu$  от времени старения при  $130^{\circ}C$ .

Для примера на рис.15 приведена экспериментальная кривая зависимости твердости сплава  $Al - 4\% Cu$  от времени старения при  $130^{\circ}C$ . Переходы на кривой обусловлены тем, что в меру возникновения  $\theta''$ -фазы зоны ГП начинают растворяться и их вклад в упрочнение уменьшается. Это же касается и выделений  $\theta''$ -фазы: она начинает растворяться при образовании выделений более стабильной  $\theta'$ -фазы. Общий вклад зон ГП и выделений  $\theta''$ - и  $\theta'$ -фаз зависит от того, насколько сдвинуты по времени процессы образования зон и промежуточных фаз, а также от их относительного вклада в суммарное упрочнение стареющего сплава. Температурный ре-

жим старения промышленных сплавов на основе  $Al - Cu$  обычно составляет  $170 - 180^{\circ}C$ . Нагрев сплава выше  $200^{\circ}C$  сопровождается коагуляцией выделившихся частиц, что приводит к снижению твердости.

К группе дюралюминов принадлежит в частности промышленный сплав Д16.

*В данной лабораторной работе для изучения процесса старения методом измерения твердости используют образцы сплава Д16.*

Его состав:  $Al + (3,8-4,8) \%$  масс.  $Cu + (1,2-1,8) \%$  масс.  $Mg + (03-0,9) \%$  масс.  $Mn$  + в небольших количествах  $Si$  и  $Fe$ .

### **Порядок выполнения работы**

1. Приготовить 4 плоско-параллельных образца дюралюминия (сплав Д16).
  1. Одну поверхность тщательно отшлифовать и отполировать.
  2. Определять твердость всех исходных образцов по Бринеллю.
  3. Провести отжиг образцов при температуре  $500-540^{\circ}C$  в течение одного часа и закалить в воде.
  4. После закалки для всех образцов определить твердость по Бринеллю.
  5. Закаленные образцы подвергнуть старению:
    - один образец – естественному старению (выдержать образец при комнатной температуре в течение дня, одной и двух недель); контролировать величину твердости после каждого указанного времени;
    - один образец – искусенному старению при температуре  $130^{\circ}C$ ;
    - один образец – искусенному старению при температуре  $220^{\circ}C$ ;
    - один образец – искусенному старению при температуре  $300^{\circ}C$ .  
Отжиг проводить в течение трех часов, причем через каждые 0,5 часа отжига измерять твердость образцов.
  6. Изучить микроструктуру образцов, прошедших различную термообработку  
(по указанию преподавателя).

### **Обработка результатов**

1. Все полученные данные занести в таблицу

№ образца	Температура отпуска, $^{\circ}C$	Величина твердости, НВ					
		Отожжен. состояние	Закаленное состояние	Время отпуска в часах			
				0,5	1	2	3
1	20						
2	130						
3	200						
4	300						

2. Для каждого исследованного образца построить график зависимости твердости от продолжительности отпуска  $H = f(t)$  для каждой температуры.
3. Проанализировать полученные зависимости  $H = f(t)$  и установить:

- влияние температуры отпуска на закономерность изменения твердости образцов;
  - влияние времени отпуска при каждой температуре на изменение величины твердости образцов.
4. Для образцов сплава Д16, состаренных в различных условиях, установить условия достижения твердости исходных образцов.
  5. Привести снимки микроструктуры образца исходного, после закалки и после старения (для одного из исследованных образцов).

### **Литература**

1. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 1 / А. Е. Вол. – М. : Физматгиз, 1959. – 755 с.
2. Геллер Ю. А. Материаловедение / Ю. А. Геллер, А. Г. Рахштадт. – М. : Металлургия, 1984. – 384 с.
3. Зиман З. З. Основи фізичного матеріалознавства : Навчальний посібник / З. З. Зиман, А. Ф. Сіренко. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2005. – 288 с.
4. Новиков И. И. Теория термической обработки металлов : Учебник для вузов / И. И. Новиков. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1986. – 480 с.
5. Физическое металловедение : В 3-х т. Т. 3: Физико-механические свойства металлов и сплавов / под ред. Кана Р. У., Хаазена П. Т.; пер. с англ. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1987. – 663 с.

## **ДЛЯ ЗАМЕТОК**

Следует помнить о том, что  
все эти методы не являются  
единственными и универсальными.

Важно помнить, что для каждого из методов  
имеются свои особенности и ограничения.

Например, для метода «анализа

состава» важна:

• наличие языка

• наличие грамматики

• наличие словаря

• наличие синтаксиса

• наличие лексики

• наличие грамматики

• наличие словаря

• наличие синтаксиса

• наличие лексики

Навчальне видання

Бадіян Євген Юхимович  
Тонкопряд Алла Григорівна  
Шурінов Роман Володимирович

**РЕКРИСТАЛІЗАЦІЯ МЕТАЛІВ. СТАРІННЯ СПЛАВІВ**  
**(ТЕРМІЧНА І ТЕРМОМЕХАНІЧНА ОБРОБКА**  
**МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ)**

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт  
із фізичного матеріалознавства

(Рос. мовою)

Відповідальний за випуск *Д. В. Рохмістров*  
Коректор *А. І. Седих*  
Комп'ютерна верстка *О. О. Літвінова*  
Макет обкладинки *І. М. Дончик*

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 1,9. Тираж 100 пр. Зам. № 234/12.

Видавець і виготовлювач  
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна  
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи

Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна  
Тел. 705-24-32