

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

---

Санкт-Петербургский государственный  
электротехнический университет «ЛЭТИ»

---

В. В. КУЗНЕЦОВ Э. Р. РУБЦОВ Н. П. ШКУРЯКОВ

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ.  
ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ НА ИХ ОСНОВЕ.  
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ**

Учебное пособие

Санкт-Петербург  
Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»  
2014

УДК 620.22(075)

ББК ЖЗя7

К89

**Кузнецов В. В., Рубцов Э.Р., Шкуряков Н.П.**

К89 Материаловедение. Цветные металлы и сплавы на их основе. Неметаллические материалы: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014. 80 с.

ISBN

Содержит основные сведения о закономерностях формирования структуры, строения и свойствах цветных металлов и сплавов на их основе. Показана роль неметаллических материалов при использовании их в качестве конструкционных. Рассмотрена взаимосвязь физико-механических свойств конструкционных материалов со структурой материала.

Предназначено для студентов специальности **XXXX**, а также может быть полезно инженерно-техническим работникам в этой области знаний.

УДК 620.22(075)

ББК ЖЗя7

Рецензенты:

Утверждено  
редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного пособия

ISBN

© СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014

## Введение

К конструкционным материалам наряду с черными металлами относят целый класс так называемых цветных металлов и сплавов на их основе, которые обладают рядом только им присущих физико-химических свойств. Это медь, алюминий, магний, титан, бериллий, магний и ряд других. Они применяются в самолетостроении, космическом материаловедении, радиотехнике, электронике, медицине и пр. Кроме металлических материалов в качестве конструкционных широко используют и неметаллические материалы: полимеры, пластмассы, композиты, стекла, керамику и пр. Неметаллические материалы обладают не только высокой механической прочностью, легкостью, термической и химической стойкостью, высокими электроизоляционными характеристиками, оптической прозрачностью, но и другими, часто уникальными свойствами.

Значительный вклад в создание неметаллических конструкционных материалов внесли отечественные ученые. В основе производства синтетических пластмасс (фенопластов) лежат результаты исследований, проведенных Г. С. Петровым (1907–1914). Структурная теория химического строения органических соединений разработана русским химиком А. М. Бутлеровым. Исследования С. В. Лебедева позволили впервые в мире осуществить промышленный синтез каучука (1932). Н. Н. Семеновым разработана теория цепных реакций (1930–1940) и распространена на механизм цепной полимеризации. Успешное развитие химии и физики полимеров связано с именами: П. П. Кобеко, В. А. Каргина, А. П. Александрова, С. С. Медведева, С. Н. Ушакова, В. В. Коршака и др. Важный вклад в развитие химии кремнийорганических полимеров, широко применяемых в качестве термостойких материалов, внесен К. А. Андриановым. Такие материалы позволили повысить сроки службы деталей и узлов машин и установок, снизить массу конструкций, сэкономить дефицитные цветные металлы и сплавы, снизить стоимость и трудоемкость обработки.

Рациональный выбор конструкционных материалов и совершенствование технологических процессов их обработки обеспечивают надежность конструкций, снижают себестоимость и повышают производительность труда.

## Глава 1. ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ НА ИХ ОСНОВЕ

### 1.1. Медь и ее сплавы

**Медь** – металл розовато-красного цвета с плотностью  $8,95 \text{ г/см}^3$  и температурой плавления  $1083 \text{ }^\circ\text{C}$ . Медь кристаллизуется в ГЦК решетке и не имеет полиморфных превращений. На воздухе при наличии влаги и углекислого газа медь медленно окисляется, покрываясь пленкой так называемой патины зеленого цвета, которая является щелочным карбонатом меди  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ . Эта пленка в определенной мере защищает медь от дальнейшей коррозии.

Чистая медь обладает высокой электропроводностью (второе место после серебра), пластичностью, коррозионной стойкостью в пресной и морской воде, а также в ряде химических сред. Механические свойства меди в литом состоянии:  $\sigma_{\text{в}} = 160 \text{ МПа}$ ,  $\delta = 25 \%$ ; в горяче деформированном:  $\sigma_{\text{в}} = 250 \text{ МПа}$ ,  $\delta = 50 \%$ .

Около половины производимой меди используется в электро- и радиотехнике. Электрическая проводимость меди зависит от содержания примесей. При содержании даже небольшого количества примесей электрическая проводимость резко падает. Для проводов применяют электролитическую медь марок МЗ, содержащую  $99,5 \%$  Cu, М2 –  $99,7 \%$ , М1 –  $99,9 \%$  Cu, М0 –  $99,95 \%$ , М00 –  $99,99 \%$  Cu (ГОСТ 859–2001).

Вредными примесями, снижающими механические и технологические свойства в меди являются висмут, свинец и сера. Эти примеси в меди почти не растворимы, дают легкоплавкие эвтектики и вызывают красноломкость. Опасными являются газообразные примеси – кислород, водород. Так, медь, содержащая кислород (в виде  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), при нагреве в среде водорода поглощает его и при дальнейшей диффузии в глубь металла протекает реакция  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ . Пары воды создают высокое давление внутри несплошностей металла, при этом возможны разрывы и трещины. Это явление получило название «водородная болезнь» меди.

Медь хорошо деформируется, сваривается и паяется. Ее недостатком является сравнительно плохая обрабатываемость резанием. Соединение деталей из меди и ее сплавов часто выполняют посредством твердой и мягкой пайки. Твердые припои изготавливают на основе меди и цинка с добавкой серебра; температура их плавления составляет  $600 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Мягкие припои изготавливают из сплавов олова со свинцом; температура их плавления  $200 \dots 300 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Сплавы меди** устойчивы к коррозии, обладают хорошими антифрикционными, технологическими и механическими свойствами и широко используются в качестве конструкционных материалов. По технологическим характеристикам различают *деформируемые и литейные медные сплавы*, по химическому составу их делят на *латуни и бронзы*. *Латуни* – сплавы меди с цинком, а *бронзы* – сплавы меди с другими элементами.

