



---

УНІВЕРСИТЕТСЬКА БІБЛІОТЕКА

---

Володимир Попович, Андрій Сиротюк

**Технологія виробництва  
конструкційних матеріалів**

**ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ**

Дрогобич

2013

УДК 621.9.022 (07)

ББК 34.64<sub>я</sub>73

С 58

Рекомендовано до друку вченою радою Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка (протокол № 7 від 20 червня 2013 р.)

### **Попович В. Д., Сиротюк А. М.**

Технологія виробництва конструкційних матеріалів. Лабораторний практикум. – Дрогобич: Редакційно-видавничий відділ Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, 2013. – 68 с.

Посібник написано відповідно до програми навчальної дисципліни “Технологія виробництва конструкційних матеріалів” для підготовки фахівців освітньо-кваліфікаційного рівня “Бакалавр” напряму підготовки 6.010103 “Технологічна освіта”, затвердженої вченою радою Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка.

Подані лабораторні роботи повинні бути виконані студентами при вивченні курсу “Технологія виробництва конструкційних матеріалів” у другому семестрі першого року навчання. Кожна з них містить короткі відомості теоретичного характеру, завдання і методичні рекомендації до їхнього виконання.

### **Рецензенти:**

*Яким Р. С.* – доктор технічних наук, професор кафедри машинознавства та матеріалознавства Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка;

*Балицький О. І.* – доктор технічних наук, професор, завідувач відділу Фізико-механічного інститут імені Г. В. Карпенка НАН України.

**Відповідальний за випуск:** Скварок Ю. Ю. – кандидат технічних наук, доцент, завідувач кафедри основ технологій Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка.

**© В. Д. Попович, А. М. Сиротюк, 2013**

## ЗМІСТ

Вступ	4
Лабораторна робота №1. Вивчення будови доменної печі та технології виплавляння чавуну.	5
Лабораторна робота №2. Вивчення будови кисневого конвертора та технології киснево-конверторного виплавляння сталі.	10
Лабораторна робота №3. Вивчення будови мартенівської печі та технології мартенівського виплавляння сталі.	14
Лабораторна робота №4. Вивчення будови електролітичної ванни та технології отримання алюмінію з глинозему електролітичним способом.	18
Лабораторна робота №5. Визначення марки сталі за іскрою.	21
Лабораторна робота №6. Термічна обробка конструкційних та інструментальних сталей.	25
Лабораторна робота №7. Визначення прогартуваності сталей методом торцевого гартування.	34
Лабораторна робота №8. Вивчення обладнання та технології вирощування напівпровідникових монокристалів з газової фази.	39
Лабораторна робота №9. Вивчення обладнання та технології отримання металевих та напівпровідникових плівок методом імпульсного лазерного осадження.	45
Лабораторна робота №10. Дослідження протяжних та об'ємних дефектів структури напівпровідникових кристалів методом хімічного селективного травлення.	50
Лабораторна робота №11. Вивчення обладнання та технології отримання конструкційної та функціональної кераміки.	58
Література.	67

## ВСТУП

Безупинний розвиток та удосконалення технологій сучасного виробництва, впровадження у них новітніх досягнень науки ставить підвищені вимоги до рівня науково-технічної грамотності вчителів трудового навчання. Він, в основному, формується у процесі вивчення дисциплін інженерного циклу. Однією з них є “Технологія виробництва конструкційних матеріалів”, яку нещодавно було введено у навчальний план для даного напрямку підготовки фахівців в якості окремого курсу.

У курсі вивчаються основи виробництва металевих матеріалів (чорних і кольорових металів та їх сплавів) і покращення їх властивостей шляхом додаткової обробки, а також основи виробництва неметалевих конструкційних матеріалів (пластмас, гуми, кераміки, скла, композитів, напівпровідників). У процесі вивчення предмету студенти ознайомлюються з: теоретичними основами отримання основних матеріалів, що використовуються як конструкційні у різноманітних галузях народного господарства; сучасними методами та технологіями їх одержання, які базуються на останніх досягненнях науково-технічного прогресу; прослідковують еволюцію технологій виробництва.

При укладанні лабораторного практикуму, у нього було включено нові роботи, які проводяться на базі науково-дослідних лабораторій університету та доповнюють класичні роботи з курсу “Технологія конструкційних матеріалів”. Виконання пропонованого комплексу лабораторних робіт дасть можливість докладно вивчити відповідне промислове обладнання, набути практичних навичок роботи з лабораторним устаткуванням, вимірювальною апаратурою, оволодіти методикою експериментальних досліджень у галузі технологій виробництва конструкційних матеріалів. Це має особливе значення для студентів спеціальності „Професійна освіта”, оскільки дозволить їм у майбутньому не лише проводити навчальний процес у загальноосвітніх школах чи професійно-технічних учбових закладах на високому фаховому рівні, а й допоможе успішно працювати в умовах реального сучасного виробництва.

## Лабораторна робота №1

**Тема роботи.** Вивчення будови доменної печі та технології виплавляння чавуну.

**Мета роботи:** ознайомитися з основами технології доменного процесу виплавляння чавуну, вивчити конструкцію та принцип роботи доменної печі.

**Устаткування, інструменти, матеріали:** модель доменної печі, зразки залізних руд, футеровки, флюсів та коксу, плакати, інструкція.

### Теоретичні відомості

Чавун виплавляють із *залізних* руд. До них належать магнітний залізняк  $Fe_3O_4$  (55–70% Fe), червоний залізняк  $Fe_2O_3$  (55–60% Fe), бурий залізняк у вигляді лимониту  $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$  і гетиту  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  (25–55%), шпатовий залізняк  $FeCO_3$  (30–40% Fe). Крім рудного елементу, у руді є також пуста порода, основні складові якої – глинозем, кремнезем та інші сполуки. Залізні руди містять деяку кількість шкідливих домішок – сірчисті, фосфористі і миш'яковисті сполуки.

*Марганцеві* руди застосовують для виплавляння сплаву заліза з марганцем – феромарганцю (10–82% Mn) та для підвищення вмісту марганцю в чавунах. Марганець у рудах міститься у вигляді оксидів і карбонатів:  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $MnCO_3$ , тощо.

*Комплексні* руди використовують для виплавляння природно-легованого чавуну. Такі руди, крім заліза, містять хром, нікель, ванадій, іридій, які відновлюються в доменній печі і покращують властивості чавуну.

Паливом у доменній печі служить *кокс* – пористий продукт, який отримують у коксових печах спіканням без доступу повітря при 1000°C спеціальних сортів кам'яного вугілля. Кокс при згорянні виділяє багато тепла, створюючи в печі відповідну температуру, і бере участь у реакціях відновлення руди. З метою економії частину коксу замінюють природним газом, мазутом, пилоподібним паливом.

Як флюси у доменному виробництві використовують вапняк  $CaCO_3$  і доломітизований вапняк  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ .

Від коксу лише відсіюється дрібняк. Флюси подрібнюють у шокових або валкових дробарках і сортують за величиною кусків на спеціальних грохотах.

Підготовка залізних руд полягає у подрібненні, сортуванні, збагаченні і окусковуванні. Метою такої підготовки є збільшення вмісту заліза в руді і зменшення у ній шкідливих домішок – сірки, фосфору, підвищення її однорідності.

Руду *подрібнюють* у конусних чи шокових дробарках, після чого сортують на механічних грохотах. Для плавлення в доменній печі розмір кусків руди повинен становити 30–80 мм, для агломерації 5–8 мм.

*Збагачення* залізних руд полягає у зменшенні вмісту в них пустої породи. Основним способом збагачення залізних руд є магнітний. Його суть полягає в тому, що подрібнену руду поміщають у магнітне поле, де магнітні частинки руди відділяються від пустої породи. Для видалення з руди піщаної і глинистої пустої породи використовують промивання водою.

Після збагачення тонко подрібнені концентрати *окусковують*. Застосовують два способи окусковування: агломерацію і обкочування.

При *агломерації* шихту, яка складається із залізної руди, вапняку, дрібного коксу спікають на агломераційних машинах за температури 1300–1500°C. При цьому з руди

видаляються шкідливі домішки, розкладаються карбонати і утворюється кусковатий пористий офлюсований матеріал – агломерат.

При *обкочуванні* шихта із подрібнених концентратів, флюсу і палива, зволожується і обробляється в обертових барабанах або тарілчастих чашах (грануляторах). При цьому утворюються кульки діаметром 20–30 мм, які називаються окатишами. Окатиші висушують і випалюють при температурі 1200–1250°C, після чого вони стають пористими і міцними.

Чавуни виплавляють у *доменних печах* – вертикальних печах (рис. 1) шахтного типу. Верхня її частина – колошник 6, де є засипний апарат 7 для завантаження сировини.

Найбільша за об'ємом частина печі називається шахтою 5. Вона має форму зрізаного конуса, що розширюється донизу. Ця форма дає змогу сировині розпушуватися, опускаючись донизу печі. У шахті відбувається відновлення заліза та інших елементів з оксидів руди, науглецювання заліза, а на рівні 8 – плавлення чавуну. У нижній частині шахта закінчується циліндричним розпаром 4. Тут плавляться і перетворюються на шлак порода руди, флюси і зола палива (рівень 9).

Під розпаром містяться заплечики 3 у формі зрізаного конуса, що розширюється догори. Тут об'єм завантаженої сировини різко зменшується через їх плавлення. У твердому стані залишаються тільки паливо і частина флюсу. У заплечиках закінчується процес шлакоутворення.

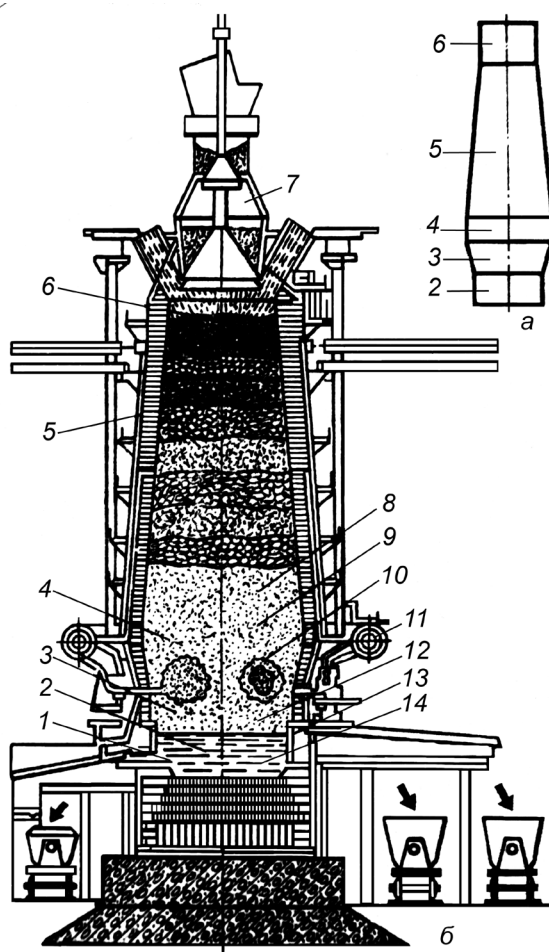


Рис. 1. Схема будови доменної печі: *а* – профіль робочого простору; *б* – розріз

Нижня частина печі називається горном 2. У його верхній частині розміщено фурми 11 – пристрої, через які вдувається попередньо нагріте в повітронагрівниках (кауперах) повітря. На рівні фурм, у зоні 10, згоряє кокс. Нижче від фурмених отворів розміщуються шлакові льотки 13 – отвори для випускання шлаку. Дно горна (під) спирається на фундамент печі. На рівні поду розміщуються чавунні льотки 1, через які випускають чавун 14.

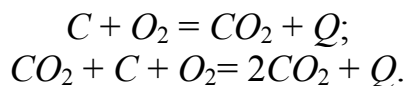
Стінки доменної печі викладені вогнетривкого шамотною цеглою, горн – вуглецевими або графітізованими блоками. Кладка печі вміщена у сталевий кожух і охолоджується водою.

Доменна піч має допоміжні пристрої і обладнання: повітронагрівники, завантажувальні пристрої, ковші, шлаковози і завантажувальне обладнання.

Відстань від осі чавунної льотки до граничного рівня засипання сировини на колошнику називається *корисною висотою печі*, а відповідний об'єм робочого простору – *корисним об'ємом*. Сучасні печі мають корисний об'єм 2000–5000 м<sup>3</sup>, добову продуктивність 3000–10000 т, корисну висоту – 35 м. Доменна піч працює безперервно протягом 3–10 років, після чого її капітально ремонтують.

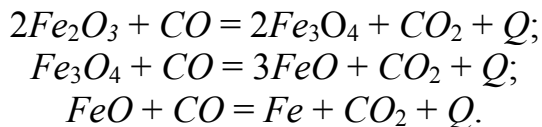
Доменні печі працюють за принципом протитоків: згори донизу рухається потік сировинних матеріалів (шихти), а знизу вгору – потік газів, які утворюються у результаті згорання палива. Гарячі гази, проходячи навколо сировини, нагрівають її і відновлюють залізо та інші елементи з їх сполук, а потім відводяться через колошник. Відновлене залізо науглецьовується і переплавляється на чавун, в якому розчиняються інші відновлені елементи. Невідновлені оксиди пустої породи, золи палива і флюсу розплавляються і утворюють шлак.

На рівні 10 поблизу фурм вуглець коксу, взаємодіючи з киснем повітря, згоряє згідно з реакціями:



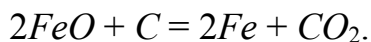
У результаті горіння виділяється теплота і утворюється газовий потік, який містить  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  та ін. При цьому в печі дещо вище від рівня 10 температура піднімається до 2000°C.

Піднімаючись, гарячі гази віддають теплоту шихтовим матеріалам, нагрівають їх і взаємодіють із ними. Відновлення заліза протікає у декілька стадій в інтервалі температур від 400 до 950°C:



Одночасно в шахті печі відбувається відновлення заліза воднем за такою самою схемою. Описане відновлення називають непрямым.

Пряме відновлення вуглецем відбувається за температури 950–1400°C у зоні розпару:



Разом із залізом відновлюються й інші елементи: марганець, кремній, фосфор, сірка. Вони розчиняються у чавуні. Причому частина сірки попередньо видаляється з газами при нагріванні шихти.

Таким чином, в доменній печі утворюється чавун, шлак і і виділяються доменні (колошникові) гази. Чавун випускають із печі через кожні 3–4 години через чавунні льотки, а шлак – через 1–1.5 години через шлакові льотки 13. Їх зливають у ковші і шлаковивізні чаші. Чавун транспортують у киснево-конверторні або мартенівські цехи для переробки на сталь або розливають у виливниці розливальної машини, де він твердіє у вигляді зливків.

У доменних печах виплавляють чавун різного хімічного складу залежно від його призначення. Переробний чавун переробляється на сталь. Він містить 3.8–4.4% C, 0.5–1.3% Si, 0.5–1.5% Mn, 0.15–0.3% P, 0.02–0.06% S. Ливарний чавун використовують для виробництва виливок. Він містить підвищений вміст кремнію (до 3.75%). Окрім чавуну, в доменній печі виплавляють доменні *феросплави* – сплави заліза з кремнієм, марганцем, хромом та іншими елементами. Їх застосовують для розкислення і легування сталі. До них належать: феросиліцій (9–13% Si), феромарганець (70–75% Mn), дзеркальний чавун (10–25% Mn і до 2% Si).

Побічні продукти доменної плавки – шлак і доменний газ. Із шлаку виготовляють шлаковату, шлакоблоки, цемент, ситали, а доменний газ після очищення використовують як паливо.

Основними економічними показниками роботи доменної печі є коефіцієнт використання корисного об'єму печі і питомі витрати коксу.

*Коефіцієнт використання корисного об'єму печі* визначається як відношення корисного об'єму печі до її добової продуктивності у виплавлянні чавуну:

$$КВКОП = \frac{V}{P}, \text{ (м}^3\text{/т)}$$

Для більшості доменних печей КВКОП = 0.5–0.7.

*Питомі витрати коксу* визначаються як відношення витрат палива за добу до кількості чавуну, виплавленого за добу:

$$K = \frac{A}{P}.$$

КВКОП і питомі витрати коксу зменшують шляхом офлюсовування агломерату, його заміною окатишами, підвищенням тиску на колошнику, збагаченням дуття киснем, вдуванням в горн природного газу і вугільної пилюки, оптимізації керування (автоматизації) процесу плавки.

### **Послідовність виконання роботи**

1. Ознайомитися зі зразками сировини та матеріалів (руди, флюси, футеровка, кокс) для доменного виплавляння чавуну, а також з процесом підготовки сировини для доменної плавки.

2. Використовуючи модель та плакати, вивчити будову доменної печі. Нарисувати в зошиті схему конструкції доменної печі із зазначенням її основних частин.

3. Ознайомитися з етапами доменної плавки. Записати хімічні реакції, що відповідають цим етапам із зазначенням частин доменної печі, де вони відбуваються.

### **Питання для самоконтролю**

1. Які види руд та флюсів використовуються при доменному виплавлянні чавуну?



2. Які є етапи підготовки руд до доменної плавки. Опишіть суть та методи технологічних операцій подрібнення, сортування, збагачення і окусковування.

3. Перечисліть основні частини робочого простору доменної печі. Яке їх функціональне призначення?

4. Перечисліть основні етапи доменної плавки. Запишіть реакції згоряння палива, прямого і непрямого відновлення заліза з руд.

5. Перечисліть основні показники роботи доменної печі та запишіть вирази для їх визначення.

### Література

1. Алаи С. И. Технология конструкционных материалов / С. И. Алаи, П. М. Григорьев, А. Н. Ростовцев. – М.: „Просвещение”, 1986. – 324 с. (с.176–182).

2. Попович В. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство. Книга I / В. Попович. – Львів, 2000. – 212 с. (с.17–26).

3. Технологія матеріалів, зміцнення та виготовлення деталей машин / М. Сиротюк, М. Чернець, М. Опеляк, А. Сиротюк, Г. Комста. – Дрогобич: РВВ Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, 2009. – 263 с. (с.11–18).

## Лабораторна робота №2

**Тема роботи.** Вивчення будови кисневого конвертора та технології киснево-конверторного виплавлення сталі.

**Мета роботи:** ознайомитися з основами технології конверторного виробництва сталі, вивчити конструкцію та принцип роботи кисневого конвертора.

**Устаткування, інструменти, матеріали:** модель кисневого конвертора, зразки залізних руд та футеровки, флюсів, плакати, інструкція.

### Теоретичні відомості

Вихідними матеріалами для виробництва сталі є переробний (білий) чавун, сталевий металобрухт (*скрап*), залізна руда і флюси у різних пропорціях. Суть переробки чавуну на сталь полягає у зниженні вмісту вуглецю і домішок шляхом їх окислення й переведення у шлак та газу у процесі плавки.

У 1855 році Бесемером було розроблено спосіб отримання сталі шляхом продувки рідкого чавуну стиснутим повітрям у плавильній печі грушовидної форми через фурми, розміщені в її дніщі (*бесемерівський процес*). У 1878 році кисла футеровка була замінена Томасом на основну (доломіт), що дозволило додавати вапно і переробляти чавуни, що містять фосфор (*томасівський процес*). У теперішній час використовується *киснево-конверторний процес*, що являє собою виплавлення сталі із рідкого чавуну в конверторі з основною футеровкою і продуванням киснем через фурму.

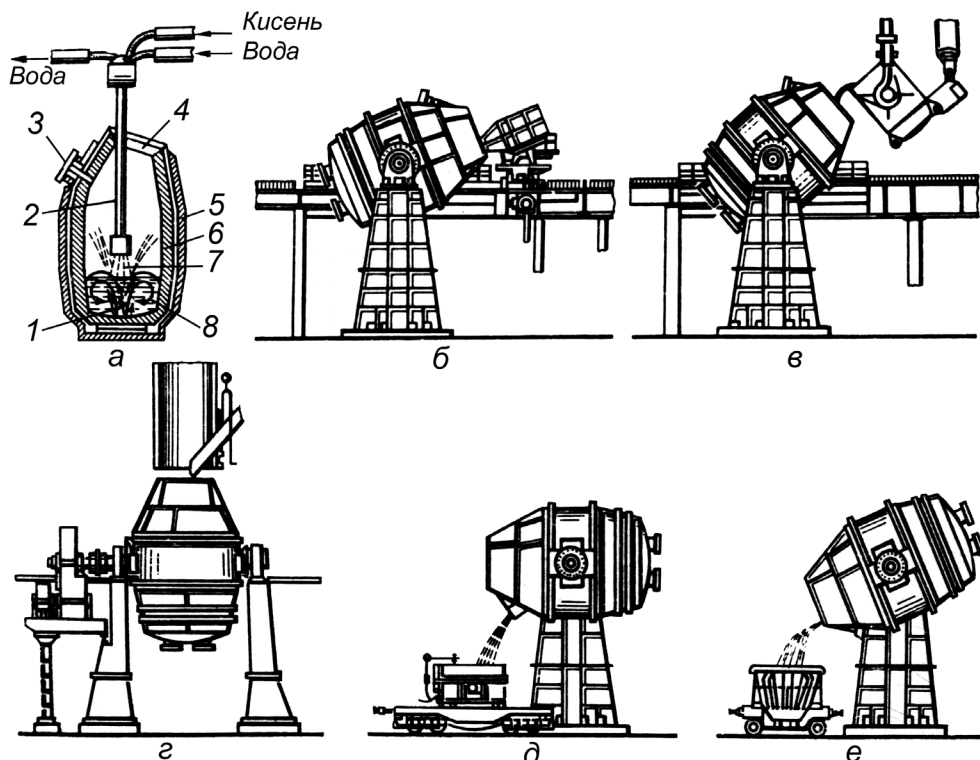


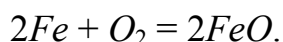
Рис. 1. Схема будови (а) і роботи (б–е) кисневого конвертора. 1 – рідкий чавун; 2 – киснева фурма; 3 – лютка; 4 – горловина; 5 – сталевий кожуху; 6 – футеровка; 7 – струмінь кисню; 8 – схема циркуляції металу при продуванні киснем

*Кисневий конвертор* – це посудина грушоподібної форми (рис. 1а). Кожух конвертора (5) зварений з листової сталі і футерований із середини вогнетривким основним матеріалом (6). Місткість конвертора – 70–400 тонн. У процесі роботи він може повертатися на цапфах навколо горизонтальної вісі на 360° для завантаження скрапу, заливання чавуну, зливання сталі і шлаку. Для подачі кисню (7) застосовують охолоджувані водою фурми (2), які вводять до конвертора згори крізь горловину (4).

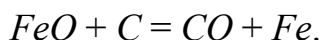
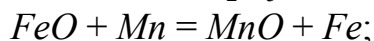
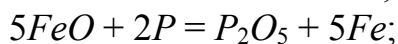
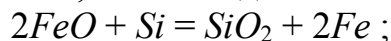
Шихтовими матеріалами киснево-конверторного процесу є рідкий переробний чавун, сталевий скрап (25–30% від маси чавуну), вапняк (5–8% від маси шихти), залізна руда (до 25%), боксит ( $Al_2O_3$ ) і плавниковий шпат ( $CaF_2$ ) для розрідження шлаку, а також розкислювачі і легуючі домішки.

Перед плавкою конвертор повертають і через горловину з допомогою спеціальних машин завантажують скрап (рис. 1б) та заливають чавун при температурі 1250–1400°C (рис. 1в). Після цього конвертор повертають у вертикальне положення (рис. 1г), вводять кисневу фурму і через неї подають технічно чистий кисень під тиском 0.9–1.4 МПа. Одночасно з початком продування в конвертор завантажують вапняк, боксит, залізну руду. Струмінь кисню (7) проникає у метал, викликаючи його циркуляцію (8) і перемішування зі шлаком. Температура у зоні реакції досягає 2200–2500°C.