Медные сплавы обозначают начальной буквой сплава Л – латунь или Бр – бронза, после чего следуют первые буквы основных элементов, образующих сплав: О – олово, Ц – цинк, Мц – марганец, А – алюминий, Ж – железо, Ф – фосфор, Б – бериллий, Х – хром, Н – никель и т. д., а после них цифры, указывающие содержание легирующих элементов в процентах. В деформируемых латунях не указывается содержание цинка, а в деформируемых бронзах – содержание меди: их концентрации определяются по разности. Например, ЛЖМц-59-1-1 – латунь, содержащая (%): 59 Cu, 1 Fe, 1 Mn и остальное – цинк; или БрОФ6,5-0,15 – бронза: 6,5 Sn, 0,15 P, остальное – медь.

Порядок цифр в обозначениях марок деформируемых и литейных сплавов различен. В марках деформируемых латуней и бронз цифры, отделенные друг от друга дефисом, ставятся в конце обозначения и расположены в той же последовательности, что и буквы, например ЛА60-1-1 или БрОЦ4-3.

В литейных латунях и бронзах содержание всех компонентов сплавов в процентах, в том числе, содержание цинка приведены сразу же после обозначающих их букв. Содержание меди в литейных сплавах определяется по разности от 100 %. Например, ЛЦ16К4 – литейная латунь, содержащая 16 % Zn, 4 % Si, остальное медь; Бр05Ц5С5 – литейная бронза, содержащая 5 % Sn, 5 % Zn, 5 % Pb, остальное – медь.

**Латуни.** На рис. 1.1 приведена часть диаграммы плавкости Cu–Zn, содержащая область однофазных ( $\alpha$ -) и двухфазных ( $\alpha + \beta$ )-латуней.

Однофазная  $\alpha$ -латунь представляет собой твердый раствор цинка в меди – 39 %-й (мол.) при комнатной температуре и 32 %-й при температуре 902 °С. Однофазная  $\alpha$ -латунь характеризуется высокой пластичностью. При содержании более 39 % Zn в структуре проявляется хрупкая  $\beta$ -фаза, представляющая собой твердый раствор с решеткой ОЦК на базе соединения CuZn.

Существуют две модификации  $\beta$ -фазы: выше 454...486 °С устойчива гомогенная пластичная  $\beta$ -фаза, имеющая неупорядоченное расположение атомов, ниже этих температур – более твердая и хрупкая  $\beta$ -фаза, характеризующаяся упорядоченным расположением атомов меди и цинка.

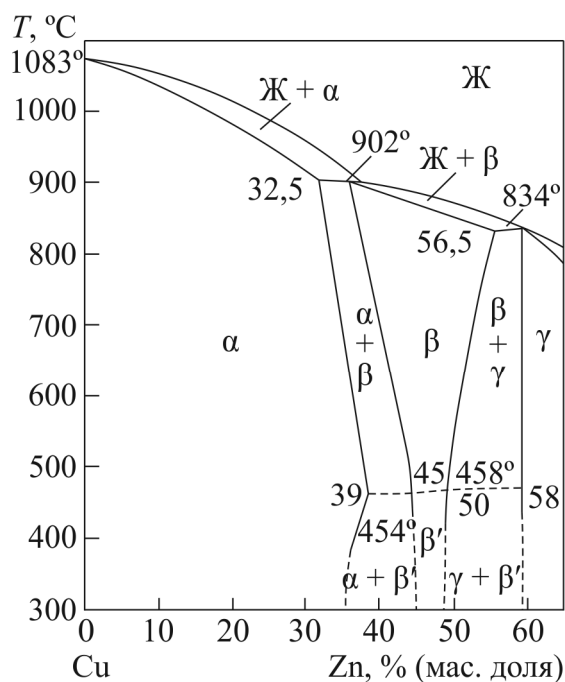


Рис. 1.1. Диаграмма состояния медь–цинк

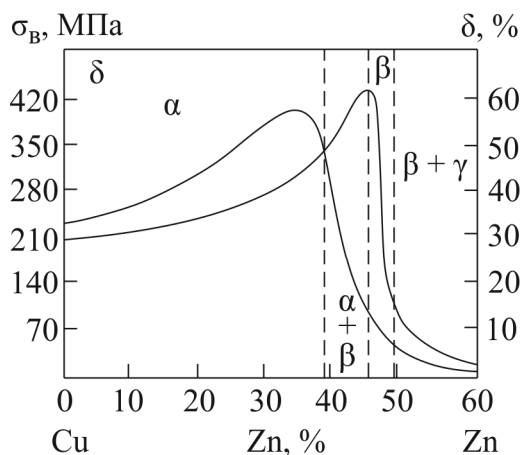


Рис. 1.2. Механические свойства латуней

На практике находят применение  $\alpha$ - и  $\alpha + \beta$ -латуни. Цинк очень сильно влияет на механические свойства латуней (рис. 1.2): до определенных пределов его содержания повышается прочность латуни при одновременном увеличении пластичности. При высоких содержаниях цинка и пластичность, и прочность резко падают;  $\beta$ -латунь обладает максимальной прочностью ( $\sigma_B = 420$  МПа). Максимальная пластичность – при 30 % Zn. Переход через границу однофазной области (39 % Zn) снижает пластичность и прочность.

$\alpha$ -латуни редко легируют дополнительно другими элементами. Цинк дешевле меди, поэтому чем больше цинка в латуни, тем ниже ее стоимость. Из однофазных  $\alpha$ -латуней холодным деформированием изготавливают ленты, гильзы патронов, трубки теплообменников, проволоку.

$\alpha + \beta$ -латуни легируют дополнительно алюминием, железом и никелем для увеличения прочности и улучшения обрабатываемости на станках. Высокими антикоррозионными свойствами обладают латуни, легированные оловом и называемые морскими латунями.

**Оловянистые бронзы.** Диаграмма состояния системы медь–олово (рис. 1.3) характеризуется сравнительно большим интервалом температур между линиями ликвидуса и солидуса, что обуславливает повышенную склонность оловянистых бронз к ликвации.