Відповідно до закону діючих мас у сталеплавильному агрегаті передовсім окислюється залізо:

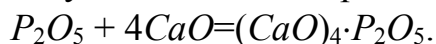


Закис заліза частково переходить у шлак, а частково розчиняється в рідкому металі, що сприяє окисленню інших домішок (*Si, P, Mn, C* та інших елементів). Одні з них згорають і утворюють шлак, інші – видаляються у вигляді газів:



Згідно з принципом Ле Шательє на початку плавки інтенсивніше протікають екзотермічні реакції окислення кремнію, фосфору, марганцю, а інтенсивне окислення вуглецю, що є ендотермічною реакцією, відбувається пізніше.

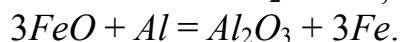
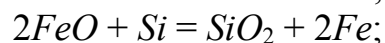
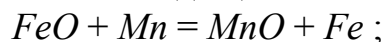
Процес ошлакування фосфору у фосфорний ангідрид здійснюється шляхом додавання флюсу – вапна і відбувається згідно з реакцією:



По мірі вигоряння вуглецю й інших елементів утворюється надмірна кількість тепла, аж до руйнування футеровки конвертора, перегріву металу і, як наслідок, до підвищеного угару металу і погіршення якості сталі. Для охолодження розплаву в нього вводять охолоджувальні домішки: залізну руду, сталевий брухт. Охолоджувальна дія залізної руди пов'язана з ендотермічним процесом відновлення заліза з руди при контакті з вуглецем чавуну. При додаванні брухту розплавлений метал охолоджується за рахунок його нагріву і розплавлення.

Продування припиняють, коли вміст вуглецю в металі відповідає заданому. Після цього конвертор повертають горизонтально (рис. 1д) і через лютку (3) випускають сталь у ківш. При випуску сталі її розкислюють у ковші осаджуючим методом з допомогою феромарганцю, феросиліцію і алюмінію – хімічних

елементів, що більше активні до кисню ніж залізо. У результаті розкислення відновлюється залізо і утворюються оксиди цих елементів:



Оксиди мають меншу від сталі густину, тому більша їх частина видаляється у шлак. Шлак із конвертора зливають (рис. 1e) у шлакову чашу.

У кисневих конверторах виплавляють вуглецеві і низьколеговані (до 2–3% легуючих елементів) сталі. Нікель, молібден вводять в конвертор у розплавленому вигляді, а більшість інших – у вигляді твердих феросплавів у ківш перед зливанням сталі. Тривалість плавки складає 25–60 хв.

Киснево-конверторний процес у 4–5 разів продуктивніший ніж плавлення сталі в мартенівських і електропечах. Продуктивність 300-тонного кисневого конвертора становить 400–500 т/год, а мартенівських і електродугових печей не перевищує 80 т/год. Швидкий розвиток цього способу виробництва у Японії, США і Німеччині стався у 1960–1980-х роках і досяг 60–80% від усього виробництва сталі. У СРСР даний спосіб розвивався у два рази повільніше (до 1990 р. досяг лише 35%). Після розпаду СРСР Росія різко збільшила частку цього способу виробництва сталі – до 1998 р. він склав 80%. В Україні швидкість розвитку даного процесу залишилася, як і раніше, низькою, і в 2005 р. частка конвертерної сталі досягла 50%. У Китаї частка конвертерного виробництва за 10 років подвоїлася і склала в 2005 р. більше ніж 85%. У індустріально розвинених країнах частка конвертерного виробництва досягла 60–80% у 1975-1985 рр., після чого почала повільно знижуватися, і в наш час знаходиться в межах 45-75%.

### **Послідовність виконання роботи**

1. Ознайомитися зі зразками сировини та матеріалів (руди, флюси, футеровка,) для киснево-конверторного виплавляння сталі.
2. Використовуючи модель та плакати, вивчити будову кисневого конвертора. Нарисувати в зошиті схему конструкції кисневого конвертора із зазначенням її основних частин.
3. Ознайомитися з етапами киснево-конверторної плавки. Записати хімічні реакції, що відповідають цим етапам.

### **Питання для самоконтролю**

1. У чому суть бесемерівського, томасівського і киснево-конверторного процесів виробництва сталі?
2. Опишіть будову кисневого конвертора і призначення його основних частин.
3. Опишіть етапи киснево-конверторної плавки сталі. Запишіть реакції окислення та відновлення заліза, а також ошлакування фосфору.
4. Переваги киснево-конверторного виробництва сталі.

### **Література**

1. Алаи С. И. Технология конструкционных материалов / С. И. Алаи, П. М. Григорьев, А. Н. Ростовцев. – М.: „Просвещение”, 1986. – 324 с. (с.182–186).

2. Попович В. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство. Книга I / В. Попович. – Львів, 2000. – 212 с. (с.27–34).

3. Технологія матеріалів, зміцнення та виготовлення деталей машин / М. Сиротюк, М. Чернець, М. Опеляк, А. Сиротюк, Г. Комста. – Дрогобич: РВВ Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, 2009. – 263 с. (с.19–26).

## Лабораторна робота №3

**Тема роботи.** Вивчення будови мартенівської печі та технології мартенівського виплавляння сталі.

**Мета роботи:** ознайомитися з основами технології мартенівського виплавляння сталі, вивчити конструкцію та принцип роботи мартенівської печі.

**Устаткування, інструменти, матеріали:** модель мартенівської печі, зразки залізних руд, футеровки, флюсів, плакати, інструкція.

### Теоретичні відомості

Мартенівський процес був розроблений у Франції у 1864 р. батьком і сином Мартенами і до недавнього часу був основним способом виробництва сталі.

Мартенівська піч (рис. 1) – це регенеративна полуменева відбивна піч. Вона складається із плавильного простору, обмеженого знизу подом (12) і згори склепінням (11), а з боків – передньою (5) і задньою (10) стінками. Під печі має нахил до задньої стінки, у нижній частині якої є лютка (9) для випускання сталі. Ванна печі – це овалованого перерізу чаша. У передній стінці печі є завантажувальні вікна (4), через які в неї подають шихту і флюси. Головки печі (2) служать для змішування палива (мазуту або газу) з повітрям і подачі цієї суміші у плавильний простір.

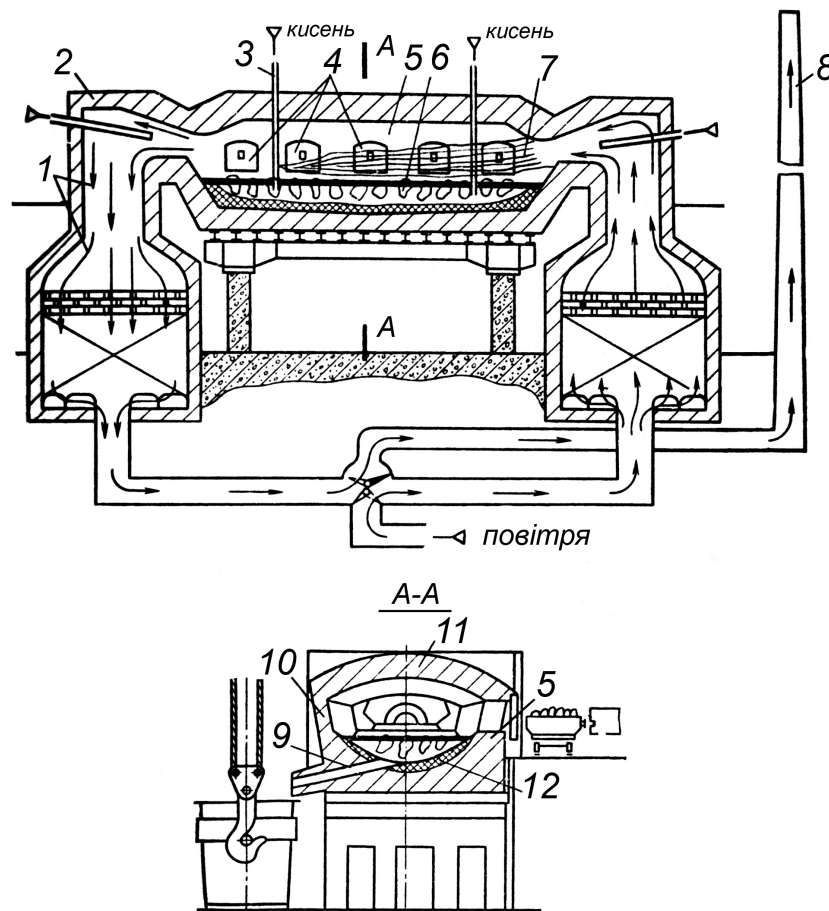


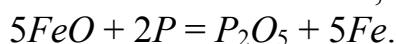
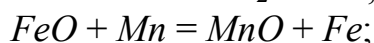
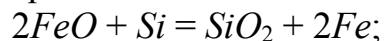
Рис. 1. Схема будови мартенівської печі

Для підігріву повітря і газу піч має два *регенератори* (1) – камери з вогнетривкою насадкою. Гази, що виходять із печі, мають температуру 1500–1600°C. Проходячи через регенератори, вони нагрівають насадку до 1250–1280°C. Через один із регенераторів подають повітря, яке, проходячи через насадку, нагрівається до температури 1100–1200°C і надходить у верхню частину печі, де змішується з паливом і на виході утворює факел (7) температурою 1750–1800°C, спрямований на шихту (6). Гази, що виходять із печі, після очищення спрямовуються в другий регенератор, нагріваючи його насадку. Охолоджені гази покидають піч через трубу (8). Через кожні 15–20 хв. переключають клапани, змінюючи напрям потоку газів та диму у печі.

Футеровка поду печі може бути основною (магнезитова цегла з набивкою магнезитовим і доломітовим порошками), рідше – кислою (динас з набивкою кварцовим піском). Якщо в процесі плавки у шлаках переважають основні оксиди, то його називають *основним* мартенівським процесом, а якщо кислі – *кислим*.

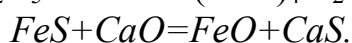
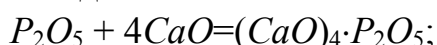
Залежно від складу шихти розрізняють такі процеси. *Скрап-процес*, при якому шихта складається із сталювого металобрухту і 25–45% твердого переробного чавуну. Його застосовують на заводах, де відсутні доменні печі. *Скрап-рудний* процес, при якому шихта складається із рідкого переробного чавуну (55–75%), металобрухту і залізної руди. Якщо металева шихта складається лише з рідкого чавуну, а у твердому вигляді завантажують лише залізну руду, то процес називають *рудним*. Останні два застосовують на металургійних заводах з доменними печами.

При плавленні сталі скрап-рудним процесом в основній мартенівській печі у неї завантажують залізну руду, вапняк та скрап, а після прогрівання заливають рідкий чавун. У *період плавлення* оксиди руди і скрапу окислюють кремній, марганець і фосфор згідно з виразами:



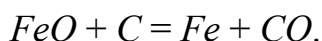
Оксиди  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $MnO$ ,  $CaO$  утворюють шлак з високим вмістом  $FeO$ .

Після розплавлення шихти та окислення значної частини домішок і розігрівання металу здійснюється період „*кипіння*”. Для цього у піч завантажують залізну руду або продувають ванну киснем через фурми (3), через що вуглець у металі інтенсивно окислюється і утворюється  $CO$ . У цей же час подачу в піч палива і повітря тимчасово припиняють, що викликає пониження тиску в робочому просторі. Бурхливе виділення окислу вуглецю спінує шлак, який починає витікати через поріг завалочного вікна у шлакові чаші. Для додаткового видалення із металу шкідливих домішок (в основному фосфору і сірки) вводять новий шлак, подаючи на поверхню металу вапняк, боксити і плавиковий шпат. При цьому відбуваються реакції окислення домішок:

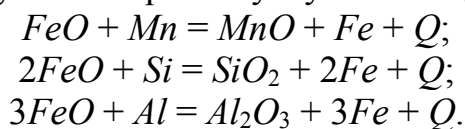


У процесі „*кипіння*” метал доводиться до потрібного складу, з нього також видаляються газу і неметалеві включення.

Розкислення металу проводять у два етапи. У період „кипіння” припиняють подачу руди в піч, внаслідок чого воно протікає шляхом окислення вуглецю оксидом металу:



Одночасно у ванну додають розкислювачі. Остаточо метал розкислюють феросиліцієм і алюмінієм у ковші при випуску сталі. Відповідні реакції такі:



У основних мартенівських печах виплавляють конструкційні вуглецеві, низько- і середньолеговані сталі.

У кислому мартенівському процесі виплавляють якісні сталі – вони містять менше водню, кисню і неметалевих включень. Тому кисла сталь має кращі механічні властивості, особливо ударну в'язкість і пластичність. Її використовують для особливо відповідальних деталей: колінчастих валів потужних двигунів, роторів турбін, кулькових підшипників.

Основними показниками роботи мартенівських печей є добове знімання сталі в тоннах з 1 м<sup>2</sup> поду печі і витрати умовного палива на 1 тонну виплавленої сталі. Вони становлять біля 10 т/м<sup>2</sup>, і 80–200 кг/т, відповідно.

Мартенівський спосіб виробництва сталі ліквідований у всіх розвинених країнах світу ще в 1980–1990-х роках, а в Китаї – у 2003 р. Такий спосіб є малоефективним як з економічної, так і з екологічної точки зору. Зокрема, собівартість мартенівської сталі (у перерахунку на катану заготовку) на 15% вища ніж собівартість електросталі та конвертерної сталі (у перерахунку на литу заготовку). При виробництві мартенівської сталі обсяг викидів шкідливих речовин в атмосферу вищий на 40%, а парникових газів – у два рази більший порівняно з електросталеплавильними і конвертерними способами виробництва сталі. У 2010 р. частка мартенівської сталі становила лише 3.6% світового виробництва сталі та припадала в основному на Росію (40%) і Україну (46%). Остання мартенівська піч була зупинена у нашій країні у 2012 р.

### **Послідовність виконання роботи**

1. Ознайомитися зі зразками сировини та матеріалів (руди, флюси, футеровка,) для мартенівського виплавляння сталі.
2. Використовуючи модель та плакати, вивчити будову мартенівської печі. Нарисувати в зошиті схему конструкції мартенівської печі із зазначенням її основних частин.
3. Ознайомитися з етапами киснево-конверторної плавки. Записати хімічні реакції, що відповідають цим етапам.

### **Питання для самоконтролю**

1. Опишіть будову мартенівської печі і призначення її основних частин.
2. На які види поділяється мартенівський процес в залежності від складу шихти?
3. Опишіть періоди мартенівського виплавляння сталі.
4. Запишіть реакції окислення домішок і реакції розкислення.
5. Недоліки мартенівського способу виробництва сталі.



## Література

1. Алаи С. И. Технология конструкционных материалов / С. И. Алаи, П. М. Григорьев, А. Н. Ростовцев. – М.: „Просвещение”, 1986. – 324 с. (с.186–189).
2. Технологія матеріалів, зміцнення та виготовлення деталей машин / М. Сиротюк, М. Чернець, М. Опеляк, А. Сиротюк, Г. Комста. – Дрогобич: РВВ Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, 2009. – 263 с. (с.19–24, 26–29).
3. Никифоров В. М. Технологія металів і конструкційні матеріали / В. М. Никифоров . – К.: „Вища школа”, 1984. – 205 с. (с. 28–33).

## Лабораторна робота №4

**Тема роботи.** Вивчення будови електролізної ванни та технології отримання алюмінію електролітичним способом.

**Мета роботи:** ознайомитися з основами технології отримання алюмінію, вивчити конструкцію та принцип роботи електролізної ванни.

**Устаткування, інструменти, матеріали:** модель електролізної ванни, зразки алюмінієвих руд, плакати, інструкція.

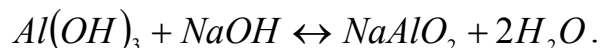
### Теоретичні відомості

Алюміній – найбільш розповсюджений метал у земній корі (8.8%), він входить до складу 250 мінералів. Однак основною сировиною для його виробництва є лише декілька руд. Найважливіша алюмінієва руда – *боксити*, складається з гідроксидів алюмінію, заліза, кремнезему у вигляді кварцу і каолініту, сполук кальцію, магнію та ін. *Нефелін*  $(KNa)_2 \cdot O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  входить до складу апатитонепелінових руд. Ануліт  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$  містить алюміній у вигляді гідроокису. До перспективних руд відносяться також *кіаніти*  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  та *каоліни* або *глини*  $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ , які містять до 39% окислу алюмінію.

Виробництво алюмінію складається із двох основних процесів: добування *глинозему* (окису алюмінію  $Al_2O_3$ ) з руди та його електролізу.

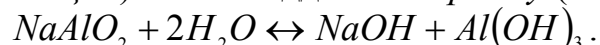
Глинозем отримують трьома способами: *лужним*, *кислотним* та *електролітичним*, вибір яких залежить від виду і складу руди. Найбільш поширений *лужний* спосіб полягає у вилуговуванні глинозему з бокситів і переводу його в розчин алюмінату натрію. У лужному способі *спікання* боксит і вапняк дроблять і дозують з розчином соди. Отриману таким чином мокру шихту (*пульпу*) тонко розмелюють у кульових млинах і направляють в трубчасті печі довжиною 80–150 м і діаметром 2.5–5 м, які повільно обертаються. Пульпу подають у холодний кінець печі, де вона зустрічається з вихідними пічними газами. У результаті волога випаровується, висохла шихта переміщується в гарячу зону з температурою до 1250°C, де спікається.

Отриманий спечений матеріал охолоджують, подрібнюють і піддають обробці розчином їдкого натру в автоклавах за температури 105–250°C і тиску 2500–3000 кПа. При цьому гідроксид алюмінію з бокситів розчиняється у *NaOH* з утворенням алюмінату:



Кремнезем також розчиняється їдким натром з утворенням силікату натрію, який реагує з алюмінієм натрію і водню, в результаті чого утворюється натрієвий алюмосилікат  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ , що випадає в осад.

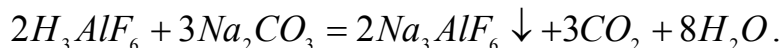
По закінченню вилуговування пульпа вивантажується у самовипаровувач, а звідти направляється на *згущування*. У згущувачах за температури біля 90°C розчин відстоюється, а звільнений від шлаку алюмінатний розчин фільтрується і йде на розклад (*декомпозицію*) – його піддають *гідролізу* (*викручуванню*):



Тривалість викручування 75–90 год. У результаті в осад випадають кристали гідрооксиду алюмінію  $Al(OH)_3$ , які зневоднюють за температури 1200°C у

трубчастих печах, що обертаються (аналогічних до печей для спікання). Утворений глинозем охолоджують і відправляють в електролізний цех.

Для електролізу необхідно мати *кріоліт*. Кріоліт  $Na_3AlF_6$  добувають із плавикового шпату. Із плавикового шпату одержують фтористий водень, а потім – плавикову кислоту. У розчин плавикової кислоти додають  $Al(OH)_3$ , в результаті чого утворюється фтороалюмінієва кислота, яку нейтралізують содою і отримують кріоліт, який випадає в осад:



Глинозем розчиняють у кріоліті для зниження температури плавлення електроліту.

Добування металевого алюмінію відбувається при електролізі глинозему, розчиненого в кріоліті.

Електролізна ванна (рис. 1) має сталевий кожух (4), викладений із середини шамотною цеглою (5). Подина і стінки (6) ванни складаються із вуглецевих блоків, до яких підведено катодні шини (7). Вуглецеві аноди (3) самовипалюються. Прут згоряння вони опускаються і нарощуються згори за рахунок рідкої анодної маси (2), з якої в міру нагрівання відбувається видалення летких речовин і коксування анодної маси. Струм до анодів підводиться штирями (1). У розплаві кріоліту (8) і глинозему кількість останнього підтримується на рівні 8–10%. У ході процесу температура розплаву підтримується у межах 930–950°C теплом, яке виділяється при проходженні струму через електроліт.

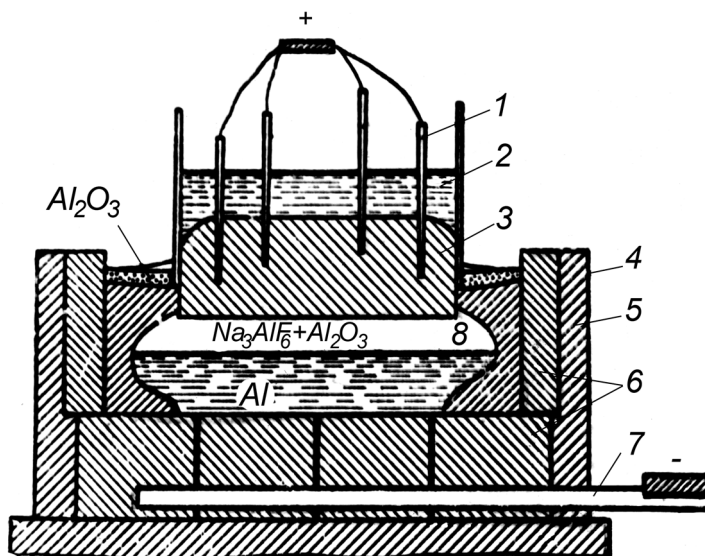
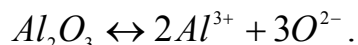


Рис. 1. Схема будови електролізної ванни

Потенціал електролітичної дисоціації глинозему (1.7 В) менший, ніж у кріоліту (3.7 В). Глинозем дисоціює на іони:



Іони алюмінію переносять заряди до катода і осаджуються на ньому. Іони кисню розряджаються на аноді. Кисень, який виділяється, спалює вуглець анода з утворенням  $CO$  і  $CO_2$ , які видаляються із ванни через вентиляційну систему. Електроліт згори і з боків ізольований твердою кіркою, яка зменшує втрати тепла у ванні та випаровування електроліту. Напруга у ванні становить 4–4.5 В, сила

струму – до 140 кА. На виробництво 1 кг алюмінію витрачається 60–70 кДж електроенергії і майже 2 кг глинозему.

Рідкий алюміній (3), який нагромаджується на подині ванни, періодично (кожні 1–2 доби) відбирають сифоном або вакуум-ковшем.

Електролітичний алюміній піддають наступному рафінуванню за допомогою додаткового електролітичного процесу, при якому анодом є вихідний алюміній (рідкий), а катодом – також рідкий рафінований алюміній. До вихідного рідкого алюмінію додають 25% *Cu* щоб збільшити густину сплаву до 3.5 г/см<sup>3</sup>; сплав осідає на дні, яке є анодом. Поверх металу, що рафінується, міститься електроліт, який складається із суміші солей *BaCl<sub>2</sub>* (60%), *AlF<sub>3</sub>* (23%) і *NaF* (17%) і має густину 2.7 г/см<sup>3</sup>. Рафінований алюміній біля катодів є верхнім, третім шаром, він має густину 2.3 г/см<sup>3</sup>. При електролітичному рафінуванні можна довести чистоту алюмінію до 99.999%.

Рафінування хлором полягає у продуванні розплавленого алюмінію при 700–750°C газоподібним хлором впродовж 10–15 хв. Утворений при цьому хлористий алюміній *AlCl<sub>3</sub>* перебуває в пароподібному стані. Виділяючись із металу, він забезпечує його очистку від розчинених газів і домішок. Після рафінування чистота *Al* досягає 99.85%.

### Послідовність виконання роботи

1. Ознайомитися зі зразками алюмінієвих руд для отримання алюмінію електролітичним способом.
2. Використовуючи модель та плакати, вивчити будову електролізної ванни. Нарисувати у зошиті схему конструкції електролізної ванни із зазначенням її основних частин.
3. Ознайомитися з етапами отримання алюмінію електролітичним способом. Записати хімічні реакції, що відповідають цим етапам.

### Питання для самоконтролю

1. Перечисліть основні види алюмінієвих руд та запишіть їх хімічні формули.
2. Опишіть етапи спікання, згущення та гідролізу при виробництві алюмінію. Запишіть відповідні реакції.
3. Опишіть будову електролізної ванни і процес електролітичного добування металевого алюмінію. Запишіть відповідні реакції.
4. Опишіть процес рафінування алюмінію електролітичним способом

### Література

1. Алаи С. И. Технология конструкционных материалов / С. И. Алаи, П. М. Григорьев, А. Н. Ростовцев. – М.: „Просвещение”, 1986. – 324 с. (с.204–206).
2. Попович В. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство. Книга I / В. Попович. – Львів, 2000. – 212 с. (с.42–47).
3. Технологія матеріалів, зміцнення та виготовлення деталей машин / М. Сиротюк, М. Чернець, М. Опеляк, А. Сиротюк, Г. Комста. – Дрогобич: РВВ Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, 2009. – 263 с. (с.48–51).

## Лабораторна робота №5

**Тема роботи.** Визначення марки сталі за іскрою.

**Мета роботи:** ознайомитися з методами технологічного експрес-випробовування сталей та навчитися визначати марки сталі за іскрою.

**Устаткування, інструменти, матеріали:** настільний заточувальний верстат, зразки сталей різних марок, плакат з видами та характеристиками кольорових іскор, захисні окуляри, інструкція.

### Теоретичні відомості

На металургійних, машинобудівних, інструментальних і верстатобудівних заводах для визначення хімічного складу сталі обладнані сучасні автоматизовані лабораторії аналізу. У них використовуються методи рентгенівської, електронної і нейтронної дифрактометрії, рентгеноструктурного, рентгеноспектрального і мас-спектрального аналізу, лазерного та іонного мікрозондування, емісійної Оже-спектрометрії, вимірювання мікротвердості та ряд інших. Однак навіть у виробничих цехах, які мають у своєму розпорядженні такі лабораторії, часто виникає необхідність швидко визначити марку сталі деталі або інструмента. У таких випадках часто марку сталі визначають *за іскрою*. В умовах шкільної майстерні це фактично основний доступний спосіб для встановлення марки сталі.

Зразок сталі притискають до точильного (абразивного) круга, що обертається. При цьому зразок розміщують так, щоб сніп іскор був перпендикулярним до поля зору. Оскільки довжина іскор залежить від сили надавлювання на точильний круг, то під час випробування необхідно добитися рівномірного надавлювання на зразок, надавлювання з різною силою може спотворити результат. Щоб іскри були добре видимі, недалеко від точильного круга встановлюють лист чорної фанери чи картону.

Марку сталі за іскрою визначають на основі кольору іскри і кількості зірочок. При аналізі враховуються наступні основні параметри: довжина іскор; характер іскор (переривчасті чи суцільні, рівні чи з потовщеннями); кількість іскор чи ширина снопа; наявність чи відсутність зірочок; колір іскор; яскравість світіння снопа.

Чим більше у снопі яскравих зірочок, тим вищий у сталі вміст вуглецю. У маловуглецевої сталі іскри довгі, неперервні, трохи вигнуті, жовто-солом'яного кольору, без зірочок, з двома потовщеннями на кінці і посередині. Середньовуглецева сталь дає короткий світлий сніп з невеликою кількістю зірочок, які відокремлюються від середнього потовщення іскор. Високовуглецева сталь утворює короткий і широкий пучок червонуватих іскор з великою кількістю зірочок, що відокремлюються від середнього потовщення іскор. За наявності певних навичок можна розрізнити сталі за вмістом вуглецю з точністю до 0.1–0.15 %.

За іскрою можна визначити не лише вміст вуглецю у сталі, але й наявні у ній легуючі домішки. Наприклад, марганцеві сталі утворюють зірочки на кінцях середнього потовщення іскор; вольфрамові сталі дають переривчасті темно-червоні іскри з невеликими світлими потовщеннями на кінцях; хромисті сталі утворюють довгий сніп переривчастих і розгалужених оранжево-червонуватих іскор із зірочками на кінцях; хромовольфрамові сталі дають сніп із іскор двох видів – коротких і товстих червоного кольору і тонких темно-червоного кольору.

Розроблено спеціальні таблиці для визначення марки сталі за кольором і формою іскри. Існують також спеціальні еталонні зразки. Іскри від еталонних та випробуваних зразків порівнюють, що дозволяє достатньо точно визначити марку сталі і кількість

наявних у ній домішок. Характеристики іскор від деяких марок сталей показано на рис. 1.

Таким чином, за іскрою завжди можна безпомилково розрізнити, наприклад, швидкорізальну і вуглецеву сталі. Але якісну сталь не можна відрізнити від сталі звичайної якості, яка містить, окрім іншого, сірку, фосфор і інші домішки. Внаслідок малої кількості цих домішок іскра не має особливого забарвлення. Наприклад, сталь 20 у середньому містить 0.2% C і стільки ж вуглецю міститься у сталях звичайної якості (Ст3, Ст4), відповідно іскра у них буде однаковою.

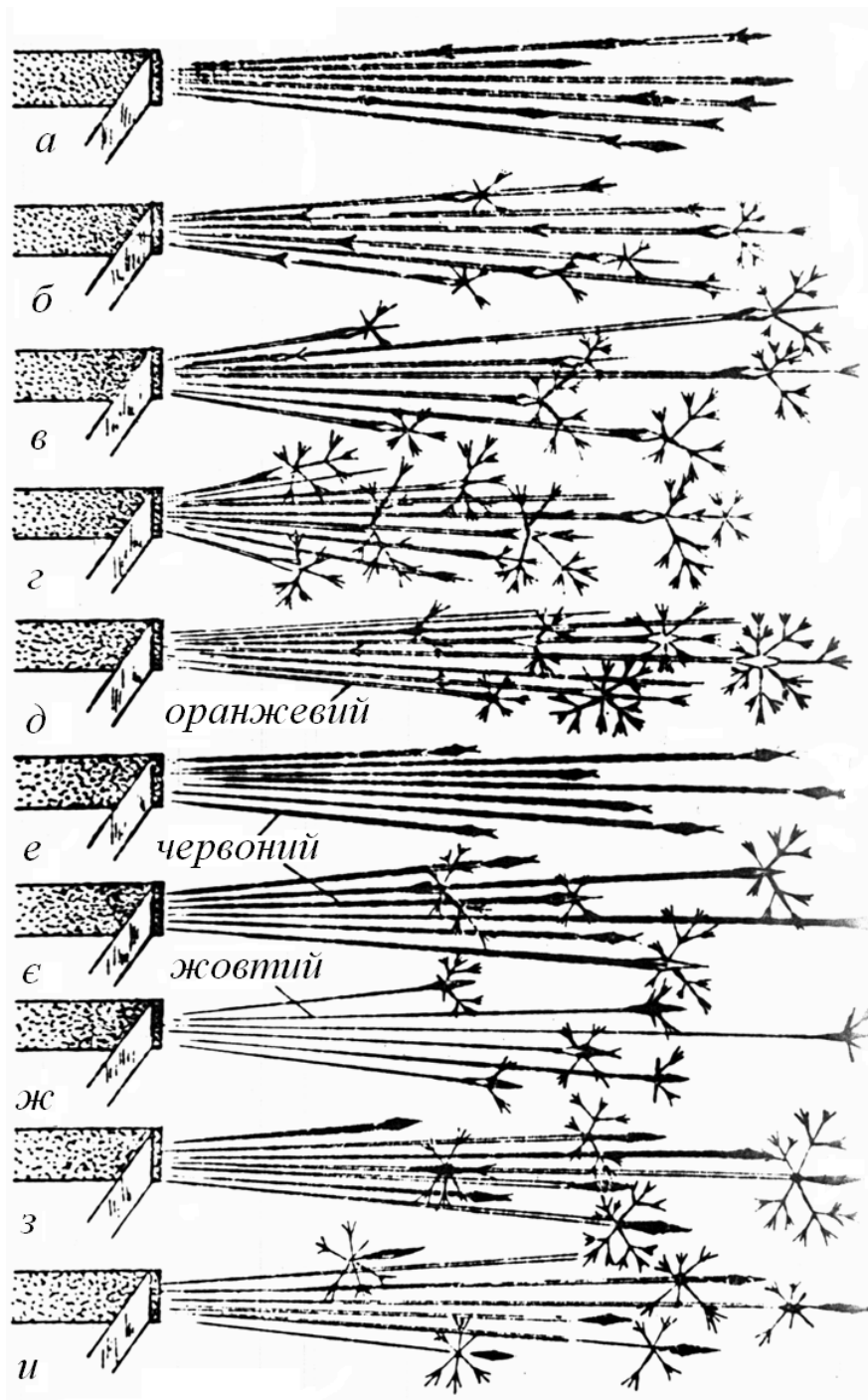


Рис. 1. Характеристика іскор сталей різних марок: а) м'яка вуглецева сталь (0.12% C); б) вуглецева сталь (0.5% C); в) вуглецева сталь (0.9% C); г) вуглецева сталь (1.2% C); д) марганцевиста сталь (0.12–0.14% C); е) швидкорізальна сталь (10% W, 4% Cr, 0.7% C); є) вольфрамова сталь (1.3% W); ж) кремниста сталь; з) хромиста сталь; и) хромонікелева сталь (3–4% Ni, 1% Cr)

Правильність визначення марки сталі можуть підтвердити додаткові характеристики. До числа таких характеристик можна віднести *вигляд зламу*. Злам можна отримати, якщо сталевий пруток надрізати на 1/4 діаметра або товщини, а потім зламати ударом. Наприклад, швидкорізальна сталь (P9, P18 і інші) має крихкий злам, а сам злам буде дрібним і дещо темнуватим. Вуглецеві сталі (Ст3, сталь 10, 20 та інші) мають злам крихкий і світліший, порівняно з швидкорізальною сталлю. Якщо порівняти дані, отримані за іскрою, з характеристиками зламу, то можна добитися більшої ймовірності у правильності визначення марки сталі.

У деяких випадках, коли виникають сумніви, можна провести *пробне гартування*. Низьковуглецева сталь, що містить 0.25 % C (Ст3, Ст4, сталь 10, 20 та інші), після гартування від температури 850–900 °С з охолодженням у воді залишається м'якою і добре обробляється напилком. Вуглецеву сталь від легованої можна відрізнити за твердістю після гартування з охолодженням у маслі. Вуглецеві сталі з вмістом до 1.3 % C після гартування у маслі і охолодження добре обробляються напилком, тоді як леговані сталі (марки 9ХС, ХВГ) при охолодженні у маслі після нагріву (до 820 °С сталі марки ХВГ і до 875 °С сталі марки 9ХС) набувають високої твердості і напилком ковзає. Таким чином можна, наприклад, розрізнити сталі марок 40 або 50 від сталей марок 40Х або 50Х, які за іскрою мало відрізняються. Сталь марки 40Х після гартування з охолодженням в маслі буде мати відносно високу твердість і напилком буде ковзати або слабо пиляти, а сталі марки 40 або 50 залишаться м'якими.

Якщо пробу на іскру провести кваліфіковано, а за необхідності врахувати усі додаткові показники сталі (вид зламу, твердість після гартування з охолодженням у різних середовищах, тощо), то у багатьох випадках можна успішно розсортувати сталі за марками.

### Послідовність виконання роботи

1. Уважно розглянути рисунок з формою та кольором пучка іскор від різних сталей.
2. Отримати взірці різних марок сталей. Досліджуваний взірець підвести до рухомого наждачного круга притиснути до нього і спостерігати за утворенням пучка іскор.
3. Порівнюючи пучки іскор із зображеними на рисунках (за формою, кольором і довжиною іскор, формою і густиною розгалуження), визначити марку сталі.
4. Одержані дані записати у звітну таблицю.

Таблиця

№ зразка	Рисунок одержаних іскор	Коротка характеристика одержаних іскор	Марка сталі	Галузі застосування сталі

### Питання для самоконтролю

1. Перерахуйте методи визначення хімічного складу сталей.
2. Опишіть методику визначення марки сталі за іскрою.
3. Охарактеризуйте іскри маловуглецевої, середньовуглецевої та високовуглецевої сталей.
4. Охарактеризуйте іскри легованих сталей.
5. Опишіть методику визначення марки сталі за зломом.
6. Наведіть приклади визначення марки сталі методом пробного гартування.

## Література

1. Алаи С. И. Технология конструкционных материалов / С. И. Алаи , П. М. Григорьев, А. Н. Ростовцев. – М.: „Просвещение”, 1986. – 324 с. (с. 94–114).
2. Основи матеріалознавства / М. Сиротюк, М. Чернець, М. Опеляк, А. Сиротюк.– Дрогобич: вид. Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, 2007. – 352 с. (с. 151–186, 199–211).
3. Никифоров В. М. Технологія металів і конструкційні матеріали / В. М. Никифоров . – К.: „Вища школа”, 1984. – 205 с. (с. 87–92, 116–126).



## Лабораторна робота №6

**Тема роботи.** Термічна обробка конструкційних та інструментальних сталей.

**Мета роботи:** ознайомитися з методикою термічної обробки сталей, провести загартовування та відпуск конструкційних сталей.

**Устаткування, інструменти, матеріали:** нагрівна муфельна піч типу ПМ-7у, твердомір типу ТК-2, взірці конструкційних та інструментальних сталей для гартування, плакати, інструкція.

### Теоретичні відомості

*Термічною обробкою* називається процес обробки виробів із металів і сплавів шляхом теплового впливу (при нагріванні, витримці та охолодженні у певному режимі) з метою надання їм потрібної структури та властивостей.

Усі види термічної обробки можна розділити на такі основні види: відпал першого роду; відпал другого роду; гартування; відпуск.

**Відпал сталі.** Усі види відпалу проводять із повільним охолодженням. *Відпал першого роду* – це термічна операція, яка частково або повністю усуває відхилення від рівноважного стану, який виник при попередній обробці. Обробкою, що передувала відпалу 1-го роду, може бути лиття, обробка тиском, зварювання, термічна обробка чи інші технологічні процеси. При відпалі першого роду, як правило, не проходять фазові перетворення. Розрізняють такі різновиди відпалу першого роду: дифузійний або гомогенізаційний; рекристалізаційний; відпал для зменшення напружень.

*Дифузійний відпал* застосовують для усунення хімічної неоднорідності сплавів, тобто зменшення ліквіації у виливках або в металевих зливках. У процесі дифузійного відпалу вироби зі сталі нагрівають до 100–1200°C, витримують за цієї температури протягом 8–15 год., а потім повільно охолоджують до 200–250°C. Загальна тривалість дифузійного відпалу становить 80–100 год.

*Рекристалізаційний відпал* – це термічна обробка деформованого металу або сплаву, при якій головним процесом є рекристалізація. Рекристалізаційний відпал проводять з метою надання сталі пластичності для наступної пластичної деформації. Після рекристалізаційного відпалу властивості сталі різко змінюються – твердість і міцність знижується, а пластичність підвищується внаслідок зміни структури сталі. Витягнуті в результаті деформації зерна стають рівновісними. Відпал проводять при температурі дещо вищій за температуру рекристалізації. Під температурою рекристалізації розуміють температуру, при якій у металах, деформованих у холодному стані, починають утворюватися нові зерна. Встановлено, що  $T_{рек} = \alpha \cdot T_{пл}$ , де  $T_{рек}$  і  $T_{пл}$  відповідно температури рекристалізації і плавлення в градусах Кельвіна,  $\alpha$  – стала, що залежить від природи металу чи сплаву.

*Відпал для зменшення напружень* – це вид термічної обробки, при якому головним процесом є повна або часткова релаксація залишкових напружень, створених попередньою обробкою (тиском, литтям, зварюванням, різанням і т. ін.). Залишкові напруження можуть спричинити короблення і руйнування деталей у процесі їх подальшої експлуатації, тому такий відпал бажано проводити безпосередньо після технологічних операцій, що їх викликали. Температура відпалу повинна бути нижчою за температуру рекристалізації, оскільки в більшості випадків

необхідно зберегти зміцнення наклепаного металу. Для сталі цей відпал полягає у нагріванні до 200–700°C (найчастіше до 350–600 °C) і повільному охолодженні.

*Відпал 2-го роду* ґрунтується на використанні дифузійних фазових перетворень при охолодженні металів і сплавів. Цей відпал проводять з метою одержання рівноважної структури. При цьому зменшується концентрація дефектів решітки, знижуються внутрішні напруження, подрібнюється зерно, виправляється структура, яка була створена при попередній обробці. У результаті підвищується пластичність і ударна в'язкість, знижується міцність та твердість. За повнотою фазових перетворень розрізняють повний і неповний відпал.

*Повному відпалу* піддають доєвтектоїдну сталь з метою створення дрібнозернистої структури перегрітої сталі, пониження твердості, підвищення пластичності, зняття внутрішніх напружень. При повному відпалі доєвтектоїдну сталь (суміш фериту і цементиту) нагрівають до температури на 30–50°C вищої за критичну точку  $A_{c3}$  тобто на 20–30°C вище від лінії  $GS$  діаграми стану „залізо-цементит” (рис. 1). Кінцевим результатом такого нагріву і наступної витримки є утворення дрібнозернистого аустеніту у всьому об'ємі сталі. Після витримки сталь охолоджують. При охолодженні дрібнозернистий аустеніт знову перетворюється у ферит і перліт. Після проведення повного відпалу структура сталі стає дрібнозернистою і зникають сліди перегріву сталі.

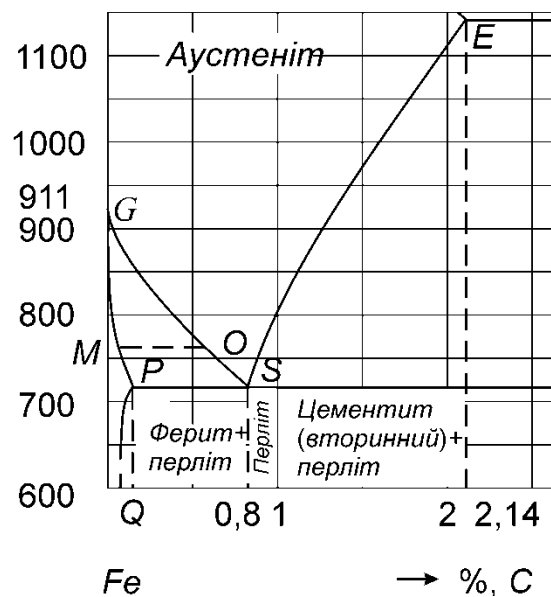


Рис. 1. Частина фазової діаграми системи  $Fe-Fe_3C$ , що відповідає сталі

*Неповному відпалу* піддають евтектоїдну і заєвтектоїдну сталь з метою перетворення пластинчатого перліту і сітки цементиту в структуру зернистого перліту, який краще обробляється різанням завдяки нижчій твердості. Неповний відпал проводять при нагріванні сталі на 30–50°C вище від точки  $A_{c1}$  (760–780°C).

За способом охолодження і ступенем переохолодження розрізняють ізотермічний та нормалізаційний відпал.

Характерною особливістю *ізотермічного відпалу* є утворення феритно-цементитної структури (перліту) із аустеніту при постійній температурі, а не при неперервному охолодженні, як у випадку повного відпалу. Завдяки цьому скорочується час відпалу, а структура після відпалу є більш однорідною.

*Нормалізація* полягає у нагріванні до температури, вищої від точки  $A_{c3}$  для доєвтектоїдної сталі або точки  $A_{cm}$  для заєвтектоїдної сталі, і охолодженні на спокійному повітрі. При нагріванні до температури нормалізації в сталі протікають такі ж процеси, що і при повному відпалі, тобто подрібнення зерен. Але, крім того, внаслідок швидшого охолодження будова перліту стає тоншою (дисперсною), що покращує механічні властивості. Нормалізація, порівняно з повним і неповним відпалом, є більш економною операцією, оскільки не вимагає охолодження разом з піччю.

**Гартування сталі.** Гартуванням сталі називається термічна операція, суть якої полягає у нагріванні доєвтектоїдної сталі на  $30\text{--}50^\circ\text{C}$  вище від точки  $A_{c3}$  і на  $30\text{--}50^\circ\text{C}$  вище від критичної точки  $A_{c1}$  для евтектоїдної і заєвтектоїдної сталей, витримці за цієї температури і охолодженні зі швидкістю, більшою за критичну. Основна мета гартування – надання сталі високої твердості, міцності та зносостійкості.

За великих ступенів переохолодження зростає термодинамічна нестабільність аустеніту, а швидкість дифузії вуглецю різко зменшується. Дифузійні процеси практично припиняються, і перетворення аустеніту протікає згідно з мартенситним механізмом. *Мартенситне перетворення* є бездифузійним процесом, не супроводжується зміною складу твердого розчину і здійснюється шляхом дуже швидкого (понад  $1000\text{ м/с}$ ) напрямленого кооперативного зміщення (зсуву) атомів в одній чи декількох кристалічних площинах при поліморфному перетворенні  $Fe_\gamma \leftrightarrow Fe_\alpha$ . Тобто окремі атоми не обмінюються місцями, а тільки зміщуються на відстані, що не перевищують міжатомні.

При цьому перебудова решітки відбувається по тих кристалографічних площинах вихідної модифікації, які за будовою однакові, а за параметрами близькі до відповідних площин нової фази. Кристали мартенситу когерентно зв'язані з кристаллами аустеніту (мають спільну поверхню поділу). Оскільки питомий об'єм аустеніту менший за питомий об'єм мартенситу утворення та ріст останнього викликає спочатку пружну, в потім пластичну деформацію аустеніту. У результаті цього когерентність решіток порушується, і ріст кристалів мартенситу припиняється. Ріст кристалів мартенситу припиниться і при зустрічі з різними перешкодами (границями зерен аустеніту, скупченнями дислокацій, тощо).

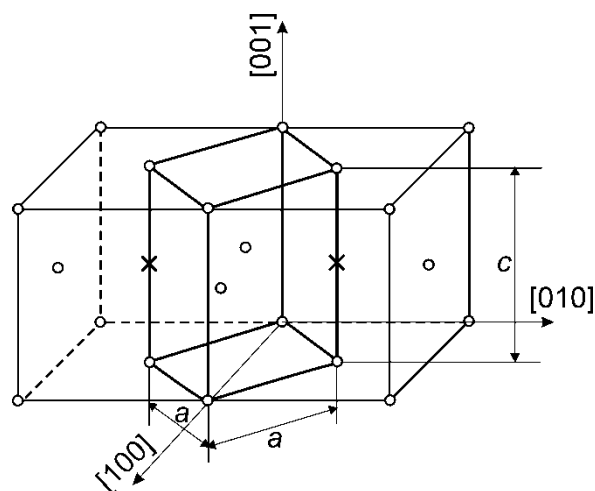


Рис. 2. Схема перебудови решітки  $Fe_\alpha \rightarrow Fe_\gamma$  (x – атоми вуглецю)

У процесі мартенситного перетворення вуглець залишається у твердому розчині, деформуючи кристалічну решітку  $Fe_\alpha$ , оскільки його розчинність у  $Fe_\alpha$  значно менша порівняно з  $Fe_\gamma$ . Таким чином, *мартенсит* у сталях – це перенасичений твердий розчин проникнення вуглецю в  $\alpha$ -залізі. Мартенсит має тетрагональну кристалічну решітку ( $c/a \neq 1$ ) (рис. 2), причому, що більше в сталі вуглецю, то ступінь тетрагональності ( $c/a$ ) вищий, і більшою є твердість.

Для перетворення аустеніту в мартенсит швидкість охолодження повинна бути більша за критичну. *Критичною швидкістю гартування*  $v_{кр}$  називається найменша швидкість охолодження, при якій весь аустеніт переохолоджується до мартенситного перетворення. Якщо швидкість охолодження буде меншою за  $v_{кр}$ , аустеніт розпадається на ферито-цементитну суміш (перліт, троостит, сорбіт), яка має значно нижчі твердість, міцність, зносостійкість. *Сорбіт* – механічна суміш фериту та цементиту, у якому цементит має дрібнопластинчасту будову (рис. 3б). *Троостит* – це високодисперсна суміш фериту та цементиту (рис. 3в). Отже сорбіт і троостит можна розглядати як середньо і тонко роздроблений перліт, відповідно.