Предельная растворимость олова в меди составляет 15,8 %. При содержании олова 5–6 % в структуре появляется ( $\alpha + \beta$ )-эвтектоид, в котором  $\delta$ -фаза представляет собой твердое и хрупкое соединение  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ . С появлением

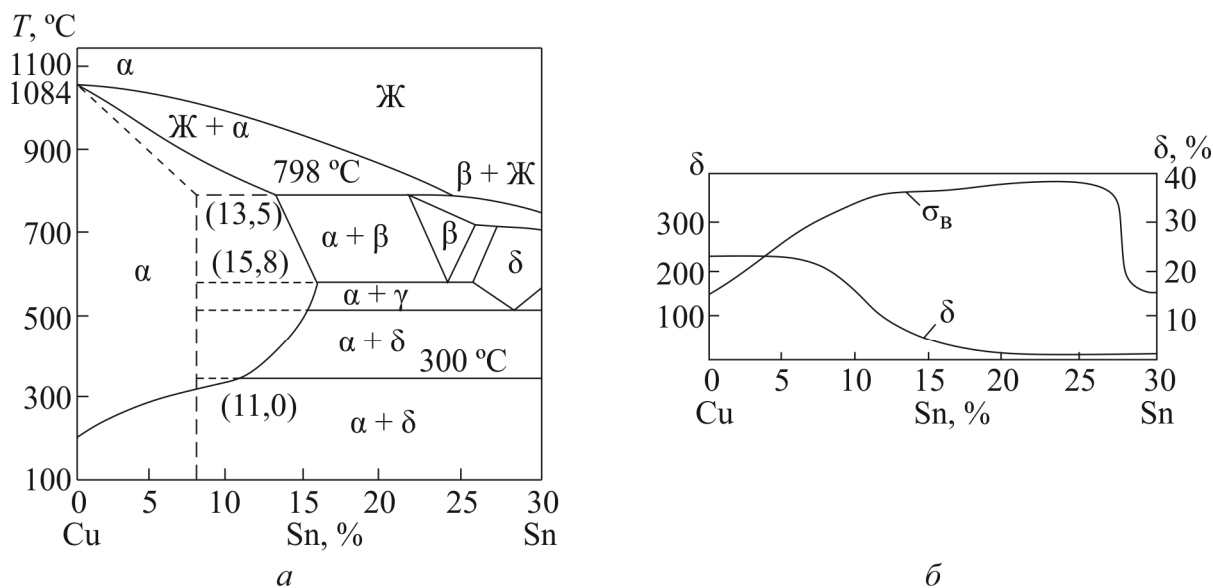


Рис. 1.3. Диаграмма состояния системы Cu–Sn (а) и зависимость свойств оловянной бронзы от содержания олова (б)

$\delta$ -фазы снижаются пластичность и вязкость сплавов. При концентрации олова 9–11 % в структуре увеличивается количество хрупкой составляющей –  $\text{Cu}_31\text{Sn}_8$ , что исключает возможность пластической деформации. Такие бронзы применяются только в литом состоянии.

**Литые оловянные бронзы** с цинком и свинцом имеют высокие литейные свойства: малую объемную усадку (менее 1 %) и хорошую жидкотекучесть. Бронзы с 9–10 % Sn являются одним из лучших антифрикционных материалов и применяются для изготовления подшипников скольжения. Для улучшения антифрикционных свойств в состав бронз вводят свинец.

Литые оловянные бронзы имеют предел прочности  $\sigma_B = 170 \dots 200$  МПа при относительном удлинении 5–10 %.

Среди оловянных бронз выделяют «колокольную» бронзу. Она содержит около 20 % Sn с небольшими добавками других элементов.

Коррозионная стойкость литейных бронз позволяет использовать их в качестве арматуры в агрессивных средах.

Из безоловянных бронз наибольшее применение нашли алюминиевые, кремниевые и бериллиевые бронзы.

**Алюминиевые бронзы.** Медь образует с алюминием широкую область  $\alpha$ -твердых растворов замещения с ГЦК решеткой, а также  $\beta$ -фазу на основе  $\text{Cu}_3\text{Al}$ .  $\beta$ -фаза претерпевает эвтектоидное превращение при 565 °С по реакции  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ .

Сплавы, содержащие до 9 % Al, однофазные и состоят только из  $\alpha$ -твердого раствора алюминия в меди. Увеличение содержания Al более 9 % при-

водит к появлению в структуре эвтектоида  $\alpha + \gamma_2$ , в котором  $\gamma_2$  представляет собой твердое и хрупкое соединение  $\text{Cu}_{32}\text{Al}_{19}$ .

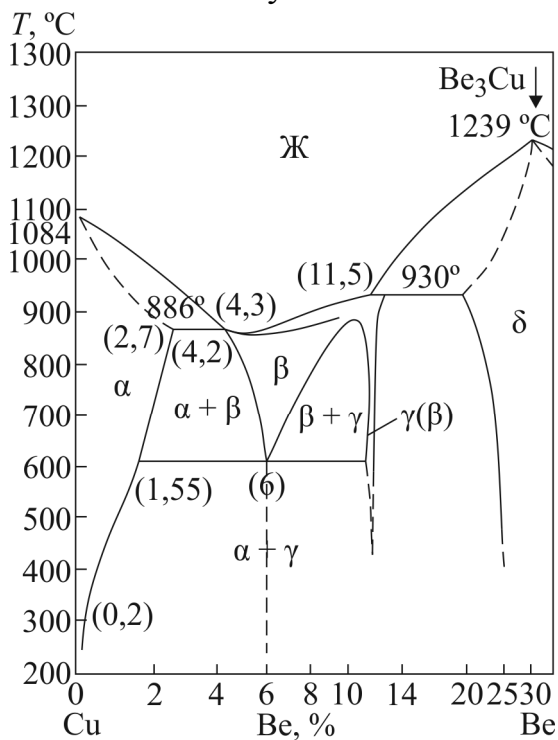
Алюминиевые бронзы могут подвергаться термической обработке – улучшению. При нагреве до температуры около 900 °С они приобретают однофазное строение  $\beta$ -твердого раствора, который в результате закалки переходит в игольчатую структуру, подобную мартенситной. Отпуск позволяет в широких пределах менять свойства алюминиевых бронз.

Высокие антифрикционные свойства алюминиевых бронз обеспечиваются гетерогенной структурой, состоящей из мягкой основы  $\alpha$ -твердого раствора и твердых дисперсных включений эвтектоида. Дополнительное легирование алюминиевых бронз железом (до 5,5 %), марганцем (до 2 %) и никелем (до 5,5 %) повышает их механические свойства; введение никеля, кроме того, увеличивает жаропрочность и сопротивляемость коррозии.