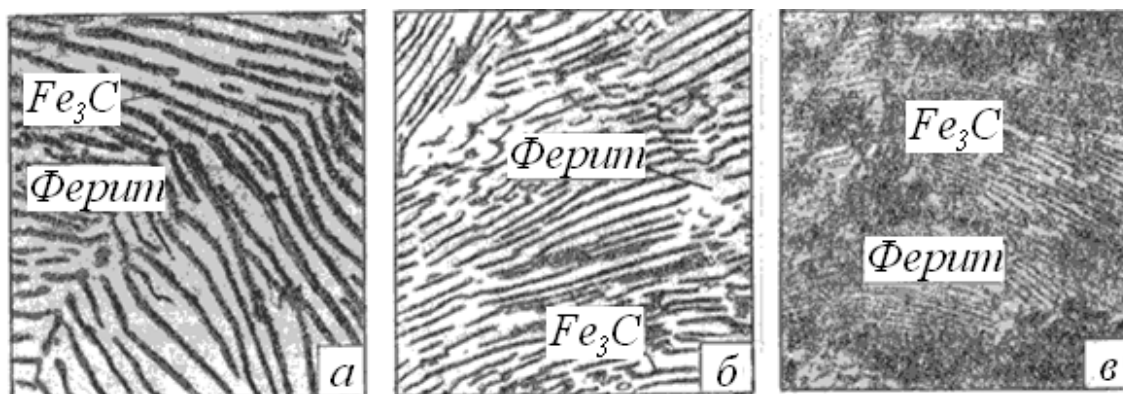


Рис. 3. Структури перлітного розпаду аустеніту: *a* – перліт; *б* – сорбіт; *в* – троостит

Із рис. 4 видно, що при невеликій швидкості охолодження  $v_1$  утворюється структура перліту з твердістю  $HB$  180–250 (для евтектоїдної сталі). При більшій швидкості  $v_2$  утворюється сорбіт з  $HB$  250–300. А при ще більшій швидкості  $v_3$  утворюється троостит з  $HB$  530–400. При критичній швидкості охолодження ( $v_{кр} \approx 200$  град/с для евтектоїдної сталі) і вищій, аустеніт переохолоджується до точки початку мартенситного перетворення  $M_n$ . Воно закінчується за температури  $M_k$ , яка, як і  $M_n$ , тим нижча, чим більше в аустеніті вуглецю та легуючих елементів (крім кобальту та алюмінію). Оскільки мартенситне перетворення не протікає до кінця, то в загартованих сталях з точкою  $M_k$ , нижчою за  $20^\circ C$ , що містять більш ніж 0.4–0.5% С, присутній залишковий аустеніт.

При швидкостях охолодження, дещо нижчих за  $v_{кр}$ , можливе бейнітне перетворення. Воно протікає у температурній області між перлітним та мартенситним перетвореннями, де самодифузія заліза та дифузія легуючих елементів практично неможлива, а рухливість атомів вуглецю ще достатньо висока. Дифузійний перерозподіл вуглецю призводить до утворення в аустеніті об'ємів, де його концентрація достатня для утворення зерен цементиту. При цьому сусідні області збіднюються вуглецем, і перетворення в них проходить за мартенситним механізмом (механізмом зсуву). Утворена структура – незначно

перенасичений твердий розчин проникнення вуглецю в  $\alpha$ -залізі в суміші з карбідами – називається *бейнітом*.

*Верхній бейніт* утворюється в діапазоні температур  $\sim 500\text{--}350^\circ\text{C}$  і має перистий вигляд. Частинки карбідів виділяються в основному зі збагаченого вуглецем аустеніту у вигляді ізольованих вузьких частинок. Його твердість і міцність порівняна з перлітом, а пластичність значно нижча через виділення порівняно грубих карбідів по границях феритних зерен. Перетворення за нижчих від  $350^\circ\text{C}$  температурах в умовах низької дифузійної рухливості атомів вуглецю призводить до більшого перенасичення фериту цим елементом, і дрібні частки карбідів виділяються в основному в кристалах  $\alpha$ -фази. Це *нижній бейніт*. Він володіє вищою ніж у перлітів твердістю і міцністю, водночас зберігаючи пластичність.

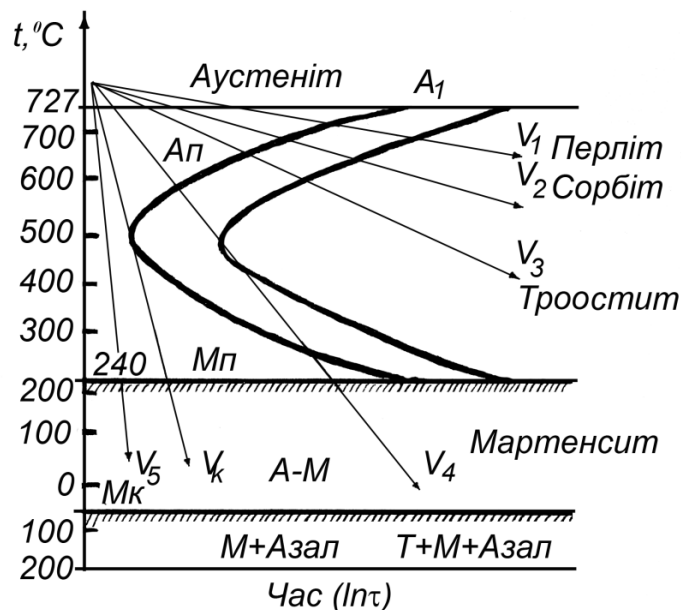


Рис. 4. Діаграма ізотермічного перетворення аустеніту з накладеними кривими охолодження

Основним елементами технологічного процесу гартування є: нагрів деталі до повної температури; витримка за цієї температури; охолодження з критичною швидкістю. Температура нагріву визначається складом сталі і вибирається на діаграмі стану. Оптимальні інтервали температур нагрівання сталі при гартуванні показані на діаграмі стану (рис. 5) і знаходяться на  $30\text{--}50^\circ\text{C}$  вище від лінії  $A_{c3}$  і  $A_{c1}$ . Час нагрівання сталі для гартування складається із часу прогріву деталі до заданої температури і часу витримки за температури гартування, необхідного для перетворення вихідної структури в аустеніт.

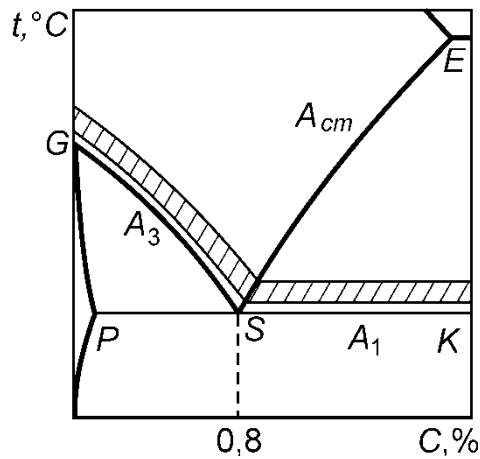


Рис. 5. Діаграма стану залізо-цементит з нанесеними температурами нагрівання для гартування сталей

Необхідна критична швидкість гартування забезпечується підбором охолоджувальних середовищ. Різні охолоджувальні середовища і їх охолоджувальна здатність наведені у табл. 1. Як охолоджуюче середовище для гартування деталей машин та інструментів, виготовлених із вуглецевої сталі, застосовують воду або водні розчини  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$ . Для легованих сталей, які мають критичну швидкість охолодження, як охолоджуюче середовище використовують мінеральне масло. Масло, як охолоджуюче середовище, має такі переваги: невелику швидкість охолодження в мартенситному інтервалі температур, що зменшує ймовірність виникнення тріщин і інших гартівних дефектів, а також постійну гартівну здатність в широкому інтервалі температур середовища ( $20\text{--}150^\circ\text{C}$ ). У останні роки замість води та масла починають використовувати водні розчини рідкого скла і синтетичних речовин.

Табл. 1. Швидкість охолодження у різних середовищах

Охолоджувальне середовище	Швидкість охолодження ( $^\circ\text{C}/\text{c}$ ) в інтервалі температур	
	650–550 $^\circ\text{C}$	300–200 $^\circ\text{C}$
Вода при 18 $^\circ\text{C}$	600	270
Вода при 50 $^\circ\text{C}$	500	270
10 % розчин $\text{NaCl}$ у воді при 18 $^\circ\text{C}$	1200	300
10 % розчин $\text{NaOH}$ у воді при 18 $^\circ\text{C}$	1100	300
Мінеральна машинна олія	150	30

При гартуванні виробів із вуглецевих сталей виникають великі внутрішні напруження, які можуть викликати деформацію і короблення виробів, а також утворення тріщин. Для зменшення ймовірності появи тріщин, підвищення якості виробів і усунення інших дефектів, що виникають при гартуванні на практиці застосовують різні способи гартування: у двох середовищах (напр., вода–масло); ступінчате; ізотермічне.

**Відпуск сталі.** Відпуском сталі називається операція термічної обробки, при якій сталь нагрівається нижче від критичної точки  $A_{c1}$ , витримується при заданій температурі, а потім охолоджується.

Відпуск є заключною операцією термічної обробки сталі, в результаті якої сталь одержує задані механічні властивості. Відпуск сталі проводиться відразу після гартування. Відпуск проводиться з метою зменшення внутрішніх напружень, що виникли при гартуванні, підвищення пластичності сталі і надання необхідних фізико-механічних властивостей виробам. Розрізняють такі види відпуску: низький; середній; високий.

*Низький відпуск* проводять при 180–250°C. Його застосовують з метою зниження залишкових внутрішніх напружень і підвищення в'язкості без помітного зниження твердості. При відпуску протікає розпад мартенситу (перше перетворення при відпуску) і починається розпад залишкового аустеніту (початок другого перетворення при відпуску). Структура загартованої сталі після відпуску – відпущений мартенсит (рис. 6б), твердість –  $HRC\ 58-62$  (для евтектоїдної сталі). Низький відпуск зазвичай застосовується для різальних і вимірювальних інструментів з вуглецевих і низьколегованих сталей після гартування.

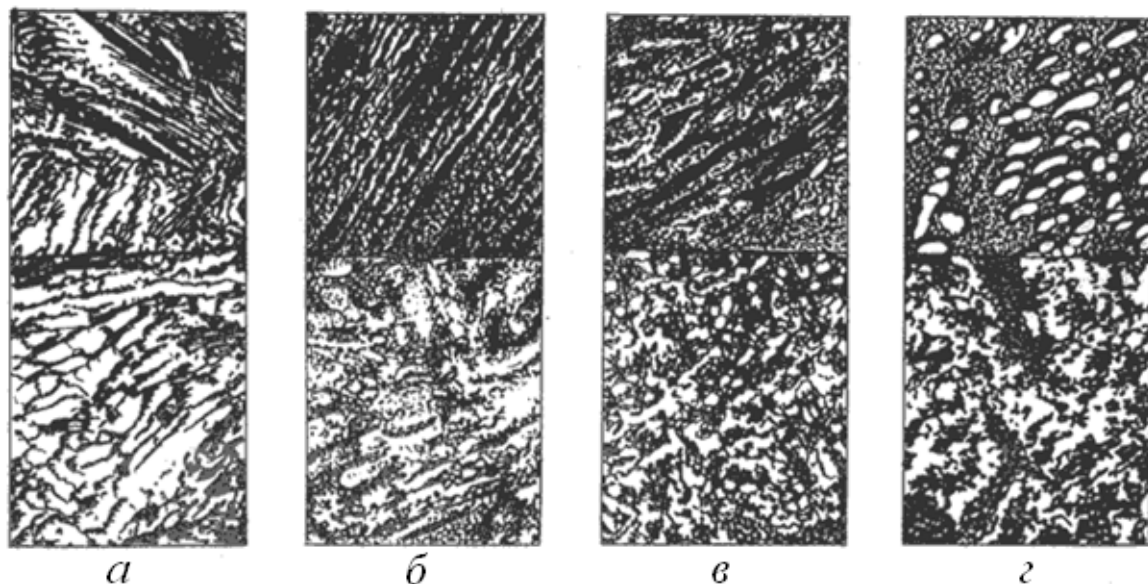


Рис.6. Мікроструктури мартенситу та продуктів його розпаду при відпуску (x1500): *а* – мартенсит; *б* – мартенсит відпуску; *в* – троостит відпуску; *з* – сорбіт відпуску (у верхніх частинах структури збільшення 12500).

*Середній відпуск* проводять при 350–450°C. Він застосовується для пружин, ресор і інших деталей, які в процесі експлуатації піддаються значним динамічним навантаженням, з метою зняття залишкових напружень, збільшення в'язкості й міцності та деякого зниження твердості (до  $HRC\ 38-42$ ). При середньому відпуску мартенсит і залишковий аустеніт повністю розпадається (закінчення другого перетворення і третє перетворення при відпуску) з утворенням структури трооститу відпуску (рис. 6в).

*Високий відпуск* проводять при 500–600°C. Він застосовується для конструкційних сталей з метою повного зняття залишкових напружень і одержання найкращого співвідношення міцності і пластичності сталі. При

відпуску повністю протікають чотири перетворення і утворюється структура сорбіту відпуску (рис. 6z) з *HRC* 28–34.

### Послідовність виконання роботи

1. Одержати партію взірців певної марки конструкційної (інструментальної) сталі. Виміряти їх твердість.

2. Залежно від вмісту вуглецю у даній марці сталі за діаграмою  $Fe-Fe_3C$  визначити температуру гартування (рис. 5), а час витримки при температурі нагріву – згідно з табл. 1. Накреслити частину діаграми  $Fe-Fe_3C$ , на якій вказати температурні інтервали усіх видів термічної обробки сталі.

3. Завантажити взірці в піч ближче до термопари так, щоб вони не доторкалися один до одного і перебували на відстані 3–5 мм.

4. Після витримки за вибраної температури провести гартування взірців. Для цього один студент відкриває дверцята, а другий швидко бере взірець із печі і переносить його в охолоджувальне середовище. Охолодження проводиться шляхом здійснення безперервних рухів взірця в рідині до повного його охолодження. Дверцята печі слід швидко закривати, щоб піч не охолоджувалася.

5. Виміряти твердість взірців після гартування. Взірці для перевірки твердості потрібно попередньо зачистити наждачним папером або на наждачному верстаті.

---

Марка і хімічний склад сталі

Табл. 2. Результати випробовувань (гартування)

№ зразка	Твердість до гартування, <i>HRC</i>		
	I партія	II партія	III партія
1			
2			
3			
Середнє значення твердості			
№ зразка	Твердість після гартування, <i>HRC</i>		
	I партія	II партія	III партія
1			
2			
3			
Середнє значення твердості			

6. Провести три види відпуску: низький, середній і високий (використовуючи для цього окремі партії попередньо загартованих взірців). Витримку в печах для відпуску вибирати за табл. 1. Охолодження відпущених взірців проводити на повітрі.

7. Виміряти твердість взірців після трьох видів відпуску, попередньо зачистивши торці взірців на наждачному папері.



8. Побудувати графік зміни твердості залежно від температури відпуску (у координатах  $t, ^\circ\text{C}$  – твердість,  $HRC$ ).

Табл.3. Результати випробовувань (відпуск)

№ зразка	Твердість після відпуску у загартованій сталі, $HRC$		
	Низький ( $200^\circ\text{C}$ )	Середній ( $400^\circ\text{C}$ )	Високий ( $600^\circ\text{C}$ )
	I партія	II партія	III партія
1			
2			
3			
Структура			

### Питання для самоконтролю

1. Які перетворення протікають у сталі при її нагріванні до різних температур? Нарисувати схему і пояснити перетворення перліту в аустеніт.

2. Які перетворення протікають в сталі при її охолодженні з різною швидкістю від аустенітного стану? Нарисувати схему і описати перетворення аустеніту в перліт.

3. Нарисувати схему і описати перетворення аустеніту в мартенсит.

4. Яка швидкість охолодження називається критичною?

5. Перерахуйте невірні (нестабільні) структурні складові. Дайте їх визначення. Яка між ними різниця?

6. Нарисуйте діаграму ізотермічного розпаду аустеніту в евтектоїдній сталі. Вкажіть на ній значення основних ліній і областей.

7. Перерахуйте основні види термічної обробки. Вкажіть температурні інтервали, охолоджувальне середовище та призначення кожного з них.

8. Який відпал називається повним і неповним? Яке їх призначення, а також техніка виконання?

9. Чим відрізняється нормалізація сталі від відпалу?

10. Назвіть основні способи гартування сталі, вкажіть переваги і недоліки кожного з них?

11. У чому полягає суть відпуску сталі?

12. Які бувають види відпуску, яке їх призначення?

### Література

1. Алаи С. И. Технология конструкционных материалов / С. И. Алаи, П. М. Григорьев, А. Н. Ростовцев. – М.: „Просвещение”, 1986. – 324 с. (с. 65–89).

2. Попович В. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство. Книга I / В. Попович. – Львів, 2000. – 212 с. (с. 128–149).

3. Технологія матеріалів, зміцнення та виготовлення деталей машин / М. Сиротюк, М. Чернець, М. Опеляк, А. Сиротюк, Г. Комста. – Дрогобич: РВВ Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, 2009. – 263 с. (с. 69–112).

## Лабораторна робота №7

**Тема роботи.** Визначення прогартовуваності сталей методом торцевого гартування.

**Мета роботи:** визначити прогартовуваність сталі методом торцевого гартування і вплив легуючих елементів на прогартовуваність конструкційних сталей.

**Устаткування, інструменти, матеріали:** муфельна піч типу ПМ-7у, установка для визначення прогартовуваності сталі методом торцевого гартування, твердомір типу ТК-2, взірці для визначення прогартовуваності різних марок сталі, настільний заточувальний верстат, напилек, лещата, лінійка, інструкція.

### Теоретичні відомості

Основними технологічними властивостями, які характеризують процес гартування сталі, є загартовуваність і прогартовуваність. *Загартовуваність* – це здатність сталі підвищувати твердість у результаті гартування. Загартовуваність сталі визначається передовсім вмістом вуглецю у сталі. Що більше в мартенситі вуглецю, то вища його твердість.

*Прогартуваність* – це здатність сталі утворювати загартований шар з мартенситною або трооститно-мартенситною (50 % мартенситу + 50 % трооститу) структурою певної глибини. Прогартуваність сталі має велике практичне значення і повинна враховуватися при виборі сталі для різного призначення.

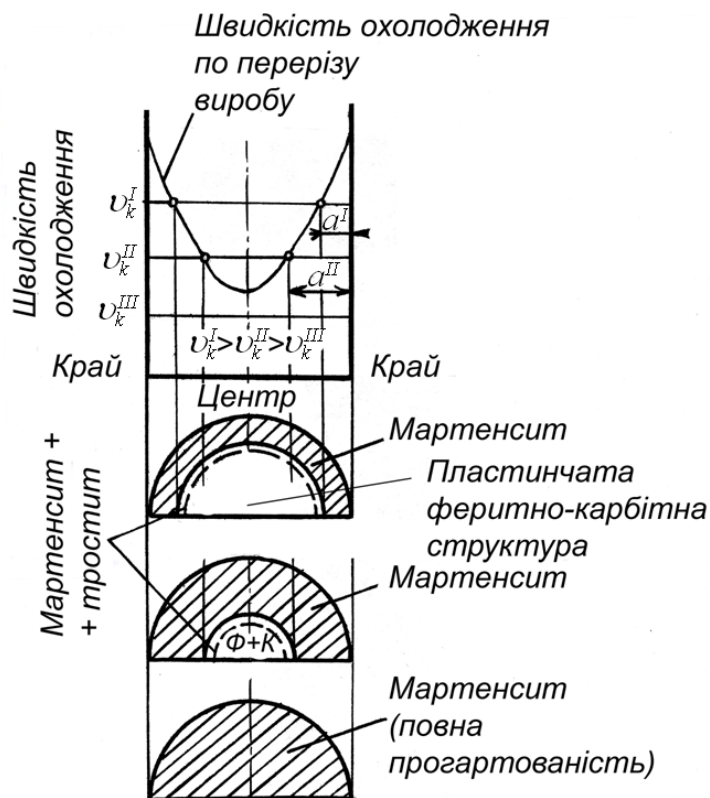


Рис. 1. Залежність прогартованості сталі від величини критичної швидкості гартування  $v_k$ .  $v_e^I$ ,  $v_e^{II}$ ,  $v_e^{III}$  – критичні швидкості гартування відповідно для вуглецевої (I), низьколегованої (II), високолегованої (III);  $a^I$ ,  $a^{II}$  – глибина загартованого шару

Прогартованість визначається критичною швидкістю охолодження, оскільки при гартуванні аустеніт перетворюється у мартенсит тільки в тих об'ємах (перерізах), де швидкість охолодження буде більшою або рівною критичній. Якщо дійсна швидкість охолодження всередині виробу буде перевищувати критичну швидкість гартування (рис. 1), то в сталі утвориться мартенситна структура по всьому перерізі виробу і тим самим буде забезпечена наскрізна прогартовуваність. Якщо дійсна швидкість охолодження буде меншою за критичну, то прогартованість буде неповною. На поверхні взірця швидкість охолодження максимальна, у центрі мінімальна, тому деталь не прогартовується наскрізь, і виріб прогартовується лише на певну глибину ( $a^I$ ,  $a^{II}$  на рис. 1).

Прогартованість тим більша, чим менша критична швидкість гартування, тобто, чим більша стійкість перехолодженого аустеніту. Майже усі легуючі елементи (за винятком кобальту), розчинені в аустеніті, сповільнюють перетворення. Тому такі легуючі елементи, як хром, нікель, марганець, молібден, ванадій, вольфрам, кремній, а також у невеликій кількості бор підвищують прогартованість. Прогартованість значно зростає при одночасному легуванні сталі декількома елементами.

Збільшення розміру зерна сповільнює перетворення, бо центри кристалізації утворюються переважно по границях зерен, а чим крупніше зерно, тим менша довжина границь. Нерозчинні у сталі частинки (карбіди, оксиди, інтерметалеві сполуки) прискорюють перетворення, оскільки є додатковими центрами кристалізації і збільшуються при перетворенні аустеніт–перліт. Неоднорідний аустеніт також швидше перетворюється у перліт, оскільки швидкість перетворення визначається в даному випадку менш насиченою частиною твердого розчину.

Для практичної оцінки прогартовуваності користуються величиною, яка називається критичним діаметром. *Критичний діаметр* ( $D_{кр}$ ) – це максимальний діаметр циліндричного кружка, який прогартовується наскрізь в даному охолоджувальному середовищі. Кожній сталі та кожному охолоджувальному середовищу (воді, мінеральному маслу, розчинам солей і лугів та ін.) відповідає свій критичний діаметр. Очевидно, що чим інтенсивніше охолоджує середовище, тим більша величина критичного діаметра. Для того, щоб не ставити прогартовуваність у залежність від способу охолодження, вводять поняття *ідеального критичного діаметру*. Це найбільший діаметр, який прогартовується наскрізь в „ідеальній охолоджувальній рідині”, тобто у такій, що забирає тепло у зразка з нескінченно великою швидкістю.

Критичний діаметр – важлива і вигідна величина при виборі марки сталі на виріб. Якщо потрібно, щоб виріб при термічній обробці прогартовувався наскрізь, слід вибрати таку сталь, щоб критичний діаметр був більшим за діаметр виробу.

При наскрізній прогартованості властивості сталі (твердість та міцність) по всьому перерізу виробу однакові. При ненаскрізному гартуванні зміна структури сталі по перерізу спричиняє відповідну зміну властивостей: міцність, ударна в'язкість знижуються від поверхні до центру. Відпуск при високій температурі зменшує цю різницю, однак границя текучості, а особливо ударна в'язкість та відносне звуження всередині виробу залишаються нижчими.

Найпростіший метод визначення прогартовуваності – це *метод торцевого гартування*. Схема пристрою для визначення прогартовуваності цим методом показана на рис. 2, а типова форма взірця, його розміри і схема охолодження – на рис. 3. Очевидно, що у зображеному випадку нижній торець взірця охолоджується з максимальною швидкістю, швидкість охолодження зменшується у міру віддалення від торця.