Алюминиевые бронзы по коррозионной стойкости в морской воде и тропической атмосфере превосходят оловянные бронзы и латуни и конкурируют с хромоникелевыми аустенитными коррозионно-стойкими сталями.

**Кремнистые бронзы.** Растворимость кремния в меди составляет 5,3 % при 842 °С. Кремнистые бронзы обычно содержат до 3 % Si. Часто их дополнительно легируют никелем или марганцем.

Кремнистые бронзы обладают хорошими литейными свойствами. Их обычно используют в качестве заменителя оловянных бронз, например бронза БрКЦ4-4 может заменять БрОЦС5-5-5



из-за более высоких механических свойств и коррозионной стойкости.

**Бериллиевые бронзы.** Медь образует с бериллием  $\alpha$ -твердые растворы замещения с ГЦК структурой (рис. 1.4). С понижением температуры растворимость бериллия в меди падает с 2,7 % при 886 °С до 0,2 % (мас.) при 300 °С, что позволяет достичь значительного упрочнения при термической обработке.

При нагреве бериллиевой бронзы, содержащей 2,0–2,5 % Be, до 760...780 °С образуется однородный  $\alpha$ -твердый раствор. После закалки структура сохраняется при комнатной температуре.

Рис. 1.4. Диаграмма состояния системы Cu–Be



Закаленная бериллиевая бронза БрБ2 имеет малую прочность ( $\sigma_B = 500$  МПа) при высокой пластичности ( $\delta = 30$  %). В результате старения при 300...350 °С из пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора выделяются дисперсные частицы  $\gamma$ -фазы (CuBe). Дисперсионное твердение резко увеличивает прочностные свойства:  $\sigma_B = 1200$  МПа при  $\delta = 4$  %. Упрочнению при старении способствует предварительный наклеп бронзы. После закалки, холодной пластической деформации с обжатием 30 % и старения прочность возрастает до  $\sigma_B = 1400$  МПа при  $\delta = 2$  %.

Благодаря более высокому уровню временного сопротивления и предела упругости бериллиевые бронзы (БрБ2) находят применение в изготовлении пружин, мембран, пружинящих контактов. Инструменты из бериллиевой бронзы не дают искр, поэтому их применяют в угольных шахтах и в производстве взрывчатых веществ. Бериллиевые бронзы хорошо сопротивляются коррозии, они технологичны при сварке и обработке резанием. В связи с высокой сопротивляемостью истиранию они используются для изготовления деталей, работающих на износ.

Широкое применение бериллиевых бронз ограничивается высокой стоимостью бериллия.

## 1.2. Алюминий и его сплавы

Алюминий относится к легким металлам (его плотность 2,7 г/см<sup>3</sup>) с температурой плавления 660 °С, имеет ГЦК решетку с периодом  $a = 0,4041$  нм. Обладает высокой тепло- и электропроводностью, высокой пластичностью и малой прочностью. Полиморфных превращений не имеет. Несмотря на большое сродство к кислороду, устойчив благодаря образованию плотной защитной пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Прокатанный и отожженный алюминий высокой чистоты имеет  $\sigma_B = 600$ ;  $\sigma_{02} = 200$  МПа; НВ 25;  $\psi = 85$  % и  $\delta = 40$  %.

Алюминий высокой чистоты маркируется А99 (99,999 % Al), А8, А7, А6, А5, А0 (содержание алюминия от 99,85 до 99 %). Алюминий, применяемый для лабораторных целей, содержит 99,99 % Al, для технических целей – 99,50 % Al.

Классификация технических алюминиевых сплавов:

– деформируемые, предназначенные для получения поковок, штамповок, проката, труб;

– литейные сплавы;

– сплавы, получаемые методом порошковой металлургии (спеченные алюминиевые порошки (САП) и сплавы (САС)).

Основными легирующими элементами в деформируемых алюминиевых сплавах являются Cu, Zn, Mg, Mn. В условиях равновесия сплавы представляют собой равновесный твердый раствор с выделениями интерметаллидных фаз типа  $\text{CuAl}_2$  ( $\theta$ -фаза),  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  (S-фаза),  $\text{Al}_6\text{CuMg}_4$ , (Т-фаза) и др.

Постоянными примесями в алюминии являются железо и кремний. Обе примеси практически нерастворимы в алюминии. При одновременном их содержании появляется новая фаза тройного химического соединения Al–Fe–Si. Это соединение выделяется по границам зерен и снижает пластичность алюминия. Предельное содержание примесей Fe и Si в деформируемых алюминиевых сплавах должно составлять не более 0,5 %.

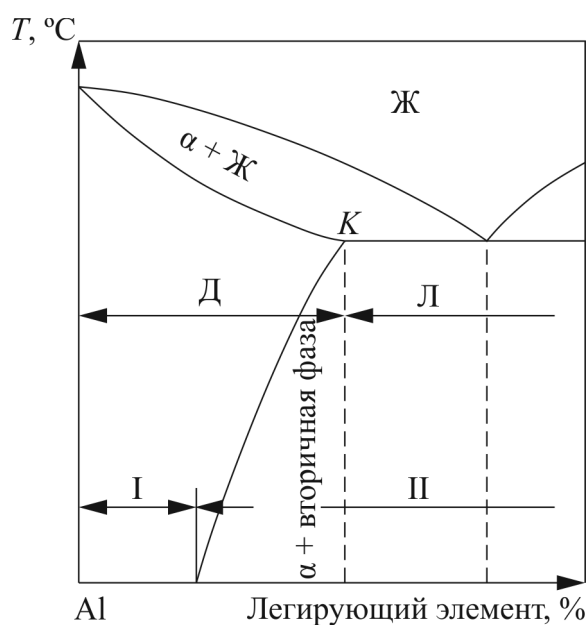


Рис. 1.5. Диаграмма состояния «алюминий – легирующий элемент» (схема): Д – деформируемые сплавы; Л – литейные сплавы

Схема типовой диаграммы «алюминий – легирующий элемент» приведена на рис. 1.5. Точка K соответствует предельной растворимости легирующего элемента в алюминии при эвтектической температуре.