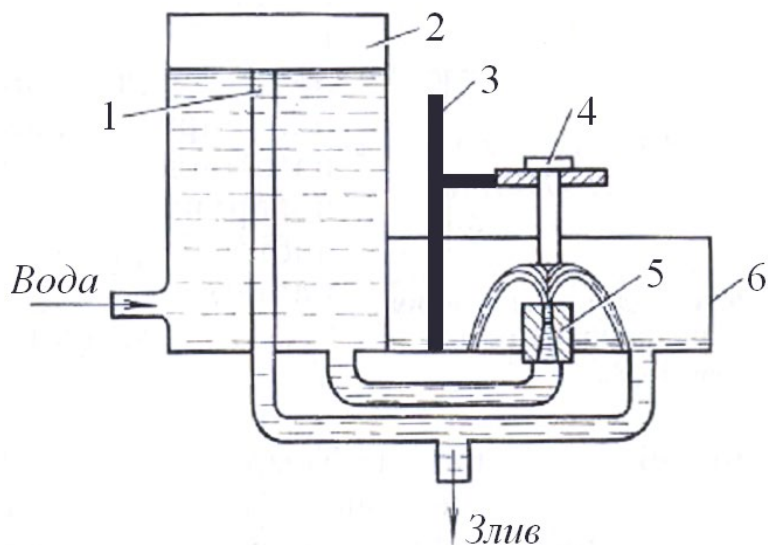


Рис. 2. Схема пристрою для визначення прогартовуваності методом торцевого гартування

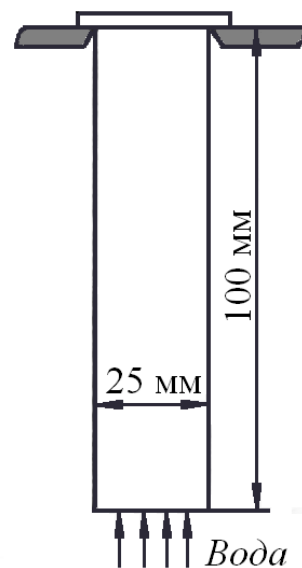


Рис. 3 – Відрізок та схема охолодження при торцевому гартуванні

Глибину прогартованості зони вираховують, визначивши твердість зразка після гартування. Причому твердість вимірюється по всій довжині взірця, а результати представляються графічно у координатах “твердість – відстань від охолоджуваного торця”. Визначивши відстань від торця до ділянки з твердістю, що відповідає напівмартенситній зоні, можна з допомогою спеціальних номограм знайти критичний діаметр. Так, для сталі 40 границя загартованої зони має твердість *HRC 40*.

### Послідовність виконання роботи

1. Отримати взірці різних марок сталей.
2. За маркою визначити хімічний склад сталі, дані записати у табл. 1.
3. Користуючись діаграмою  $Fe-Fe_3C$ , визначити температуру нагрівання для торцевого гартування вуглецевої сталі і записати в табл. 1.
4. Завантажити взірці в піч (здійснивши при цьому заходи для запобігання вигоранню вуглецю у сталі) і нагріти до необхідної температури.
5. Нагрітий взірець встановити в установку для визначення прогартовуваності (час переміщення взірця від печі до установки не повинна перевищувати 5 секунд) і включити воду для охолодження відповідно до рис. 2.
6. Охолодити взірець до кімнатної температури (час охолодження не повинен бути меншим від 10 хв.).

Табл.1. Вихідні параметри зрізів і умови гартування

№ зразка	Марка сталі	Хімічний склад, %				Твердість напівмартенситної структури, <i>HRC</i>	Температура гартування, °C
		<i>C</i>	<i>Mo</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>		

7. Пришліфувати лиску шириною 0.5 мм вздовж твірної зрізця (напилком чи шліфувальним кругом) для вимірювання твердості.

8. Виміряти твердість по усій довжині загартованої зони, попередньо встановивши твердість напівмартенситної структури для даної марки сталі. Перший вимір проводити на віддалі 3 мм від торця і через кожних 1.5 мм (10 вимірів), решта вимірів – через 3 мм. Якщо твердість зрізця відповідає твердості напівмартенситної структури, то вимірювання припиняють. Дані випробувань заносять в табл. 2.

Табл. 2. Результати випробувань

№ випробування	Марка сталі	Віддаль від торця, мм	Твердість, <i>HRC</i>	Примітка
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				

9. За даними табл. 2 побудувати графік у координатах “твердість (*HRC*) – віддаль від торця (мм)”.

10. Користуючись номограмою, визначити критичний діаметр для відповідної сталі.

#### Питання для самоконтролю

1. Що характеризують загартовуваність і прогартовуваність сталі?
2. Як практично оцінюють величину прогартованості?
3. Що таке критичний діаметр та ідеальний критичний діаметр?
4. Яке значення має величина практичного критичного діаметра?
5. Які фактори впливають на прогартовуваність сталі?
6. Яким методом визначають прогартовуваність сталі?

## Література

1. Алаи С. И. Технология конструкционных материалов / С. И. Алаи , П. М. Григорьев, А. Н. Ростовцев. – М.: „Просвещение”, 1986. – 324 с. (с. 80–89).
2. Технологія матеріалів, зміцнення та виготовлення деталей машин / М.Сиротюк, М. Чернець, М. Опеляк, А. Сиротюк, Г. Комста. – Дрогобич: РВВ Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, 2009. – 263 с. (с. 93–112).
3. Попович В. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство. Книга I / В. Попович. – Львів, 2000. – 212 с. (с. 140–150)

## Лабораторна робота №8

**Тема роботи.** Вивчення обладнання та технології вирощування напівпровідникових монокристалів з газової фази.

**Мета роботи:** ознайомитися з технологічним процесом вирощування монокристалів напівпровідників методом сублімації, вивчити конструкцію печей для синтезу та вирощування.

**Устаткування, інструменти, матеріали:** печі для синтезу шихти та вирощування кристалів, вакуумний пост, вакууметр, ампули для синтезу і вирощування, зразки вихідних матеріалів, шихти та вирощених кристалів, інструкція.

### Теоретичні відомості

Методи вирощування монокристалів з газової фази є вимагають нижчих температур, ніж методи вирощування з розплаву. Відсутність рідкої фази зменшує забруднення матеріалу сторонніми домішками і зменшує імовірність утворення значного числа мікро- і макродефектів. Тому отримані цим методом кристали, як правило, більш структурно досконалі. Проте за розмірами вони переважно менші, а процес росту триває довше внаслідок повільнішого масопереносу.

Принцип вирощування кристалів методом *сублімації* полягає у тому, що вихідний (найчастіше полікристалічний) матеріал *сублімує* (переходить з твердого у газоподібний стан) у більш гарячому місці ростового контейнера, під дією різниці тисків переноситься через нього і *осаджується* (переходить з газоподібного у твердий стан) – в холоднішому, в ідеалі формуючи монокристал.

Зазвичай процес отримання монокристалів бінарних сполук методом сублімації складається з двох етапів: синтезу хімічної сполуки і безпосереднього росту кристалів шляхом осадження з газової фази. Такий поділ дає змогу на першому етапі підібрати оптимальні умови для отримання однофазної шихти, а на другому – забезпечити умови для формування структурно досконалих монокристалів великих розмірів.

Для отримання шихти телуриду кадмію найчастіше застосовується найбільш поширений і простий у використанні спосіб синтезу у розплаві. Синтез проводиться у ампулах із плавленого кварцу циліндричної форми. Для очистки ампули протравлюються у водному розчині лугу (*NaOH*) та кислоті (“царській воді”) і багаторазово промиваються бідистильованою чи деіонізованою водою та просушуються нагріванням на повітрі чи у вакуумі. У якості вихідних елементів для синтезу використовуються високочисті матеріали. Зокрема при синтезі телуриду кадмію, елементарні *Cd* і *Te* номінальної чистоти 99.9999% (марка “Екстра”) наважуються у еквімолярному співвідношенні (співвідношення мас обернено пропорційне до відношення молярних мас *Cd* і *Te*). Наважування проводиться на аналітичних терезах марки ВЛР-200, похибка зважування яких не перевищує  $\pm 0.05$  мг. Точне зважування надзвичайно важливе, оскільки найменше відхилення від стехіометрії може призвести до утворення включень та погіршення характеристик матеріалу.

Після завантаження ампули відкачуються у вакуумних постах з допомогою механічного форвакуумного та дифузійного масляного насосів і відпаюються з допомогою газового пальника. Рівень вакууму у процесі відкачки контролюється шляхом вимірювання за допомогою вакуумметра, обладнаного іонізаційною лампою. Зазвичай остаточний тиск у ампулі він не перевищує  $10^{-5}$  мм рт. ст. Деколи, після відкачки повітря, ампула з матеріалом заповнюється воднем чи інертним газом (аргоном) з резервуарів, з'єднаних з системою відкачки.

Вакуумовані і відпаяні ампули з вихідними елементами припаюються до довгого кварцового штоку і поміщаються у ізотермічну зону горизонтальної трьохсекційної циліндричної печі опору, довжиною близько 50 см і з внутрішнім діаметром керамічної труби у 75 мм. Схематичне зображення печі і температурний режим синтезу для випадку телуриду кадмію приведено на рис. 1. Піч має три незалежні нагрівальні елементи: центральний і два коротші додаткові на кінцях. Усі нагрівачі намотані стрічкою марки Х23Ю5Т (температура розжарення до  $1300^{\circ}\text{C}$ ) безпосередньо на трубі, причому крайні намотані густіше. Така конструкція дозволяє одержувати потрібний температурний профіль, змінюючи напругу живлення окремих обмоток. Усі нагрівачі печі живляться від стабілізованих джерел напруги.

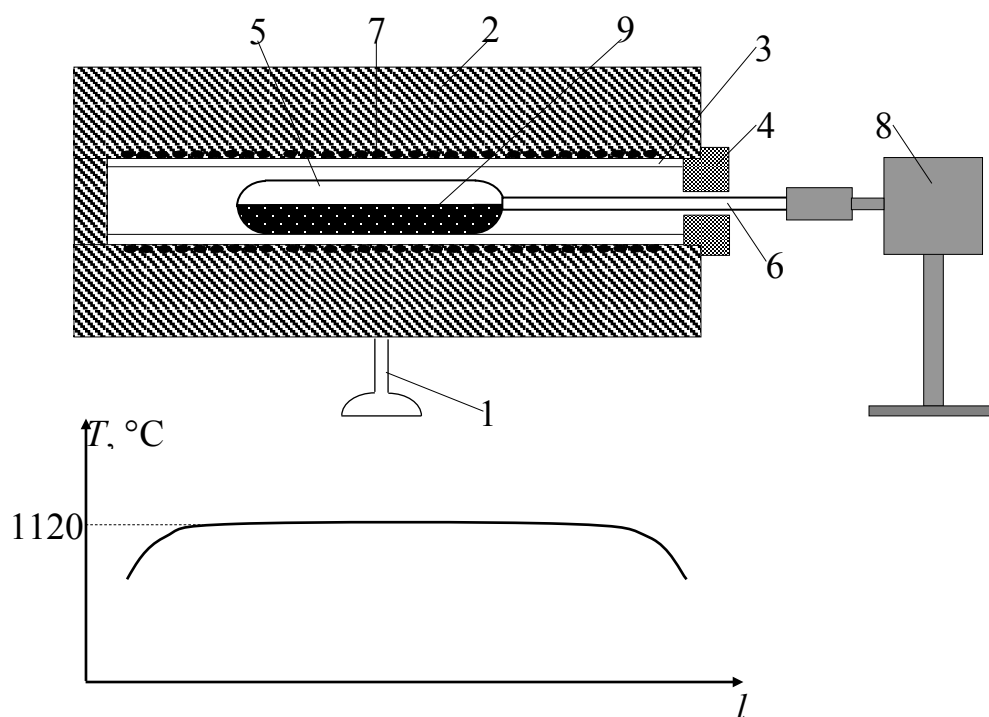


Рис. 1. Схематичне зображення і температурний профіль печі для синтезу: 1 – станина; 2 – корпус, наповнений термоізолятором (азбестовою ватою); 3 – циліндрична керамічна труба; 4 – керамічний корок з отвором; 5 – кварцова ампула; 6 – кварцовий стержень; 7 – нагрівачі; 8 – обертальний механізм; 9 – шихта CdTe

Піч поступово нагрівається у безградієнтному режимі до температури, на  $20\text{--}30^{\circ}\text{C}$ , вищої від температури плавлення CdTe з одночасним обертанням ампули навколо горизонтальної осі (зі швидкістю 10 об/хв). Обертання ампули є необхідним для поступового протікання синтезу з метою уникнення різкого



підвищення тиску, що може зруйнувати ампулу, а також для перемішування розплаву. За цих умов ампула витримується протягом деякого часу, щоб забезпечити повний синтез сполуки.

По завершенні процесу синтезу кварцовий стержень від'єднується від обертального механізму, піч із закріпленою у ній ампулою повертається у вертикальне положення, і розплав стікає у нижню частину ампули. Після цього температура у печі понижується на 40–50°C шляхом зменшення напруги живлення на обмотках. Це призводить до кристалізації розплаву і утворення полікристалічного зливку синтезованого матеріалу циліндричної форми. Він охолоджується до кімнатної температури у режимі вимкненої печі. Після акуратного надрізання і розколювання ампули злинок виймається з неї. Синтезований буль механічно подрібнюється і розтирається у яшмовій ступці. Отримана шихта засипається у ампулу для вирощування.

Для вирощування кристалів CdTe використовується метод фізичного транспорту через газову фазу, вперше застосований для вирощування сполук типу  $A^{II}B^{VI}$  Пайпером і Полішем. Використовується вертикальна конфігурація методу, що дає змогу розмістити ампулу точно вздовж осі печі для досягнення симетричного радіального розподілу температури без застосування додаткових центрувальних пристосувань. Шихта знаходиться у нижній, а кристал росте у верхній частині ампули. Таке “антипаралельне” розміщення ростового контейнера відносно напрямку вектора земного тяжіння послаблює конвекційні потоки у ньому і дозволяє обійтися без використання стаканчика для шихти, спрощуючи конструкцію ампули.

Вирощування кристалів відбувається у кварцових ампулах спеціальної форми довжиною 90–100 мм і внутрішнім діаметром 16–18 мм. Процес їх очистки і відпайки аналогічний до процесу підготовки ампул для синтезу шихти.

Схематичне зображення установки для вирощування, температурний розподіл у печі та форма ростової ампули подані на рис. 2. Нагрівання здійснюється з допомогою двох незалежних електричних нагрівачів опору: основний являє собою рівномірну намотку вздовж керамічної труби стрічкою X23Ю5Т, а зонний виготовлений у вигляді вузької кругової спіралі прямокутного перерізу з дроту X27Ю5Т. Режим роботи нагрівачів постійно контролюється і регулюється двома незалежними електронними регуляторами температури. Сигнал на їх вхід подається від диференціальних хромель-алюмелевих термопар, один спай яких знаходиться безпосередньо на обмотках нагрівачів, що забезпечує малу інерційність роботи терморегуляторів. Точність регулювання температури складає  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ . Для визначення реального температурного профілю печі і встановлення робочого режиму перед початком вирощування проводиться протягуванням контрольної термопари вздовж осі печі.

Термічний профіль печі містить достатньо вузький температурний максимум, який розділяє основну ізотермічну зону та вихідну область зі значним температурним градієнтом, який у області кристалізації становив 20 – 25°C/см. Він необхідний для ефективного тепловідведення з огляду на низьку теплопровідність CdTe. Крім того, різкий градієнт температури на поверхні

розділу тверде тіло–пара сприяє радіальному типу росту і запобігає паразитному зародкоутворенню на поверхні ростучого кристалу та на стінках контейнера.

На початку вирощування ампула розміщується всередині печі таким чином, щоб верхній кінець її вільного об'єму співпадав із максимумом температурного розподілу  $T_{max}$ . Це дозволяє здійснити попередню очистку місця зародкоутворення і росту, забезпечуючи відгонку дрібних частинок шихти, які могли потрапити туди в процесі завантаження. Верхній кінчик ампули каплеподібної форми з'єднується з основним об'ємом капіляром довжиною 7–8 мм. Така конструкція дає змогу ще до початку росту кристалу видаляти у верхню частину ампули надлишкову компоненту, незначна кількість якої може бути присутньою у шихті через похибку при наважуванні чи через втрату однієї зі складових у процесі завантаження і відпайки. Витягування ампули призводить до виведення кінчика ампули у холодну зону на виході печі. Це знижує парціальний тиск надлишкової компоненти, підвищуючи степінь стехіометрії матеріалу і забезпечуючи максимально можливу інтенсивність масопереносу.

Процес зародкоутворення відбувається у каплеподібному відростку чи у капілярі ампули. У місці переходу в основний об'єм ростового контейнера, як правило, формується єдиний кристал. За наявності на початковому етапі декількох місць зародкоутворення розвиток кристалу відбувається лише з одного, а інші виклинюються до місця розширення ампули.

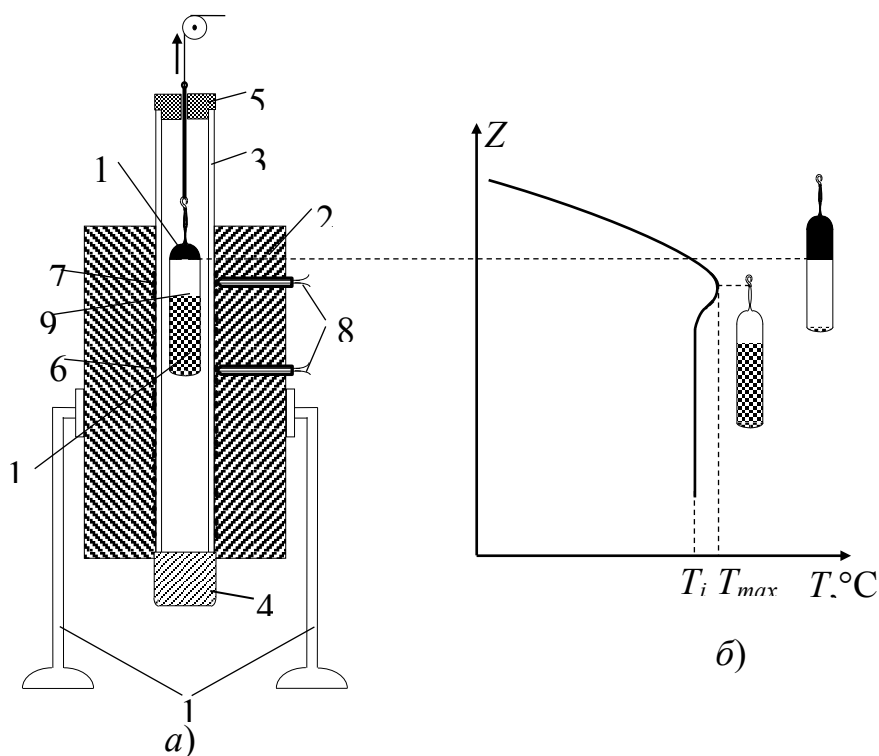


Рис. 2. Схематичне зображення (а) і температурний профіль (б) печі для вирощування кристалів CdTe: 1 – станина; 2 – корпус, заповнений термоізолятором (азбестовою ватою); 3 – циліндрична керамічна труба (внутрішній діаметр 20 мм); 4 – кварцова заглушка з термоізолятором; 5 – керамічний корок з отвором; 6 – основний нагрівач; 7 – зонний спіральний нагрівач; 8 – термопари типу хромель-алюмель у кварцових трубках; 9 – ростова ампула; 10 – шихта CdTe; 11 – монокристал CdTe

Шихта протягом усього процесу вирощування перебуває і сублімує при однаковій температурі  $T_i$ , що є важливим для підтримання сталих умов росту. Температура сублімації задається ізотермічною частиною печі у межах 950 – 960°C, максимальна температура  $T_{max}$  встановлювалася на 5–10°C вищою.

Осадження матеріалу і формування кристалу відбувається у вихідній зоні печі. З точки зору підтримання сталого складу необхідно, щоб кристал ріс за однакової температури. Для цього ампулу витягується зі швидкістю, не більшою ніж швидкість росту кристалу. Встановлено, що оптимальне значення при заданому температурному режимі для телуриду кадмію дорівнює 0.2 мм/год.

Після повного завершення процесу масопереносу кристал витягується з тією ж швидкістю ще протягом 3–4 діб. Температурний градієнт у відповідній частині печі становить 80–90°C/см, що забезпечує швидкість охолодження на даному етапі у 1.6–1.8°C/год. Після цього живлення вимикається, і температура печі з кристалом всередині знижується до кімнатної. Такий температурний режим післяростового охолодження запобігає виникненню значних термічних напружень всередині кристалу і не призводить до погіршення його структури.

Вирощені монокристали (рис. 3) виймаються з ростових ампул після їх розрізання, легко відділяючись від внутрішніх стінок.

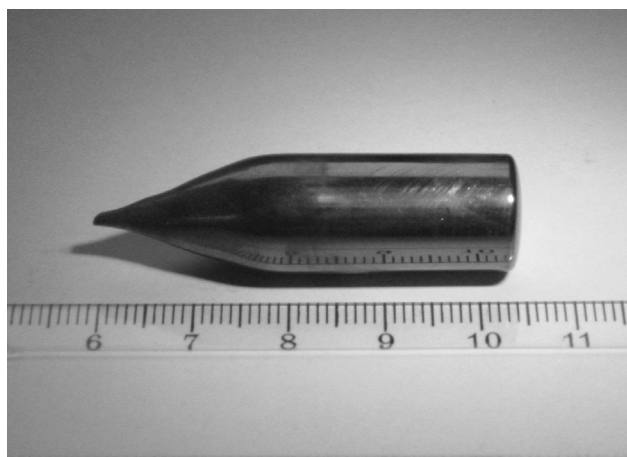


Рис. 3. Монокристал CdTe, вирощений методом фізичного транспорту через газову фазу

### **Послідовність виконання роботи**

1. Ознайомитися з технологією підготовки ампул для синтезу шихти напівпровідникового з'єднання і росту кристалів, наважки вихідних матеріалів і відпайки ампул.

2. Вивчити технологічний процес синтезу шихти напівпровідникового з'єднання. Нарисувати в зошиті схему конструкції печі для синтезу шихти із зазначенням її основних частин.

3. Вивчити технологічний процес вирощування монокристалів напівпровідників методом сублімації. Нарисувати в зошиті схему конструкції печі для вирощування із зазначенням її основних частин.

### **Питання для самоконтролю**

1. Що таке сублімація та конденсація (осадження)?

2. Які переваги та недоліки методів вирощування монокристалів з газової фази?

3. Опишіть технологію підготовки ампул для синтезу шихти напівпровідникового з'єднання і росту кристалів, наважки вихідних матеріалів і відпайки ампул.

4. Опишіть конструкцію печі для синтезу шихти напівпровідникового з'єднання.

5. Опишіть технологічний процес синтезу шихти напівпровідникового з'єднання. Для чого проводиться обертання ампули в процесі синтезу?

6. Опишіть конструкції печі для вирощування монокристалів напівпровідників методом сублімації.

7. Опишіть технологічний процес вирощування монокристалів напівпровідників методом сублімації. Пояснити вибір застосованого температурного розподілу і форми ампули.

### **Література**

1. Горелик С. С. Материаловедение полупроводников и металловедение / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. – М.: “Металлургия”, 1973. – 496 с. (с.363–447).

2. Основи матеріалознавства / М. Сиротюк, М. Чернець, М. Опеляк, А. Сиротюк.– Дрогобич: вид. Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, 2007. – 352 с. (с. 91–100).

## Лабораторна робота №9

**Тема роботи.** Вивчення обладнання та технології отримання металевих та напівпровідникових плівок методом імпульсного лазерного осадження.

**Мета роботи:** ознайомитися з технологічним процесом отримання металевих та напівпровідникових тонких плівок методом імпульсного лазерного осадження, вивчити конструкцію установки для напилення.

**Устаткування, інструменти, матеріали:** установка для напилення тонких плівок, вакууметр, зразки підложок, мішеней та напилених плівок, інструкція.

### Теоретичні відомості

*Лазерним осадженням (епітаксією)* називається процес отримання кристалічних шарів різноманітних матеріалів (металів, напівпровідників, кераміки) на підложках внаслідок імпульсного чи скануючого лазерного нагрівання. *Підложкою* називається пластинка з матеріалу, на якій проводиться нарощування шару того ж (*гомоепітаксія*) або іншого (*гетероепітаксія*) матеріалу.

У більшості випадків у лазерних випаровувачах нагрівання випаровуваної речовини, яка розміщена у вакуумі, здійснюється за допомогою зфокусованого випромінювання оптичного квантового генератора (ОКГ, лазера), що знаходиться поза вакуумною камерою. Нанесення плівок з допомогою лазера є можливим завдяки наступним властивостям його променя: точному фокусуванню випромінювання і дозуванню його енергії, високій щільності потоку енергії ( $10^8$ – $10^{10}$  Дж/см<sup>2</sup>). Найчастіше для напилення використовується імпульсний режим роботи лазера, при якому нагрівається лише тонкий (нанометровий) шар *мішені*, а нижні шари не зачіпаються. Якщо при цьому температура поверхні мішені перевищує температуру плавлення матеріалу мішені, то процес лазерної епітаксії проходить у рідкій фазі; якщо ж вона є нижчою – то у твердій.

Вибір лазера визначається, в основному, властивостями матеріалу, що напилюється. На теперішньому етапі для імпульсного лазерного напилення (ІЛН) застосовуються потужні газові лазери на CO<sub>2</sub> (з довжиною хвилі випромінювання  $\lambda = 10.6$  мкм), твердотільні рубінові ( $\lambda = 0.6943$  мкм) і неодимові ( $\lambda = 1.06$  мкм), а також ексимерні лазери.

Для забезпечення кращої відтворюваності властивостей плівок і здійснення контролю, управління та автоматизації технологічного процесу використовують метод частотного ІЛН, який полягає у поступовому нанесенні плівки у вакуумі невеликими порціями (меншими, ніж один моношар за імпульс), що слідує один за одним з певною частотою. Визначальним фізико-технологічним параметром лазерного методу отримання плівок, який визначає температуру і тривалість випаровування, склад і стан випарованої речовини, а через них – швидкість і механізм конденсації, структуру і властивості осадженого шару, є режим роботи ОКГ. Частота і потужність випромінювання також, в першу чергу, вибирають, виходячи з властивостей напилюваного матеріалу. Так, секундні імпульси дозволяють випарувати без дисоціації навіть складні органічні сполуки, мілісекундні імпульси дають парову фазу з різноманітним набором молекулярних

фрагментів-комплексів, в наносекундному режимі досягаються дуже високі температури – до десятків тисяч градусів, що призводить до повної дисоціації пари і її сильної іонізації. Імпульсні лазери використовують, як правило, у мілісекундних (густина потужності  $q = 10^6\text{--}10^7$  Вт/см<sup>2</sup>) та наносекундних ( $q \geq 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>) режимах. Для металів і сплавів хороші результати дає режим з частотою  $f = 50$  Гц, тривалістю імпульса  $\tau = 10$  нс та потужністю, що виділяється на поверхні мішені,  $q = 5 \cdot 10^8\text{--}5 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>. Для діелектриків і напівпровідників часто використовують такі параметри:  $f = 10$  кГц,  $\tau = 200$  нс і  $q = 10^7\text{--}10^8$  Вт/см<sup>2</sup>.

Коротко, механізм лазерного напилення є наступним. На поверхні мішені фокусується лазерне випромінювання у пучок малого діаметру (порядку 0.1 мм). У результаті локального нагріву проходить випаровування речовини і утворюється плазмовий факел. Цей процес отримав назву *лазерної абляції*, а утворений факел *називається абляційною лазерною плазмою*. У факелі міститься мала кількість речовини ( $10^{-7}\text{--}10^{-6}$  г), що і дає змогу отримувати дуже тонкі шари (часто мономолекулярні) за один імпульс. Він містить електрони, іони, нейтральні частинки, а також тверді і рідкі мікрочастинки мішені, що відриваються при вибухоподібному випаровуванні матеріалу. Вони осідають на підложці, викликаючи ріст плівок. Траєкторія подальшого руху частинок факелу і їх розподіл за енергіями суттєво залежать від інтенсивності, тривалості і частоти лазерних імпульсів, а також від тиску в робочій камері. Чим вищий вакуум, тим факел буде вужчим, доля заряджених частинок у ньому вища, а при утворенні плівки в цих умовах велика роль вторинного розпилення конденсату вторинними частинками.

Дуже суттєвим стає взаємодія пари з випромінюванням та пари з мішенню і при наносекундному напиленні. У перший момент пара екранує собою поверхню мішені, інтенсивно поглинаючи лазерне випромінювання. Згодом починається перевипромінювання поглинутої енергії. Вторинне випромінювання, взаємодія з мішенню, приводить до її випаровування. Через зміну механізму випаровування у цьому режимі більша частина енергії імпульсу ОКГ витрачається на розігрів пари, а суттєво менша – на її утворення, тому ефективність випаровування (відношення випаруваної за  $i$ -й імпульс маси до енергії лазерного  $i$ -го імпульсу  $\beta = m_i / E_i$ ) є приблизно на порядок меншою, ніж при мілісекундних імпульсах.

При випаровуванні речовини наносекундними імпульсами лазера має місце *ешелований* характер розльоту (а, отже, і конденсації на підложці): попереду рухаються швидкі електрони, потім іони з великим зарядом (з енергією до  $10^3$  еВ і вищою), згодом іони мінімальної зарядності (з енергією близько 1 еВ) і, нарешті, найповільніша частина факела – нейтральна. Ешелований характер розльоту призводить до неоднорідного в часі процесу конденсації. Він починається з “іонного шоку” – бомбардування поверхні підложки іонами високих енергій за їх високої густини. Наслідком “іонного шоку” можуть бути очистка поверхня підложки, її нагрівання, травлення з проявом наявних дефектів та утворенням нових і ерозія мішені. Це, у свою чергу, сильно впливає на механізм росту плівки і властивості конденсату, зокрема викликає підвищену *адгезію* (“прилипання” до підложок) плівок, отриманих з допомогою ОКГ. Після швидких іонів на підложку

налітає основна, більш повільна частина факела – малозарядні іони і нейтральні атоми.

Слід відмітити, що, не дивлячись на імпульсний характер випаровування, через дисперсію (розкид) швидкостей розльоту компонентів факела швидкість конденсації можна підтримувати практично постійною, якщо частота слідування імпульсів достатньо велика, так щоб  $f > 1/\tau_k$ , де  $\tau_k$  – час коденсації.

Тверді і рідкі мікрочастинки, які утворюються у результаті руйнування мішені поряд з паром чи плазмою, мають швидкість розльоту, близьку до швидкості парового згустку. Вони викликають появу мікродфектів у конденсованій плівці, – так званого “бризкового ефекту”. Для його зменшення застосовують різноманітні прийоми: застосування мішені зі спресованого порошку, повільне (від імпульсу до імпульсу) чи швидке (протягом одного імпульсу) сканування мішені лазерним променем.

Важливим структурним аспектом лазерної конденсації є можливість отримання суцільних надтонких конденсованих шарів, що пов’язано із високою швидкістю поступлення матеріалу на підложку і наступним “беззародковим механізмом росту”. При імпульсному лазерному осадженні суттєвого руху адсорбованих на поверхні атомів (адатомів) не відбувається – за час осадження моношару ( $10^{-5}$ – $10^{-7}$  с) атом не встигає переміститися на значну відстань перш ніж поряд з’явиться новий атом, другий, третій і т.д. Ріст плівки відбувається не шляхом приєднання адатомів до зародків (що є стійкими скупченнями атомів), а безпосередньо з парової фази.

До основних переваг метода лазерного осадження можна віднести наступні:

можливість отримання плівок найбільш тугоплавких матеріалів, оскільки висока густина потоку енергії лазерного випромінювання і його мала тривалість дозволяють досягти високих температур – до десятків тисяч градусів;

високу ступінь відповідності стехіометрії вирощених плівок складу матеріалу мішені, що особливо важливе при осадженні багатокомпонентних матеріалів;

гранично чисті умови вакуумного випаровування, коли джерело енергії знаходиться поза об’ємом вакууму, а мала ширина променя запобігає забрудненню плівки компонентами матеріалів камери і допоміжних пристроїв;

високу для тонкопліткових методів швидкість наплення ( $10^3$ – $10^5$  нм/с);

беззародковий механізм росту дозволяє добитися високої морфологічної однорідності шарів навіть при їх товщині, близькій до мономолекулярної, що дозволяє використовувати метод ІЛН для отримання надтонких плівок та надграток;

високу технологічність процесу.

Головними недоліками лазерного наплення є:

малий геометричний розмір зони однорідного наплення при абляції у вакуумі через малий розмір факела, що не дає змогу отримати якісні плівки великих розмірів;

можливість забруднення плівки твердими частинками і краплями розплаву матеріалу через “бризковий ефект”.

Схема установки для лазерного напилення зображена на рис. 1. Для напилення використовується твердотільний імпульсний ітрій-алюмінієво-гранатовий (YAG:Nd) лазер 1 з енергією випромінювання  $E \approx 1$  Дж і довжиною хвилі випромінювання  $\lambda = 1.06$  мкм. Тривалість імпульсу при напиленні становить  $\tau = 10$  нс, частота повторення імпульсу  $f \approx 1$  Гц. Оскільки ширина пучка лазера  $\approx 3$  мм, то у такому режимі потужність, що виділяється на поверхні мішені, становить  $q \approx 3.5 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>.

Промінь лазера 2 фокусується за допомогою кварцової лінзи 3 на закріплену у тримачі 4 мішень 5, що знаходяться у вакуумній камері 6, виготовленій з кварцової труби оптичної якості. Тримач може повертатися навколо своєї осі, що дозволяє орієнтувати мішень і спрямовувати факел на підложку. Утворений у результаті абляції факел 7 досягає підложки 8, на якій відбувається осадження матеріалу та формуються плівки. Підложка розміщена на металевому тримачі циліндричної форми 9, оснащеному резистором опору для підігріву підложки до оптимальної температури осадження.

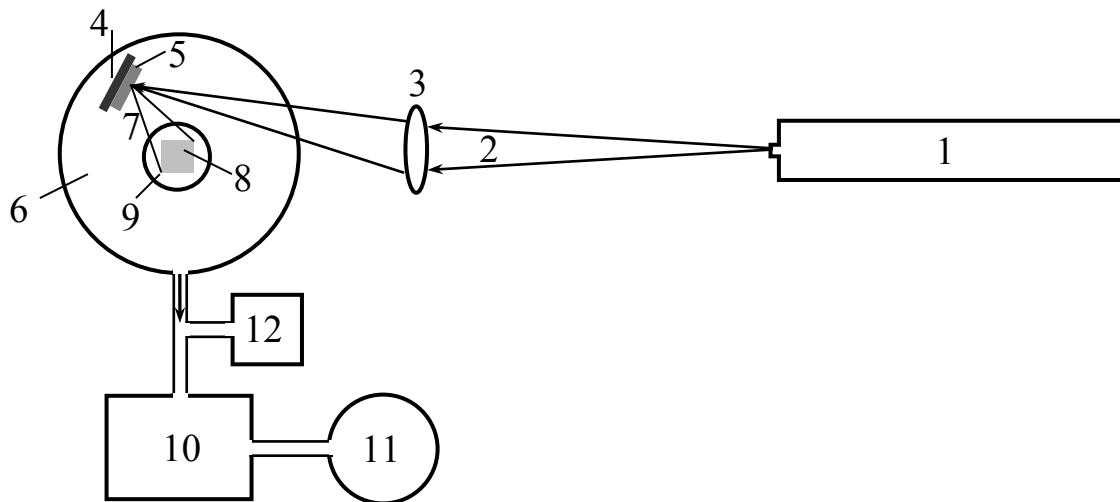


Рис. 1. Схема установки для лазерного осадження металевих і напівпровідникових плівок

Для відкачки вакуумної камери використовується система із форвакуумного (механічного) 10 та масляного 11 насосів. Вони дають змогу досягнути залишкового тиску у  $10^{-5}$  мм рт. ст., величина якого у камері контролюється за допомогою вакуумметра 13.

З допомогою описаної установки можна отримати металеві та напівпровідникові тонкі плівки. Можливе також одержання *гетероструктур* – структур з шарів різних матеріалів, що послідовно чергуються, якщо використовувати декілька мішеней з цих матеріалів і з допомогою мікрогвинта почергово фокусувати промінь лазера на них. Товщина отриманих шарів задається кількістю імпульсів лазера та їх тривалістю.

### Послідовність виконання роботи

1. Ознайомитися з теорією лазерного напилення.
2. Вивчити будову установки для лазерного осадження металевих і напівпровідникових плівок. Нарисувати в зошиті схему цієї установки із зазначенням її основних частин.



3. Ознайомитися з технологією імпульсного лазерного напилення, спостерігаючи за процесом осадження плівок, здійснюваним викладачем.

### **Питання для самоконтролю**

1. Що таке лазерна епітаксія? Які бувають її види?
2. Опишіть суть методу імпульсного лазерного напилення? Які режими при цьому використовуються?
3. Опишіть механізм лазерної абляції.
4. Опишіть механізм осадження плівок при лазерному напиленні. Якими параметрами він визначається?
5. Опишіть конструкцію установки для лазерного осадження металевих і напівпровідникових плівок.
6. Опишіть технологічний процес імпульсного лазерного напилення тонких плівок з допомогою установки для лазерного осадження металевих і напівпровідникових плівок.

### **Література**

1. Горелик С. С. Материаловедение полупроводников и металловедение / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. – М.: “Металлургия”, 1973. – 496 с. (с. 363–447).

## Лабораторна робота №10

**Тема роботи.** Дослідження протяжних та об'ємних дефектів структури напівпровідникових кристалів методом хімічного селективного травлення.

**Мета роботи:** ознайомитися з мікроструктурою напівпровідникових матеріалів; дослідити протяжні, двомірні і об'ємні дефекти структури напівпровідників, використовуючи мето хімічного селективного травлення.

**Устаткування, інструменти, матеріали:** зразки напівпровідникових матеріалів (монокристалічні зразки кремнію і телуриду кадмію), хімічні селективні травники, витяжна шафа, мікроскоп типу МИМ-7, інструкція.

### Теоретичні відомості

*Напівпровідники* – це речовини, питомий опір яких за кімнатної температури ( $\rho = 10^{-4} - 10^{10}$  Ом·см) є проміжним між опором провідників і діелектриків. Він дуже залежить від структури речовини, виду і кількості домішок та від зовнішніх умов: температури, тиску, освітлення, опромінення частинками, електричного і магнітного полів.

Напівпровідники є основою сучасної електронної промисловості. Особливості їх електрофізичних властивостей обумовили широке застосування напівпровідників для створення різноманітних пристроїв. Вони використовуються для випрямлення струму (діоди), підсилення та генерації коливань (транзистори), перетворення теплової енергії і енергії випромінювання в електричну (термоелементи і фотоелементи), у якості джерел світла (світлодіоди). Напівпровідникові прилади застосовуються також в якості датчиків для вимірювання температури (термістори), реєстрації світлового і високоенергетичного випромінювання (фоторезистори і дозиметри) та ін. Процесори комп'ютерів та інших електронних приладів також є напівпровідниковими приладами.

Напівпровідниковими властивостями володіє велика кількість речовин. Найважливішими неорганічними напівпровідниками є: елементарні напівпровідники (алмаз  $C$ , кремній  $Si$ , германій  $Ge$ , сіре олово  $\alpha-Sn$ ); бінарні напівпровідники класу  $A^{IV}B^{IV}$  (карбід кремнію  $SiC$ ); класу  $A^{III}B^{V}$  (антимоніди алюмінію, галію та індію  $AlSb$ ,  $GaSb$ ,  $InSb$ ; арсеніди галію та індію  $GaAs$ ,  $InAs$ ; фосфіди галію та індію  $GaP$ ,  $InP$ ); класу  $A^{II}B^{VI}$  (телуриди кадмію, ртуті і цинку та їх тверді потрійні розчини  $CdTe$ ,  $ZnTe$ ,  $HgTe$ ,  $CdZnTe$ ,  $CdHgTe$ ; сульфід кадмію і цинку  $CdS$ ,  $ZnS$ ; окис цинку  $ZnO$ ); класу  $A^{IV}B^{VI}$  (сульфід і телурид свинцю  $PbTe$ ,  $PbS$ ), класу  $A^{V}B^{VI}$  (телуриди свинцю і сурми  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ).

Найважливішим напівпровідником є кремній. Завдяки його дешевизні і добре відпрацьованій технології отримання та обробки, обсяги виробництва кремнію незмірно більші, ніж усіх інших напівпровідникових матеріалів разом узятих. На основі пластин, вирізаних з кремнієвих монокристалічних зливків, виготовляють, зокрема, чіпи мікропроцесорів. Найважливішими областями застосування монокристалічного телуриду кадмію є виготовлення з нього датчиків рентгенівського та радіоактивного випромінювання, фільтрів та модуляторів для

інфрачервоної частини спектру. Обидва ці напівпровідники кристалізуються в кубічній структурі.

Реальні напівпровідникові кристали завжди містять структурні дефектів, які за геометричними ознаками поділяються на точкові, лінійні, двовимірні та об'ємні. Велика кількість дефектів структури (особливо неточкового типу) зменшує процент корисного виходу і погіршує експлуатаційні характеристики виготовлених на їх основі пристроїв. Одним з основних завдань напівпровідникового матеріалознавства залишається отримання якомога більш досконалих кристалів.

*Точкові дефекти* характеризуються малими (субатомними) розмірами в усіх трьох вимірах. До таких дефектів належать: вакансії (рис.1а), міжвузлові атоми (рис.1б), атоми домішок заміщення чи впровадження (рис.1в), а також їх комплекси (асоціати).

*Вакансія* – це вільний вузол кристалічної решітки, який в ідеальному кристалі зайнятий атомом (іоном). *Міжвузловим* називається атом (іон), розміщений у міжвузловій пустоті (порі). Вакансії, утворені в результаті виходу атома з вузла на внутрішню чи зовнішню поверхню кристалу називаються *дефектами по Шотткі*. Дефект, який складається з вакансії і міжвузлового атома та виник через перехід атома з вузла у міжвузля, називається *дефектом по Френкелю*. Якщо в кристалічних решітках сполук атоми різних сортів займають місця один одного, то такі дефекти називаються антиструктурними (*дефектами по Ландау*).

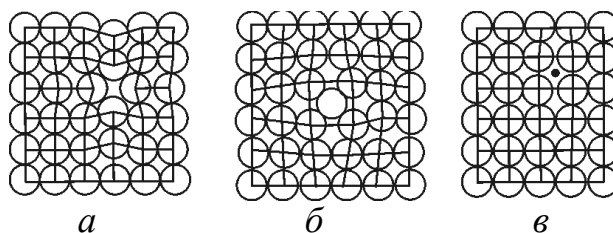


Рис. 1. Точкові дефекти у кристалічній решітці: *a* – вакансія; *б* – міжвузловий атом; *в* – домішковий атом проникнення

Основними джерелами утворення точкових дефектів у напівпровідникових кристалах є: теплові коливання атомів решітки (термічні флуктуації), пластичні деформації, високоенергетичне випромінювання, відхилення від стехіометричного складу (для випадку сполук).

*Лінійні дефекти* характеризуються малими розмірами у двох вимірах і значним (на багато періодів кристалічної решітки) – у третьому. Такі дефекти називають *дислокаціями*. Вони порушують правильне чергування атомних площин у кристалах, а, отже, і дальній порядок. Розрізняють крайові і гвинтові дислокації.

Виникнення *крайової дислокації* можна уявити як результат введення в частину об'єму кристала зайвої кристалічної площини, яка називається екстраплощиною. Найбільш простий спосіб утворення крайової дислокації – зсув. Якщо верхню частину кристала зсунути відносно нижньої (рис. 2а) на одну міжатомну відстань, зафіксувавши положення, коли зсув охопить не всю площину ковзання, а тільки частину *ABCD*, то межа *AB* між ділянкою, де ковзання уже пройшло, і ділянкою у площині ковзання, і буде дислокацією.

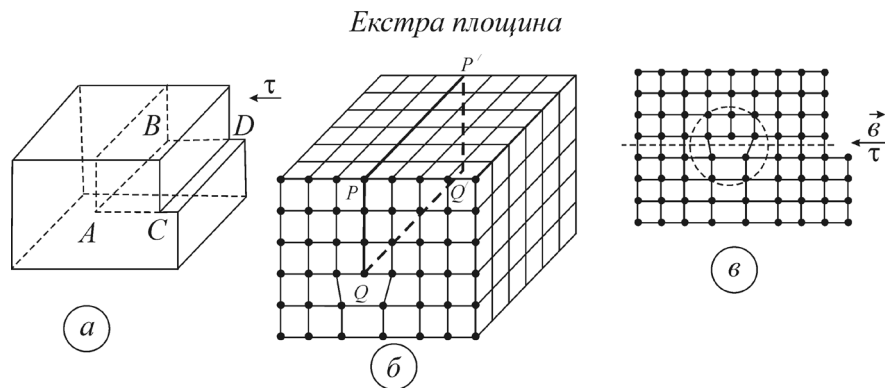


Рис. 2. Схема крайових дислокацій ( $\tau$  – вектор зсуву): *a* – зсув, який створив крайову дислокацію; *б* – просторова схема крайової дислокації; *в* – схема розміщення атомів поблизу дислокації

Лінія, яка проходить вздовж краю екстраплощини *AB* називається лінією крайової дислокації. Вона тягнеться вздовж площини ковзання перпендикулярно до вектора зсуву  $\tau$ . Область поблизу цієї лінії, де зосереджені значні локальні деформації, називається ядром дислокації. Якщо екстраплощина розміщена у верхній частині кристала, то дислокацію називають позитивною і позначають  $\perp$  (рис.2*в*), а якщо у нижній – то негативною і позначають  $\nabla$ . Проте різниця між позитивною і негативною дислокаціями умовна.

Утворення *гвинтової дислокації* можна уявити як результат розрізання кристалу вздовж деякої площини і зсуву півплощин одна відносно одної (рис. 3). На відміну від крайової дислокації, гвинтова паралельна до вектора зсуву.

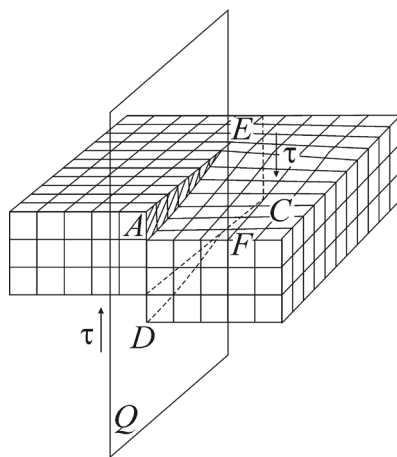


Рис. 3. Просторова модель утворення гвинтової дислокації *EF* у результаті неповного зсуву в площині *Q*

Для визначення виду дислокації використовують метод Бюргерса. Для цього малюють контур, складений з основних векторів трансляції решітки так, що він замикається в ідеальному кристалі (рис. 4*а*). При обході навколо лінії дислокації цей контур буде розімкненим (рис. 4*б*). Вектор, що є різницею периметрів навколо даного атома у площині ідеального кристала і навколо центра дислокації у реальному кристалі та показує величину і напрям зсуву у процесі ковзання, називається вектором Бюргерса.