Сплавы с составом левее точки K имеют при нагреве однофазную структуру  $\alpha$ -твердого раствора, высокую пластичность и низкую прочность. Они легко обрабатываются давлением и относятся к категории деформируемых. Деформируемые сплавы подразделяют на два типа: I – не упрочняемые термической обработкой и II – упрочняемые термической обработкой.

В деформируемых алюминиевых сплавах, не упрочняемых термической обработкой, содержание легирующих элементов меньше предела насыщения твердого раствора при комнатной температуре. В термически упрочняемых алюминиевых сплавах содержание легирующих элементов превышает их равновесную концентрацию.

Сплавы, по содержанию легирующего элемента находящиеся правее точки K, имеют структуру, состоящую из  $\alpha$ -твердого раствора и эвтектики. Они плохо деформируются, но, благодаря наличию эвтектики, обладают хорошими литейными свойствами: жидкотекучестью и высокой концентрацией

литейной пористости. Наилучшая жидкотекучесть наблюдается у сплавов, кристаллизующихся при постоянной температуре (эвтектические сплавы).

Состав и свойства некоторых российских алюминиевых сплавов приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

**Химический состав и свойства алюминиевых сплавов**

Марка сплава	Состав сплава, %				Режим термообработки	Механические свойства	
	Cu	Mg	Mn	Прочие		$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
Сплавы, не упрочняемые термической обработкой							
АМц	0,1	0,2	1,0–1,6	–	Отжиг	130	20
АМг2	0,1	1,8–2,6	0,2–0,6	–	Отжиг	190	23
АМг5	0,1	5,8–6,8	0,5–0,8	0,02–0,1 Ti 0,005 Be	Отжиг	340	20
Сплавы, упрочняемые термической обработкой							
Д1	3,8–4,8	0,4–0,8	0,4–0,8	–	Закалка + старение	400	20
Д16	3,8–4,9	1,2–1,8	0,3–0,9	–	Закалка + старение	440	18
В95	1,4–2,0	1,8–2,8	0,2–0,6	~0,02 Cr ~6,0 Zn	Закалка + старение	540	10
В96	2,0–2,6	2,3–3,0	0,3–0,8	8,0–9,0 Zn	Закалка + старение	750	7
Литейные сплавы							
АЛ2 (АК12)	–	–	–	10–13 Si	Литье	220	5
АЛ4 (АК9)	–	0,17–0,3	0,2–0,5	8–10,5 Si	Литье, закалка + + старение	260	4
АЛ19 (АМ5)	4,5–5,3	–	0,6–1,0	0,15–0,35 Ti	Литье, закалка + + старение	360	3

**Деформируемые сплавы, не упрочняемые термообработкой,** имеют сравнительно низкую прочность, но более высокую пластичность и коррозионную стойкость. Их применяют в отожженном состоянии или упрочняют с помощью холодной пластической деформации. К таким сплавам относятся сплавы типа АМц (система Al–Mn) и типа АМг (система Al–Mg).

Эти сплавы хорошо обрабатываются давлением и свариваются. Используются в изделиях, получаемых глубокой вытяжкой из листового материала. Благодаря меньшей плотности и достаточной прочности чаще применяют алюминивно-магниевые сплавы.

**Деформируемые сплавы, упрочняемые термообработкой.** Примером деформируемых термоупрочняемых алюминиевых сплавов являются сплавы алюминия с медью. Как видно из рис. 1.6, максимальная растворимость меди в твердом алюминии составляет 5,7 % при 548 °С. При понижении температуры

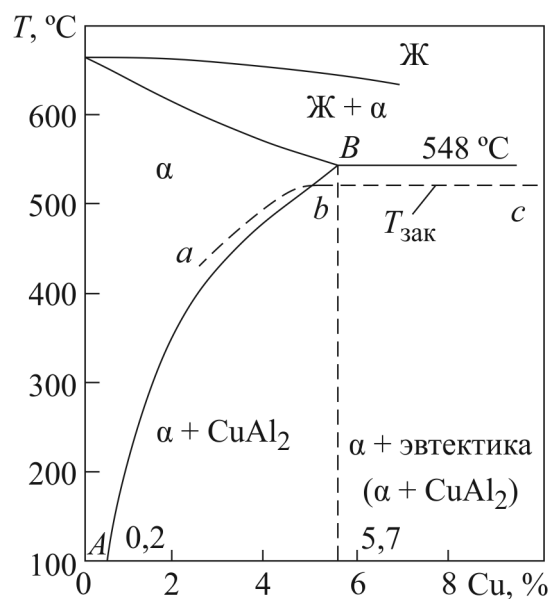


Рис. 1.6. Участок диаграммы состояния сплавов Al–Cu. Штриховая линия – температура закалки сплавов

растворимость падает до 0,2 % при 20 °С. Линия температурной зависимости растворимости (линия *AB*) показывает возможность упрочнения сплава путем закалки и старения. В литом состоянии микроструктура сплавов состоит из  $\alpha$ -раствора и интерметаллидов  $\text{CuAl}_2$ . При нагреве под закалку до температуры, соответствующей линии *abc*, происходит растворение избыточных интерметаллидных фаз. Быстрое охлаждение фиксирует пересыщенный твердый раствор в сплавах, содержащих до 5,7 % Cu.

В структуре закаленных сплавов, с содержанием меди более 5,7 %, помимо пересыщенного твердого раствора, отвечающего составу в точке *B*, будут содержаться не растворенные при нагреве кристаллы  $\text{CuAl}_2$ . Закалку обычно ведут в воде, со скоростью, предотвращающей распад пересыщенного твердого раствора. Сразу после закалки сплавы имеют невысокую прочность и обладают способностью пластической деформации. Для дальнейшего упрочнения сплавы подвергают естественному, в течение нескольких суток, или искусственному старению при температуре около 150 °С в течение 10...24 ч. Более эффективно естественное старение. В этом случае сплавы приобретают более высокую пластичность и менее чувствительны к концентраторам напряжений.

Наиболее распространенными упрочняемыми деформируемыми алюминиевыми сплавами являются **дуралюмины** (Al–Cu–Mg). Достоинством дуралюминов является высокая удельная прочность, благодаря чему они относятся к числу широко применяемых в самолетостроении материалов для изготовления лопастей воздушных винтов, шпангоутов, тяг управления и др.

Дуралюмины имеют пониженную коррозионную стойкость. Для повышения коррозионной стойкости листы дуралюмина плакируют, т. е. покрывают слоем чистого алюминия и выполняют совместную прокатку листов. Алюминий, толщина слоя которого составляет 2–5 %, сваривается с основным металлом и защищает его от коррозии. Для повышения коррозионной стойкости деталей из дуралюминов их также подвергают анодной поляризации в 10 %-м растворе серной кислоты. Выделяющийся кислород способст-

вует образованию на поверхности дуралюминовой детали оксидной пленки, предохраняющей деталь от окисления.

Деформируемые алюминиевые сплавы на основе Al–Mg–Cu–Zn (типа В95, В96) имеют наиболее высокую прочность среди всех алюминиевых сплавов, но невысокую пластичность. При высоком содержании цинка медь не участвует в старении, сохраняясь в пересыщенном твердом растворе и повышая относительное удлинение и коррозионную стойкость. Сплавы этой системы используют в самолетостроении для тяжело нагруженных деталей.

### Литейные алюминиевые сплавы.

Литейные сплавы должны обладать высокой жидкотекучестью, малой склонностью к образованию горячих трещин и пористости. Для обеспечения высокого уровня литейных свойств необходим минимальный эффективный интервал кристаллизации. Наиболее высокие литейные свойства имеют сплавы с эвтектической структурой. Такими сплавами являются сплавы алюминия с высоким содержанием кремния (более 5 %), называемые **силуминами**. На рис. 1.7 приведена часть диаграммы состояния Al–Si. Наиболее широкое распространение получил силумин марки АК12 (АЛ2), содержащий 10–13 % кремния. При более высоких требованиях к прочностным свойствам применяют доэвтектические силумины с 4–10 % Si и добавками небольших количеств Zn, Cu, Mg, Mn.

Кроме силуминов получены литейные сплавы, легированные медью и магнием. Они имеют несколько худшие литейные свойства, но более высокие механические характеристики, в том числе, при повышении температуры. Эти сплавы могут подвергаться термической обработке.

**Жаропрочные алюминиевые сплавы.** Жаропрочные сплавы получают легированием алюминия медью, магнием, никелем, железом, титаном. Для получения нужных свойств их подвергают закалке (перевод избыточных фаз в твердый раствор) и затем искусственному старению (стабилизация структурного состояния). Чем сложнее состав сплава и состав выделяющихся фаз, тем медленнее происходит разупрочнение сплава при высоких температурах. Поэтому жаропрочные сплавы обычно имеют сложный химический состав и содержат специальные присадки железа и никеля для замедления диффузионных



Рис. 1.7. Диаграмма состояния сплавов системы Al–Si, %

процессов, приводящих к разупрочнению. Например, сплав АК2 (К – «ковкий») помимо 3,5–4,5 % Cu, 0,4–0,7 % Mg содержит 1,8–2,3 % Ni, 0,5–1,0 % Fe.

**Маркировка алюминиевых сплавов.** Для обозначения алюминиевых сплавов принята смешанная буквенная и буквенно-цифровая маркировка. В отличие от маркировки сталей и медных сплавов она несколько бессистемна. В сплавах АМц буквы Мц обозначают марганец, сплавы системы Al–Mg обозначают АМг. Буква Д обозначает сплавы типа дуралюминий. Буквы АД в начале марки означают технический алюминий, буквы АК – алюминиевый ковочный сплав. Буква В в начале марки означает высокопрочный алюминиевый сплав. Состояние полуфабрикатов из деформируемых сплавов обозначается буквенно-цифровой маркировкой: М – мягкий, отожженный; Т – закаленный и естественно состаренный; Т1 – закаленный и искусственно состаренный; Н – нагартованный; П – полунагартованный; Н1 – усиленно нагартованный (нагартовка листов примерно на 20 %); ТН – закаленный, естественно состаренный, нагартованный; Т1Н – закаленный, нагартованный и искусственно состаренный; Т1Н1 – закаленный, нагартованный на 15–20 % и искусственно состаренный.

Условные обозначения видов термообработки литейных сплавов: Т1 – старение; Т2 – отжиг; Т3 – закалка; Т4 – закалка и естественное старение; Т5 – закалка и неполное искусственное старение; Т6 – закалка и полное искусственное старение до максимальной твердости; Т7 – закалка и стабилизирующий отпуск; Т8 – закалка и смягчающий отпуск. На способ литья указывают буквы: З – в землю; О – в оболочковые формы; В – по выплавляемым моделям; К – в кокиль; Д – под давлением. Буква М обозначает, что сплав при литье подвергается модифицированию.

### 1.3. Титан и его сплавы

Титан – металл серебристо-белого цвета. Относится к тугоплавким металлам: температура его плавления равна  $1668 \pm 4$  °С в зависимости от степени его чистоты.

Титан имеет две полиморфные модификации: до 882 °С существует  $\alpha$ -Ti, кристаллизующийся в ГПУ-решетке с параметрами  $a = 2,95$  Å и  $c = 4,68$  Å, а выше 882 °С –  $\beta$ -Ti, имеющий ОЦК-решетку,  $a = 3,28$  Å. Плотность  $\alpha$ -Ti составляет 4,565 г/см<sup>3</sup>, а  $\beta$ -Ti – 4,320 г/см<sup>3</sup>.

Вредными примесями в титане являются: азот, углерод, кислород и водород. Они дают твердые растворы внедрения и хрупкие оксиды, карбиды,

нитриды и гидриды. Эти примеси понижают пластичность и свариваемость, повышают прочность и твердость, ухудшают сопротивление коррозии. При введении всего лишь 0,03 % H, 0,2 % N или 0,7 % O титан полностью теряет способность к пластическому деформированию и хрупко разрушается.

Технически чистый титан марки ВТ1-1 содержит не более, % (мас): 0,30 Fe; 0,12 Si; 0,08 C; 0,15 O; 0,05 N; 0,012 H. По прочности и пластичности ВТ1-1 не уступает ряду углеродистых и хромоникелевых коррозионностойких сталей:  $\sigma_B = 450 \dots 600$  МПа;  $\sigma_{02} = 380 \dots 500$  МПа;  $\delta > 25$  %;  $\psi > 50$  %.