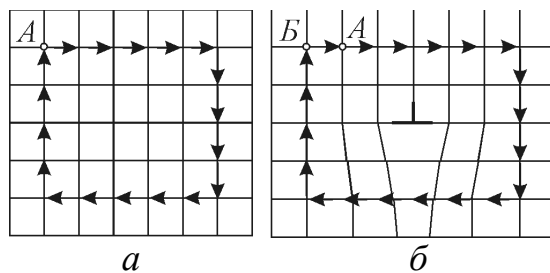


Рис. 4. Схема визначення вектора Бюргерса  $BA$  для крайової дислокації:  $a$  – площина ідеального кристала;  $b$  – площина реального кристалу

Для крайової дислокації вектор Бюргерса перпендикулярний до її лінії, а для гвинтової – паралельний. У більшості випадків вони утворюють кут, оскільки, зазвичай, реальні дислокації не є ні чисто крайовими, ні чисто гвинтовими. Зрозуміло, що вектор Бюргерса є кратним до параметру кристалічної решітки.

Енергія дислокації перебуває в межах 3–10 еВ на міжатомну відстань, що є великим значенням. Тому кількість дислокацій у кристалах слабо залежить від температури, вони є атермічними дефектами. Основними джерелами утворення дислокацій у напівпровідникових кристалах є пластична деформація і процеси, які відбуваються при їх рості (наприклад, під час кристалізації). Пластична деформація виникає під час обробки тиском і, як наслідок, напружень у кристалах: термічних, механічних, концентраційних. Рости дислокації виникають шляхом наслідування із підкладок (на яких вирощують кристали), біля виділень іншої фази, внаслідок захоплення вакансійних дисків, через різницю градієнтів домішок і т. ін.

Дислокації у кристалах можуть рухатися шляхом переповзання чи ковзання. Переповзання – це рух дислокації з крайовою компонентою, який відбувається при просуванні екстраплощини вглиб кристалу чи висуванні назовні. Воно спричинене переходом атомів з кристалу на границю екстраплощини чи їх видаленням звідти і, як правило, здійснюється перпендикулярно до площини ковзання. Ковзання ж не пов'язане з дифузією, а викликане невеликими переміщеннями атомів ядра дислокацій. Воно є основним способом переміщення дислокацій, оскільки потребує менших затрат енергії.

Дислокаційні лінії не обриваються всередині кристала, вони виходять на його поверхню, закінчуються на інших дислокаціях або утворюють замкнуті петлі. Дислокації можуть розмножуватись. Крім того, вони взаємодіють між собою або з іншими дефектами, що призводить до збільшення опору їх переміщенню. Тому, починаючи з певної концентрації вони вже не послаблюють матеріал, а, навпаки, підвищують його міцність.

Важливою характеристикою дислокаційної структури є густина дислокацій  $\rho$ . Під густиною дислокацій розуміють сумарну довжину дислокацій  $\Sigma l$ , см, яка припадає на одиницю об'єму  $V$  кристала, см<sup>3</sup>. Таким чином, розмірність густини дислокацій, см<sup>-2</sup>:

$$\rho = \frac{\Sigma l}{V}.$$

Густину дислокацій експериментально визначають шляхом підрахунку числа дислокацій, які вийшли на одиницю площі поверхні зразка.

Під *двовимірними дефектами* розуміють такі порушення в ідеальному розміщенні атомів, які володіють великою протяжністю у двох вимірах і

протяжністю в декілька міжатомних відстаней у третьому. До них відносяться границі зерен (великокутові і малокутові), двійники та дефекти упаковки.

Полікристалічне тіло складається із великої кількості зерен, при цьому у сусідніх зернах кристалічні решітки орієнтовані по-різному. Границі між цими зернами називаються *великокутовими* (рис. 5а), оскільки кристалографічні напрямки у сусідніх зернах утворюють кути, які досягають десятків градусів. Границі між окремими зернами є перехідною зоною завширшки у 3–4 міжатомних відстаней, у якій решітка одного кристала (зерна), який має певну кристалографічну орієнтацію, переходить у решітку іншого кристала, який має інше кристалографічну орієнтацію. Тому на границі зерна у перехідній зоні атоми розміщені інакше, ніж у об'ємі зерна.

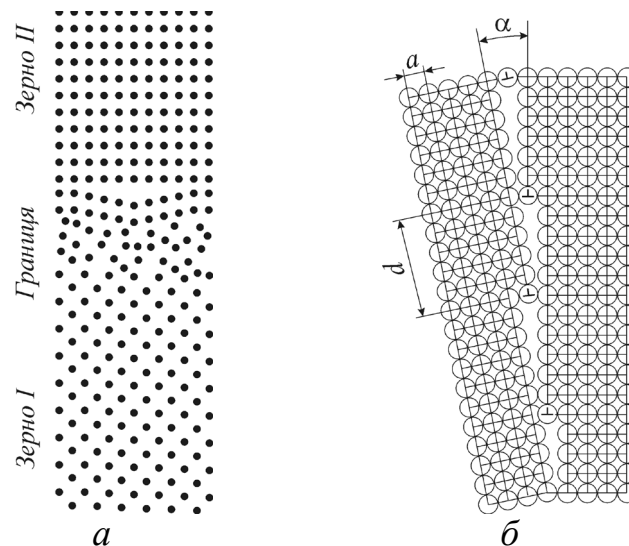


Рис. 5. Схема будови границь між зернами: а – великокутових; б – малокутових

Кожне зерно кристалу може складатися із окремих субзерен (блоків), які утворюють субструктуру. Ідентичні атомні площини в суміжних блоках паралельні і повернуті на деякий кут навколо осі, яка перпендикулярна до цих площин і лежить в площині, що розділяє субзерна. Границі між ними складаються із паралельних крайових дислокацій, розміщених одна над одною. Кут взаємної розорієнтації між зернами невеликий (не більший від 2–5°), тому такі границі називаються *малокутовими* (рис. 5б).

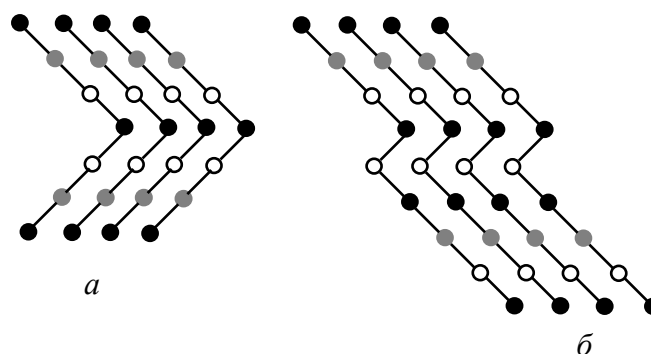


Рис. 6. Схема розміщення щільноупакованих атомних площин в гранецентрованій кубічній решітці: а – при двійникуванні; б – при наявності дефекту упаковки

При *двійникуванні* кристал ділиться площиною двійникування на дві частини, які є дзеркальним відображенням одна одної (рис. 6а). Двійникування можна уявити собі як результат повороту решітки навколо певного напрямку. Для різних кристалічних решіток характерні переважаючі площини і напрямки двійникування. У випадку *дефекту упаковки* порушується черговість розташування атомних площин у кристалі (рис. 6б), тобто цей дефект являє собою декілька атомних шарів решітки одного типу у решітці іншого типу.

Основними об'ємними дефектами структури є виділення іншої фази та пустоти всередині кристалу. У кристалах напівпровідникових сполук *виділення* найчастіше збагачені однією з компонентів або повністю складаються з неї. Основною причиною утворення цих виділень є відхилення від стехіометричного складу (коли одна з компонент є в надлишку). Формувати виділення можуть також атоми легуючих (спеціально введених) чи неконтрольованих домішок. Виділення поділяють на включення та преципітати. Для утворення включень необхідна присутність на фронті кристалізації рідкої фази (навіть при вирощуванні кристалів з парової фази), і вони є більшими за розмірами. Розміри преципітатів зазвичай не перевищують 1 мікрметра. Причиною їх утворення є кластеризація атомів внаслідок зниження розчинності домішок зі зменшенням температури у процесі охолодження кристалу, чи значна ретроградна розчинність основної компоненти.

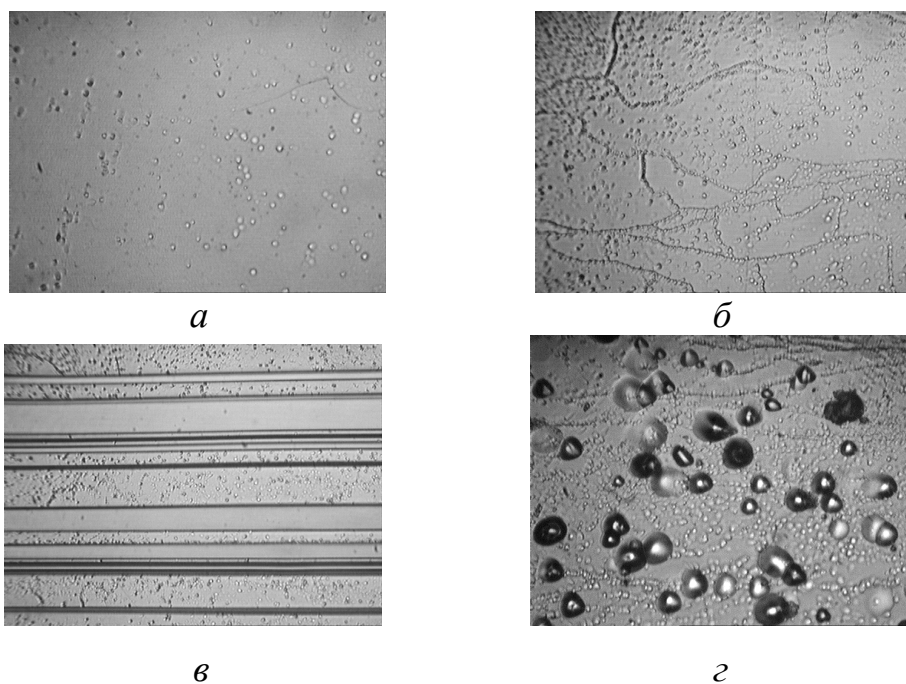


Рис. 7. Дефекти у кристалах телуриду кадмію: а) дислокації; б) дислокації і малокутові границі зерен; в) дислокації і двійники; г) дислокації і виділення іншої фази

Для виявлення структурних дефектів неточкового типу у напівпровідникових кристалах використовують велику кількість дослідних методів: інфрачервоної просвітлючої спектроскопії, рентгенівської топографії, катодолюмінісценції та ряд інших. Проте найпростішим і найдешевшим можна вважати метод хімічного селективного (вибіркового) травлення. Його суть полягає у тому, що поверхні спеціально підготовлених зразків піддаються дії хімічних реактивів (травників).

Швидкість хімічної реакції (швидкість травлення) в області дефектів буде іншою, ніж у бездефектній області, оскільки вона залежить від складу матеріалу, кристалографічної орієнтації і наявності напружень. У результаті цього на поверхні зразків проявлятимуться так звані фігури травлення. Зокрема, у місцях виходу на поверхню зразка дислокацій утворюватимуться ямки травлення, форма яких залежить від кристалографічної орієнтації поверхні та складу травника.

Для дослідження дефектів структури у кремнії та телуриді кадмію використовуються зразки з орієнтацією поверхні [111]. Вирізані з допомогою дискової чи струнної пили з кристалічного зливку зразки спочатку піддаються механічному шліфуванню водяною суспензією абразивного порошку М-5 чи М-7. Заключним етапом обробки поверхонь шліфів є хіміко-механічне полірування, необхідне для усунення пошкодженого в результаті різання та механічного шліфування поверхневого шару. Для цього використовується поліруючий травник, а полірування проводиться на змоченій травником батистовій поверхні. Для кремнію використовувався травник складу  $HNO_3:HF = 4:1$ , а для телуриду кадмію 5% розчин бром у етиленгліколі та диметилформаміді. Після полірування проводиться багаторазове промивання зразків у бідистильованій воді та чотирхлористому вуглеці марки ОСЧ. Різні види дефектів, виявлені за допомогою оптичного мікроскопа на травлених поверхнях монокристалів телуриду кадмію, зображено на рис. 7.

У якості селективного (вибіркового) для кремнію використовується травник складу  $HF:CrO_3 = 1:1$  в дистильованій воді у співвідношенні 1:4. Для телуриду кадмію – складом  $HF:CrO_3 = 1:2$  в дистильованій воді у співвідношенні 2:3. Травлення проводиться при кімнатній температурі, його тривалість складає для кремнію 15–20 хвилин, а для телуриду кадмію 15–20 секунд. Після травлення зразки багаторазово промиваються у бідистильованій воді та просушуються фільтрувальним папером.

### Послідовність виконання роботи

1. Протравити зразки напівпровідникових кристалів у селективному травнику. Процес травлення проводити у витяжній шафі з ввімкнутою вентиляцією.

2. Після травлення декілька разів промити зразки у бідистильованій воді і просушити за допомогою фільтрувального паперу.

3. Помістити зразки кремнію на предметний столик під окуляр металографічного мікроскопу, відрегулювати освітлення з допомогою трансформатора, діафрагм і світлофільтрів та підібрати необхідне збільшення.

4. Розглянути мікроструктуру зразка у різних місцях, виявити дефекти структури (дислокації, двійники, включення) та нарисувати їх картину.

5. Обчислити густину дислокацій для одного поля зору за допомогою виразу  $N_d = \frac{N}{S}$ , де  $N$  – кількість дислокацій у полі зору,  $S = \frac{\pi d^2}{4}$ ,  $cm^2$  – площа поля зору,  $d$  – його діаметр.

6. Повторити пункти 3–5 для зразків телуриду кадмію.

### Питання для самоконтролю

1. Що таке напівпровідники? Які основні класи неорганічних напівпровідників?



2. Які є види точкових дефектів структури напівпровідникових кристалів.
3. Розповіді про дислокації, їх види, механізми утворення, властивості і характеристики.
4. Які є види і яка структура двовимірних та об'ємних дефектів структури напівпровідників.
5. У чому суть методу хімічного селективного травлення? Застосування цього методу для виявлення неточкових дефектів структури у кристалах кремнію і телуриду кадмію.

### **Література**

1. Алаи С. И. Технология конструкционных материалов / С. И. Алаи, П. М. Григорьев, А. Н. Ростовцев. – М.: „Просвещение”, 1986. – 324 с. (с.176–182).
2. Основи матеріалознавства / М. Сиротюк, М. Чернець, М. Опеляк, А. Сиротюк.– Дрогобич: вид. Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, 2007. – 352 с. (с.91–100).
3. Горелик С. С. Материаловедение полупроводников и металловедение / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. – М.: “Металлургия”, 1973. – 496 с. (с.363–447).

## Лабораторна робота №11

**Тема роботи.** Вивчення обладнання та технології отримання конструкційної та функціональної кераміки.

**Мета роботи:** ознайомитися з технологічним процесом отримання технічної кераміки оксидним методом, вивчити конструкцію обладнання для отримання порошків, формування напівфабрикатів та спікання виробів.

**Устаткування, інструменти, матеріали:** зразки вихідних матеріалів (порошки оксидів і солей металів) та готових виробів, ваги аналітичні лабораторні типу ВЛР-200, планетарні кульові млини типу САНД-1, гідравлічний прес типу ПГ-10, муфельні печі типу СНОЛ-1, камерна піч ВТП-02/17, інструкція.

### Теоретичні відомості

*Кераміка* – це неорганічний матеріал, який отримується з відформованих мінеральних мас у процесі високотемпературного відпалу.

За призначенням кераміка поділяється на традиційну і технічну. *Традиційна кераміка* виготовляються на основі глинистих матеріалів. Глиниста сировина (глини й каоліни) – продукт вивітрювання вивержених польвошпатних гірських порід, що містить домішки інших гірських порід. Вона у суміші з водою дає пластичну, здатну до формування масу, яка після відпалу набуває значної механічної міцності. У свою чергу, традиційна кераміка поділяється на *будівельну* (цегла, облицювальна плитка та камені, черепиця, труби і т. ін.) та *побутову* (фаянс і порцеляна).

*Технічна кераміка* містить мінімальну кількість або не містить глини взагалі. Основними її компонентами є окисли і безкисневі сполуки металів. Вона поділяється на конструкційну та функціональну. До *функціональної* належать електромагніточутливі, поверхнево активні, чутливі до температури і тиску, фоточутливі, термочутливі та інші керамічні матеріали, які використовуються для виготовлення різноманітних датчиків у електротехнічній та електронній промисловості. До *конструкційної* належать матеріали, придатні до експлуатації в екстремальних умовах, що являють собою інколи дію одночасно високих температур, механічних навантажень, корозійного і абразивного середовища (наприклад, вогнетриви).

За структурою і виглядом черепка кераміка поділяється на тонку і грубу. До *тонкої* відносять кераміку, яка має однорідну, тонкозернисту структуру з рівномірно зафарбованим матеріалом (технічна кераміка, порцеляна, фаянс). *Груба* кераміка – це вироби, що мають структуру чіткої зернистої будови, інколи з неоднорідною структурою (стінові матеріали, вогнетриви).

Залежно від щільності, зумовленої хімічним і гранулометричним складом вихідних сировинних матеріалів і ступенем випалу, керамічні вироби і матеріали поділяються на *пористі* (водопоглинання понад 5%) і *щільні*.

У кераміці може бути присутньою кристалічна, скловидна і газова фази. *Кристалічна фаза* являє собою певні хімічні з'єднання чи тверді розчини. Ця фаза складає основу кераміки і визначає її основні властивості. *Скловидна фаза* знаходиться у кераміці у вигляді аморфних прошарків, які зв'язують кристалічну

фазу. Зазвичай кераміка містить від 1 до 40% склофазу, яка знижує механічну міцність, теплові та інші показники. Проте склоутворюючі компоненти полегшують технологію виготовлення виробів. *Газова фаза* являє собою гази, що знаходяться в порах кераміки. Наявність навіть закритих пор понижує механічну міцність матеріалу.

У якості технічної в основному використовують кераміку на основі чистих окисів. Процес виготовлення оксидної кераміки складається з трьох основних етапів: отримання порошків, формування напівфабрикатів з виготовленням мас, спікання виробів.

Керамічні порошки отримують методами: змішування оксидів (оксидний); термічного розкладу суміші солей (сольовий); спільного осадження карбонатів, оксалатів чи гідроокислів металів (співосадження); спалюванням розпиленних розчинів у високотемпературному потоці; електролітичним; бездифузійним; кріохімічним; плазмовим і т.д. Найбільш поширені перші три.

У якості вихідних компонентів при *оксидному методі* використовують оксиди різних кваліфікацій – ч (чистий), чда (чистий для аналізу), хч (хімічно чистий), осч (особливо чистий). Як приклад, у технологічному процесі отримання функціональної кераміки  $MgAl_2O_4$  вихідними матеріалами є порошки оксидів  $MgO$  та  $Al_2O_3$ . Окисли марганцю, барію, натрію і літію за звичайних умов нестійкі, тому застосовуються їх солі: карбонати, рідше гідрати і нітриди. За наступної термообробки у шихті вони розкладаються з утворенням оксидів, напр.:  $MnCO_3 \rightarrow MnO + CO_2$ .

Оксидний метод є домінуючим при виробництві кераміки, його перевагами є: простота технологічного процесу, достатня точність збереження заданого складу складних композицій, відсутність відходів і шкідливих домішок, невисока вартість сировини. До недоліків слід віднести: нестабільну і деколи невисоку реакційну здатність (хімічну активність), високу імовірність забруднення у процесі перемішування і помелу.

Вихідні компоненти аналізують на вміст основної речовини, домішок і фазового складу, за результатами чого розраховується шихта, тобто визначається маса кожного з вихідних компонентів і проводиться їх зважування. Визначення масової долі основного компоненту, необхідне для коректного встановлення наважки кожного сировинного матеріалу під час приготування вихідної суміші, проводиться згідно з методиками відповідних ГОСТів на матеріали. *Розрахунок хімічного складу та зважування* є одним з найвідповідальніших у запропонованому технологічному процесі, оскільки він визначає точність і відтворюваність складу і, відповідно, властивостей самої кераміки. Даний етап включає дві операції: підбір необхідного співвідношення та зважування вихідних компонентів для отримання кераміки необхідного хімічного складу. Перша операція проводиться, виходячи з хімічної формули керамічного матеріалу, який необхідно отримати, з використанням даних хімічного аналізу вихідних сировинних матеріалів на вміст основного металу. Необхідні кількості вихідних компонентів, отримані з розрахункових даних, зважують на лабораторних вагах типу ВЛР-200 з точністю до  $\pm 0.02$  г.

Змішування реагентів полягає у руйнуванні конгломератів частинок порошків і досягненні максимальної гомогенності (ступеня однорідності) шихти вихідних компонентів, що визначається найбільшою поверхнею контактів між складовими. Від цього залежать дифузійні процеси при наступних відпалах, а отже, структура і властивості кераміки. Наприклад, у процесі отримання функціональної кераміки  $MgAl_2O_4$  застосовується механічний метод мокрого змішування вихідних компонентів в середовищі дистильованої води, спирту або ацетону в кульових планетарних млинах типу САНД-1 (рис. 1а). Його використання забезпечує належне суміщення процесів змішування і подрібнення.

Подрібнення (помел) – один з методів збільшення активності порошків, ступеня гомогенності хімічного складу і накопичення вільної поверхневої енергії, яка за подальшого спікання матеріалу виступає як одна з рушійних сил процесу. Застосування мокрого змішування (у вигляді суспензії) та подрібнення, порівняно з сухим, має ряд переваг – воно є більш ефективним, забезпечує вужчий інтервал розподілу зерен компонентів за розмірами та менший середній розмір зерен. Рідина здійснює розклинюючу дію в дефектах матеріалу і запобігає злипанню тріщин. Час змішування і подрібнення вихідної сировини визначається ступенем гомогенізації, дисперсністю суміші та вмістом технологічних домішок, які, в свою чергу, залежать від режиму роботи кульового млина.

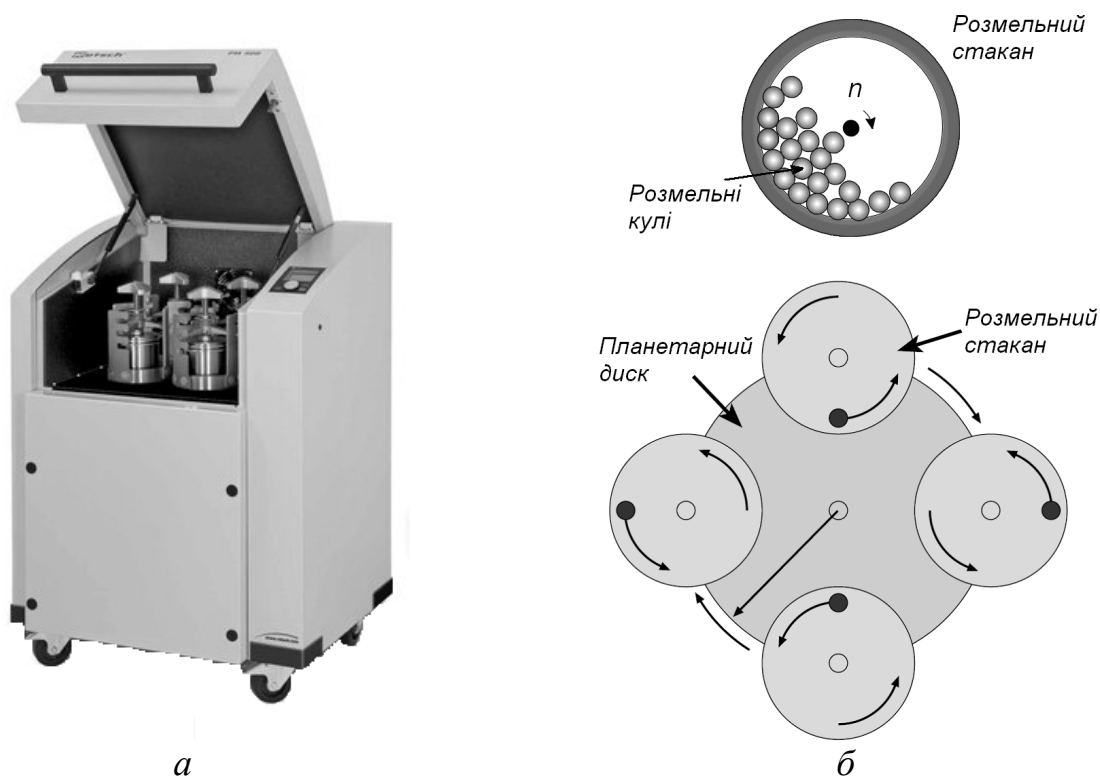


Рис. 1. Зовнішній вигляд (а) та принцип роботи (б) кульового планетарного млина типу САНД-1

У кульовому млині розмел матеріалу проводиться кулями у барабані, який обертається навколо своєї осі з деякою частотою  $n$ , зазвичай 60–140 об/хв (рис. 1б). У планетарному кульовому млині розмельний стакан розміщений не у центрі планетарного диску кульового млина. Напрямок обертання планетарного диску протилежний до напрямку розмельного стакану (рис. 1б) із співвідношенням

величини швидкостей 1:2, 1:2.5 чи 1:3. Розмельні кулі у стакані піддаються дії сил Коріоліуса. Різниця швидкостей між кулями і розмельним стаканом призводить до взаємодії сил тертя та удару, які вивільняють велику кінетичну енергію. Взаємодія цих сил підвищує ступінь подрібнення у планетарному кульовому млині порівняно зі звичайним барабанним кульовим млином.

Перевагами кульового млина є простота конструкції і використання, гарне змішування матеріалів (коефіцієнт неоднорідності 3–5%). Недоліками є довготривалість процесу, невисокий об'ємний коефіцієнт завантаження (40–45%), значний намел апаратного матеріалу (з куль і стінок). У розглядуваному випадку матеріалом барабанів та кульок є яшма – твердий природний камінь, намел з якого є мінімальним.

*Висушування* отриманої суспензії проводиться у випарювальних чашках з метою видалення з шихти рідини, яка використовувалася в якості середовища для змішування вихідних компонентів. Температура висушування становить 80–120°C залежно від роду рідини.

Для пресування порошок повинен володіти пластичністю, під якою розуміють властивість матеріалу набувати під дією зовнішнього зусилля потрібну форму і зберігати її після припинення дії. Порошкові суміші оксидів є непластичними, а тому для виготовлення пресс-порошків вимагають додавання зв'язуючих, *пластифікуючих* і *змащувальних* речовин для виготовлення зміцнених заготовок. Технологічні домішки повинні: бути органічними, що виключає забруднення матеріалу; адсорбуватися і надавати пластичності масі, мати хорошу змочуваність; надавати зформованим виробам достатньої механічної міцності до спікання; розкладатися і бути леткими за температур 200–600°C; бути хімічно нейтральними до порошоків і матеріалів прес-форм (не прилипати); не утворювати золи і неорганічних домішок; досягати ефекту за мінімальних кількостей.

Після перемішування порошку з технологічними добавками його *гранулюють*, тобто надають речовині (суспензії) форми зерен приблизно однакового розміру. Для цього застосовують ефіри целюлози, декстрин, штучні воски, поліетиленгліколі, смоли, акрилати, пшеничну муку, гас. Найбільше поширення отримав полівініловий спирт  $[-CH_2CH(OH)-]_n$ . Традиційними методами гранулювання є *методи просіювання і протирки* через сита. У першому випадку просіюється пластифікована маса порошку, у другому – протираються відпресовані брикети.

Наприклад, у процесі отримання оксишпінельної магній-алюмінієвої кераміки, порошок спочатку просіюється через грубе капронове сито, після цього вводиться пластифікатор (5 % розчин полівінілового спирту в дистильованій воді) у співвідношенні 100 г порошку : 70 мл пластифікатора. Отримана суміш просушується за температурі  $120 \pm 5^\circ\text{C}$  протягом 2 год. Після цього порошок знову просіюється по чергово через грубе та дрібне капронове сито (середній розмір комірки сита ~76 мкм).

*Формування* полягає у наданні заготовці із порошку форми, розмірів, густини і механічної міцності, необхідних для наступного виготовлення виробів. На процес формування впливає багато факторів: спосіб, питомий тиск, концентрація зв'язок, розмір, стан поверхні і форма зерен порошоків, наявність змазок, стан

стінок форм і т. д. Існують різні способи формування виробів і напівфабрикатів з порошків. Домінуючим є пресування.

Процес пресування складається з чотирьох послідовних операцій: розрахунку і дозування прес-порошку, засипки порошку у форму (матрицю), пресування заготовки при заданому питомому тиску і випресовування. Питомий тиск пресування, як правило, вибирають експериментально. Він повинно бути на 20% меншим, ніж тиск утворення тріщин на заготовках. Тиск випресовування на 20–35% менший, ніж тиск пресування. При випресовуванні у результаті пружного наслідкування розміри виробу збільшуються на 0.5–1%.

Головна вимога до пресування – забезпечення заданих розмірів готових деталей із врахуванням усадки при відпалі. У кожному конкретному випадку експериментально підбирають прес-форми з відповідним коефіцієнтом усадки. Часто використовують змазки для зменшення тертя матеріалу з елементами прес-форм, що запобігає втратам пресового зусилля.

Найбільш широко застосовуються такі схеми холодного пресування: одностороннє, двостороннє, ізостатичне. *Одностороннє пресування* (рис. 2а) застосовують для виготовлення деталей простої форми, його недоліком є нерівносторонній розподіл густини по перерізі виробу внаслідок нерівномірного розподілу тиску, що найбільший біля стінок форми. Ситуація покращується при *двосторонньому пресуванні* (рис. 2б). Застосування *ізостатичного пресування* дозволяє досягнути високої однорідності густини по усьому об'єму заготовки, але не забезпечує правильної форми та точності розмірів після пресування, а тому потребує додаткової механічної обробки. У цьому методі (рис. 2в) порошки поміщають в еластичну оболонку і піддають всебічному рівномірному обтисканню рідиною чи газом.

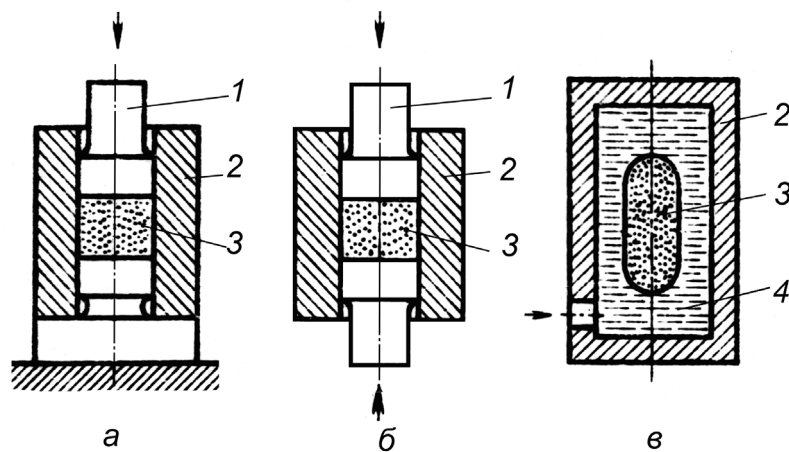


Рис. 2. Схеми формування порошків: а – одностороннє пресування; б – двостороннє пресування; в – ізостатичне пресування. 1 – пуансон; 2 – матриця; 3 – порошок; 4 – рідина чи газ

Перевагою пресування насамперед є простота процесу, який легко механізується та автоматизується. Воно дає можливість високої відтворюваності розмірів виробів, при цьому витрата пластифікатора (1–1.5%) мінімальна порівняно з іншими способами. Основний дефект при пресуванні – тріщини. Причини їх утворення різні: перепресування через надмірний питомий тиск,

нерівномірність густини і вологості, зношення прес-форми, захоплення і стиск повітря, неправильне виймання заготовки (перекіс) та ін.

У науковій лабораторії нелінійних давачів заготовки отримуються способом одностороннього чи двостороннього пресування з використанням гідравлічного пресу типу ПГ-10 (рис. 3). Його основні характеристики є такими: максимальне зусилля – 10 т; хід плунжера – 140 мм; тип силового пристрою – гідравлічний з приводом від ручного насоса. При пресуванні використовуються прес-форми із загартованої цементованої сталі.

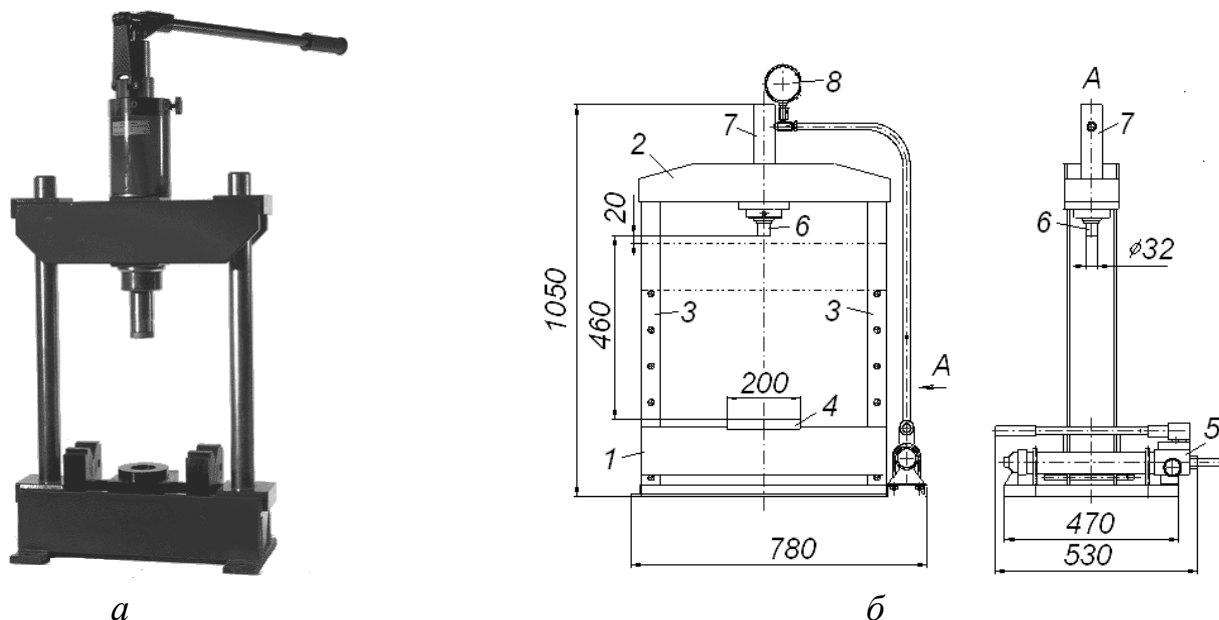


Рис. 3. Зовнішній вигляд (а) та принципова схема (б) гідравлічного пресу типу ПГ-10. 1 – нижня станина; 2 – верхня станина; 3 – направляючі; 4 – піддон для прес-форм; 5 – система кріплення піддону; 6 – пуансон; 7 – ручний гідравлічний насос; 8 – манометр

*Спікання* – це процес ущільнення та зміцнення пористих порошкових виробів під дією термічної обробки. Він супроводжується збільшенням густини і усадки, зменшенням пористості, зміною механічних і фізико-хімічних характеристик матеріалу у напрямку їх наближення до характеристик компактного матеріалу.

На початкових стадіях нагрівання у відформованих заготовках проходять такі процеси: видалення механічно і хімічно зв'язаної води; вигорання органічних речовин; термічний розклад кристалічних з'єднань (карбонатів, сульфатів) з виділенням газів і пару; лінійне і об'ємне розширення. На наступних стадіях проходять твердофазні хімічні реакції, взаємні розчинення компонентів з утворенням нових фаз, плавлення окремих складових, поліморфні перетворення, концентрація внутрішніх напружень і т.д. Окрім власне спікання у матеріалі паралельно проходять процеси *рекристалізації* та *гетеродифузії*, які полягають в утворенні та міграції міжзеренних границь, що формують структуру виробів. Вони не супроводжуються ущільненням та усадкою. Механізми переносу речовини при спіканні можуть бути різними: в'язка текучість, об'ємна і поверхнева дифузія, пластична деформація, випаровування-конденсація.

Спикання заготовок проводять за температури  $(0.4-0.9)T_{пл}$  основного компоненту. Процес спикання умовно можна розбити на три стадії.

Пористість відформованих заготовок складає 25–40%. Тому на *початковій стадії* контактів між частинками на атомному рівні мало, основна площа складається з мікропор, пустот, тріщин, залишків рідкої фази. З підвищенням температури проходить інтенсивне наростання контактів, зближення частинок і значна усадка, але механічна міцність зростає мало. Пори перешкоджають переміщенню границь між частинками і вони ще не будуть границями зерен. Загальна пористість зменшується в основному за рахунок відкритих пор.

*Проміжна стадія* характерна припиканням частинок у зонах контактів, які починають ущільнюватись. Утворюється сітка зерен. Пори, які мають вигляд сполучених каналів, поступово зменшуються і утворюють ізольовані області, які можуть розміщуватися як по границях зерен, так і всередині них. Зі збільшенням густини зростає і механічна міцність матеріалу. На цій стадії усадку матеріалу забезпечує в'язка текучість і об'ємна дифузія. В'язка текучість відбувається під дією поверхневого натягу (лапласових сил) на випуклих та вгнутих поверхнях частинок. Процес супроводжується збільшенням площі контактів між частинками, зближенням їх радіусів – поверхня пор зменшується. Об'ємна самодифузія обумовлена наявністю в структурі дефектів і недосконалостей та спричинена різницею концентрацій вакансій. Вакансії дифундують з перешийку між частинками у об'єм частинок, а речовина – у зворотній бік, і перешийок збільшується. За деякої температури атоми відриваються з вузлів та виникають вакансії, які створюють можливість дифузії іонів у решітці і через границю контакту між частинками. Поверхнева дифузія складається з двох стадій: дифузії іонів, адсорбованих поверхнею і дифузії у поверхневому шарі з підвищеною дефектністю. Випаровування-конденсація – це механізм, при якому речовина переноситься через газову фазу до поверхні перемички. Оскільки речовина переноситься з однієї області у іншу без ущільнення, то усадка матеріалу при останніх двох видах дифузії не спостерігається, тобто вони не є безпосередньо спиканням. Проте поверхнева дифузія і випаровування-конденсація сприяють сферидоїзації пор, збільшенню контактів, що призводить до зміцнення системи і зміни деяких її властивостей (напр., електропровідності).

*Кінцева стадія* характеризується ліквідацією окремих пор і дефектів решітки за рахунок зменшення вільної поверхні. У результаті проходить: заліковування пор; коалесценція пор, яка призводить до зменшення їх поверхні за незмінного об'єму за рахунок злиття; збірна рекристалізація, тобто ріст одних зерен за рахунок інших.

У науковій лабораторії нелінійних давачів для спикання використовуються електропечі опору типів СНОЛ-1 (рис. 4а) та ВТП-02/17 (рис. 4б). Перша з них призначена для термообробки у повітряному середовищі в стаціонарних умовах за температур до 1300°C. Високотемпературна лабораторна камерна піч ВТП-02/17 може працювати у повітряному середовищі за температур до 1800°C, можливою є також її робота в середовищі інших газів, наприклад, азоту, водню чи аргону завдяки системі подачі газів у робочу камеру. Камери електропечей – з керамічною теплоізоляцією. Печі оснащені високоточними регуляторами



температури, де в якості датчиків використовуються термопари, розміщені безпосередньо у робочих камерах печей.

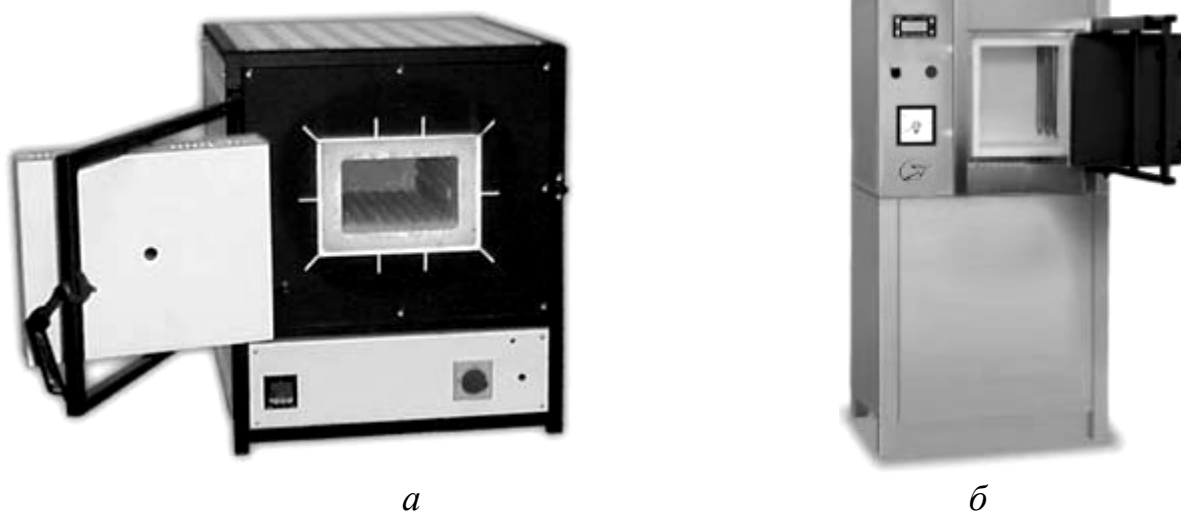


Рис. 4. Зовнішній вигляд муфельної печі типу СНОЛ-1 (а) та високотемпературної лабораторної камерної печі типу ВТП-02/17 (б)

Режим спікання обирається з врахуванням хімічного складу кераміки. Як правило, він передбачає застосування двох послідовних температурно-часових періодів: низькотемпературного режиму для видалення пластифікатора та високотемпературного режиму, який забезпечує агломерацію дрібнодисперсних матеріалів з утворенням міцних монолітних продуктів з високою густиною.

#### **Послідовність виконання роботи**

1. Ознайомитися з вихідними матеріалами для виготовлення технічної кераміки оксидним методом, методикою розрахунку хімічного складу шихти та зважування вихідних матеріалів на прикладі кераміки  $MgAl_2O_4$ .
2. Вивчити технологічний процес змішування, розмелу шихти та її висушування. Нарисувати у зошиті зовнішній вигляд і принципову схему роботи кульового планетарного млина типу САНД-1.
3. Вивчити технологічний процес пресування заготовок. Нарисувати у зошиті зовнішній вигляд і принципову схему гідравлічного пресу типу ПГ-10.
4. Вивчити технологічний процес спікання заготовок. Нарисувати у зошиті зовнішній вигляд муфельної печі типу СНОЛ-1 та високотемпературної лабораторної камерної печі типу ВТП-02/17.

#### **Питання для самоконтролю**

1. Що таке кераміка? Проведіть класифікацію керамічних матеріалів.
2. Які фази присутні у керамічних матеріалах?
3. Як проводиться розрахунок хімічного складу шихти та зважування вихідних матеріалів?
4. Опишіть методику змішування та подрібнення шихти.
5. Опишіть конструкцію та принцип роботи планетарного кульового млина.
6. Для чого до шихти додають пластифікатори? Опишіть методику гранулювання суспензії.

7. Перерахуйте основні операції процесу пресування.
8. Охарактеризуйте основні види пресування.
9. Опишіть конструкцію та принцип роботи гідравлічного пресу типу ПГ-10.
10. У чому суть процесу спікання керамічних виробів? Опишіть основні стадії процесу спікання.
11. Опишіть конструкцію та принцип роботи електropечей опору типу СНОЛ-1 та типу ВТП-02/17.

### **Література**

1. Основи матеріалознавства / М. Сиротюк, М. Чернець, М. Опеляк, А. Сиротюк.– Дрогобич: вид. Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, 2007. – 352 с. (с.55–60).
2. Черниш І. Г. Неметалеві матеріали / І. Г. Черниш, П. І. Лобода, С. І. Черниш. – К.: “Кондор”, 2008. – 406 с. (с.80–121).
3. Основи технологій виробництва в галузях народного господарства / Є. П. Желібо, М. А. Овраменко, В. М. Буслик, В. П. Пирч, Н. П. Белянська, М. І. Сліпець. – К.: “Кондор”, 2009. – 520 с. (с.356–365).

## Література

1. Алаи С. И. Технология конструкционных материалов / С. И. Алаи, П. М. Григорьев, А. Н. Ростовцев. – М.: „Просвещение”, 1986. – 324 с.
2. Попович В. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство. Книга I / В. Попович. – Львів, 2000. – 212 с.
3. Попович В. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство. Книга II. / В. Попович.– Суми, 2002. – 195 с.
4. Основи матеріалознавства / М. Сиротюк, М. Чернець, М. Опеляк, А. Сиротюк.– Дрогобич: вид. Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, 2007. – 352 с.
5. Технологія матеріалів, зміцнення та виготовлення деталей машин / М.Сиротюк, М. Чернець, М. Опеляк, А. Сиротюк, Г. Комста. – Дрогобич: РВВ Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, 2009. – 263 с.
6. Горелик С. С. Материаловедение полупроводников и металловедение / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. – М.: „Металлургия”, 1973. – 496 с.
7. Черниш І. Г. Неметалеві матеріали / І. Г. Черниш, П. І. Лобода, С. І. Черниш. – К.: “Кондор”, 2008. – 406 с. (с.80–121).
8. Основи технологій виробництва в галузях народного господарства / Є. П. Желібо, М. А. Овраменко, В. М. Буслик, В. П. Пирч, Н. П. Белянська, М. І. Сліпець.– К.: “Кондор”, 2009. – 520 с. (с.356–365).
9. Никифоров В. М. Технологія металів і конструкційні матеріали / В. М. Никифоров. – К.: „Вища школа”, 1984. – 205 с.
10. Кнорозов Б. В. Технология металлов и материаловедение / Б. В. Кнорозов, Л. Ф. Усова, А. В. Третьяков. – М.: „Металлургия”, 1987. – 312 с.
11. Металловедение и термическая обработка стали. Справочник. Методы испытаний и исследований / [под ред. М. Л. Берштейна и Т. И. Рахштадта]. – М.: „Металлургия”, 1983. – 503 с.
12. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство. Практикум / В. Попович, А. Кондир, Е. Плешаков, В. Попович, І. Кондир. – Львів: “Папуга”, 2004. – 422 с.
13. Сологуб Н. А. Лабораторные работы по технологии металлов / Н. А. Сологуб, Б.Н.Ильин – М.: „Машиностроение”, 1961. – 159 с.
14. Технология конструкционных материалов / [под. ред. А. М. Дальского]. – М.: „Машиностроение”, 1985. – 469 с.

Навчальне видання

Попович Володимир Дмитрович  
Сиротюк Андрій Михайлович

## **Технологія виробництва конструкційних матеріалів**

**Редакційно-видавничий відділ  
Дрогобицького державного педагогічного університету  
імені Івана Франка**

**Головний редактор**  
Ірина Невмержицька

**Редактор**

*Іванна Бабій*

**Технічний редактор**  
*Наталія Намачинська*

**Коректор**

*Наталія Намачинська*

**Комп'ютерний набір**

*Карпець Галина*

Здано до набору 21.03.13 р. Підписано до друку 03.04.13 р.

Формат 60×90/16. Папір офсетний. Шрифт Times.

Наклад 100 прим. Ум. друк. арк. 4,25. Зам. № 192.

Редакційно-видавничий відділ Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка (свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного реєстру видавців, виробників і розповсюджувачів видавничої продукції ДК №2155 від 12.04.05)

82100, м. Дрогобич, вул. І.Франка, 24, кім. 43, тел.: 032/42-23-78.