Чистый титан с малым содержанием водорода (менее 0,002 %) не обладает хладноломкостью при прочности  $\sigma_B = 1300$  МПа и сохраняет высокую пластичность даже при температуре жидкого гелия ( $\delta = 15\text{--}20$  %). По удельной прочности в интервале температур 300...600 °С сплавы титана не имеют себе равных; при температуре ниже 300 °С они уступают алюминиевым сплавам, а выше 600 °С – сплавам на основе железа и никеля.

Титан имеет низкий модуль нормальной упругости ( $E = 112$  ГПа), почти в 2 раза меньший, чем у железа и никеля, что затрудняет изготовление жестких конструкций. Для повышения жесткости приходится увеличивать толщину деталей и их массу. Титан пластичен и легко обрабатывается давлением при комнатной и повышенной температурах. Недостатком титана является плохая обрабатываемость резанием.

Титан относится к числу химически активных металлов, но обладает высокой коррозионной стойкостью за счет образования на его поверхности стойкой оксидной пленки  $TiO_2$ , прочно связанной с основным металлом, и исключаяющей его непосредственный контакт с внешней средой. Толщина оксидной пленки, образующейся на титане после пребывания на воздухе, обычно достигает 5...6 нм. Благодаря оксидной пленке, титан и его сплавы не корродируют в атмосфере, пресной и морской воде, устойчивы против кавитационной коррозии и коррозии под напряжением, а также в кислотах органического происхождения.

Сплавы титана имеют несколько меньшую жаропрочность, чем специальные стали. Рабочая температура их использования не более 500...550 °С. При технологических и эксплуатационных нагревах необходимо принимать меры для защиты титана от газонасыщения. Кроме газов, вредной примесью для титана является углерод, образующий карбиды.

Высокая способность к газопоглощению обусловила применение титана в качестве геттерного материала для повышения вакуума в электронных лам-

пах. Из-за высокой химической активности расплавленного титана его выплавку, разливку и дуговую сварку производят в вакууме или в атмосфере инертных газов.

Упрочнение легирующими добавками приводит к снижению пластичности и увеличению прочности титана. Все его сплавы имеют высокую удельную прочность ( $\sigma_B/\gamma$ ). Легирующие элементы влияют на температуру полиморфного превращения. Элементы Al, O, N повышают температуру превращения и расширяют  $\alpha$ -область – их называют  $\alpha$ -стабилизаторами (рис. 1.8, а). Элементы Mo, V, Cr, Mn, Fe понижают температуру полиморфного превращения и расширяют область существования  $\beta$ -фазы; их называют  $\beta$ -стабилизаторами (рис. 1.8, б). Кроме этого, Cr, Fe, Si образуют химические соединения, и в результате в таких сплавах протекает эвтектоидное превращение  $\beta \rightarrow \alpha + Ti_xM_y$  (M – легирующий элемент). Эвтектоид придает сплаву хрупкость.

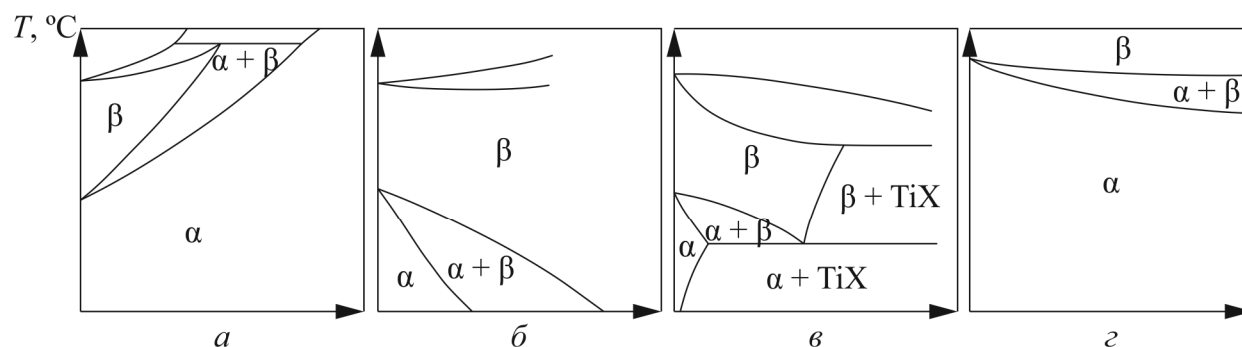


Рис. 1.8. Диаграммы состояния систем «титан – легирующий элемент»: а – Al, O, N; б – V, Zr, Nb, Mo, Ta, Re; в – Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Si, W; з – Sn, Zr

Промышленные сплавы титана содержат алюминий. В соответствии со структурой различают следующие сплавы:

1.  $\alpha$ -сплавы, имеющие структуру твердого раствора легирующих элементов в  $\alpha$ -Ti; основной легирующий элемент – алюминий.

2.  $(\alpha + \beta)$ -сплавы, состоящие из  $\alpha$ - и  $\beta$ -твердых растворов;  $(\alpha + \beta)$ -твердые растворы содержат кроме алюминия 2–4 %  $\beta$ -стабилизаторов, таких как Cr, Mo, Fe и др.

3.  $\beta$ -сплавы, имеющие структуру твердого раствора легирующих элементов в  $\beta$ -Ti; эти сплавы содержат большее количество  $\beta$ -стабилизаторов.

Некоторые  $\beta$ -стабилизаторы (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu и др.) могут образовывать с титаном интерметаллические соединения типа TiX. В этом случае при охлаждении  $\beta$ -фаза претерпевает эвтектоидное превращение  $\beta \rightarrow \alpha + TiX$  (рис. 1.8, в). Такие  $\beta$ -стабилизаторы являются эвтектоидообразующими. Упрочняющая термическая обработка, состоящая из закалки и старения, применима только для



сплавов с  $(\alpha + \beta)$ -структурой (рис. 1.8, б, в). Сплавы с устойчивой  $\alpha$ -структурой (рис. 1.8, а) нельзя упрочнить термической обработкой.

Нейтральные элементы Sn, Zr, а также Hf, Th не оказывают существенного влияния на температуру полиморфного превращения и не меняют фазового состава титановых сплавов (рис. 1.8, з).

**Термообработка титановых сплавов.** Технический титан и  $\alpha$ -сплавы ТО не упрочняются, поэтому проводят только их рекристаллизационный отжиг. Температура отжига  $(\alpha + \beta)$ -сплавов должна быть выше температур рекристаллизации, но не превышать температуру превращения  $(\alpha + \beta \rightarrow \beta)$ , так как в  $\beta$ -области происходит сильный рост зерна. Отжиг при температурах, соответствующих  $\beta$ -области, не влияет на прочность  $\sigma_B$ , но снижает пластичность  $\delta$ . Применяют отжиг при температуре на 20...30 °С ниже температуры превращения  $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ .

Для снятия внутренних напряжений, возникающих при механической обработке  $\alpha$  и  $(\alpha + \beta)$ -сплавов, применяют неполный отжиг при 550...600 °С;  $(\alpha + \beta)$ -сплавы могут быть упрочнены закалкой с последующим старением. При быстром охлаждении  $(\alpha + \beta)$ -сплавов, нагретых до области  $\beta$ -фазы, протекает сдвиговое артенситное превращение. После закалки малолегированных сплавов образуется  $\alpha'$ -фаза, представляющая собой пересыщенный твердый раствор легирующих элементов в  $\alpha$ -Ti. Она имеет искаженную гексагональную решетку с характерным для мартенсита игольчатым строением. Увеличение количества легирующих элементов дает при закалке мартенситную  $\alpha''$ -фазу с ромбической решеткой. Появление  $\alpha''$ -фазы вызывает уменьшение твердости и прочности сплавов и увеличение пластичности. Еще большее увеличение количества легирующих элементов приводит к образованию

Таблица 1.2

**Механические свойства российских титановых сплавов**

Марка сплава	Класс по структуре	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	Термообработка
			не менее	
BT1-0	$\alpha$	390...540	20	Отжиг
BT5	$\alpha$	700...950	10	Отжиг
OT4	Псевдо- $\alpha$	700...900	12	Отжиг
BT6	$(\alpha + \beta)$ -сплав мартенситного класса	1100...1150	14	Отжиг, закалка + старение
BT14	$(\alpha + \beta)$ -сплав мартенситного класса	1150...1400	6	Отжиг, закалка + старение
BT22	$(\alpha + \beta)$ -сплав переходного класса	1100...1500	9	Отжиг, закалка + старение
BT15	Псевдо- $\beta$ -сплавы	1300...1800	4	Отжиг, закалка + старение

в результате закалки  $\alpha''$ - и  $\beta$ -фазы и, наконец, при концентрации легирующей добавки выше некоторого значения в закаленных образцах образуется мартенситная  $\beta$ -фаза.

В процессе старения закаленных образцов происходит их упрочнение, обусловленное распадом  $\alpha''$ -фазы и остаточной  $\beta$ -фазы. Повышение прочности при распаде  $\alpha''$ -фазы невелико. Старение проводят при температуре 450...600 °С.

Механические свойства некоторых российских деформируемых титановых сплавов приведены в табл. 1.2.

**Применение титановых сплавов.** В настоящее время титан широко применяют в ракетно-космической технике, судостроении и транспортном машиностроении, где особенно важна малая плотность в сочетании с высокой прочностью и сопротивляемостью коррозии. Из сплавов титана делают обшивку фюзеляжа и крыльев сверхскоростных самолетов, панели и шпангоуты ракет, диски и лопатки турбин.

Благодаря высокой коррозионной стойкости титан и его сплавы практически идеально подходят для строительства судов и морских сооружений.

Титан применяют в медицине благодаря хорошей биосовместимости с тканями человеческого организма. Титан не отторгается костной и мышечной тканями и легко обрастает ими, превосходит все известные коррозионно-стойкие стали и сплавы. В ортопедической хирургии титановые сплавы используют в качестве протезов плечевых, бедренных, коленных суставов, а также для соединения и сращивания переломов. Их применяют для изготовления сердечных клапанов и электронных стимуляторов, а также в качестве зубопротезных имплантов.

Широкие перспективы применения титановых сплавов в различных отраслях позволяют утверждать, что они становятся важнейшими конструкционными материалами ближайшего будущего.

#### **1.4. Магний и его сплавы**

Магний – металл светло-серого цвета. Среди промышленных металлов он обладает наименьшей плотностью (1,74 г/см<sup>3</sup>). Магний имеет невысокую температуру плавления (651 °С), кристаллизуется в ГП решетке и не имеет полиморфных превращений. В литом состоянии магнию свойственны низкие значения прочности ( $\sigma_B \sim 100$  МПа) и пластичности ( $\delta \sim 7$  %); в деформированном и отожженном состоянии  $\sigma_B = 180$  МПа и  $\delta = 15$  %.

Чистый магний характеризуется высокой химической активностью и легко окисляется. Оксидная пленка MgO имеет значительно большую плот-

ность ( $3,2 \text{ г/см}^3$ ), чем чистый магний, и склонна к растрескиванию. При нагреве оксидная пленка теряет свои защитные свойства, скорость окисления магния быстро возрастает, а при  $623 \text{ }^\circ\text{C}$  магний воспламеняется на воздухе.

Из-за низких механических свойств технический магний как конструкционный материал не применяется. Его используют в пиротехнике и химической промышленности для синтеза органических препаратов, а также в металлургии в качестве раскислителя, восстановителя и модификатора.

**Классификация магниевых сплавов.** Свойства магния значительно улучшаются при легировании. Сплавы магния характеризуются низкой плотностью, высокой удельной прочностью, способностью хорошо поглощать вибрации. Прочность сплавов  $\sigma_B$  при соответствующем легировании и термической обработке может достигать  $350 \dots 400 \text{ МПа}$ . Достоинством магниевых сплавов является их хорошая обрабатываемость резанием и свариваемость. К недостаткам относятся меньшая коррозионная стойкость, чем у алюминиевых сплавов, трудности при выплавке и литье и необходимость нагрева при обработке давлением. Для повышения прочностных свойств магниевые сплавы подвергают закалке и старению. Из-за низкой скорости диффузии закалку обычно проводят на воздухе, применяют искусственное старение при сравнительно высоких температурах.

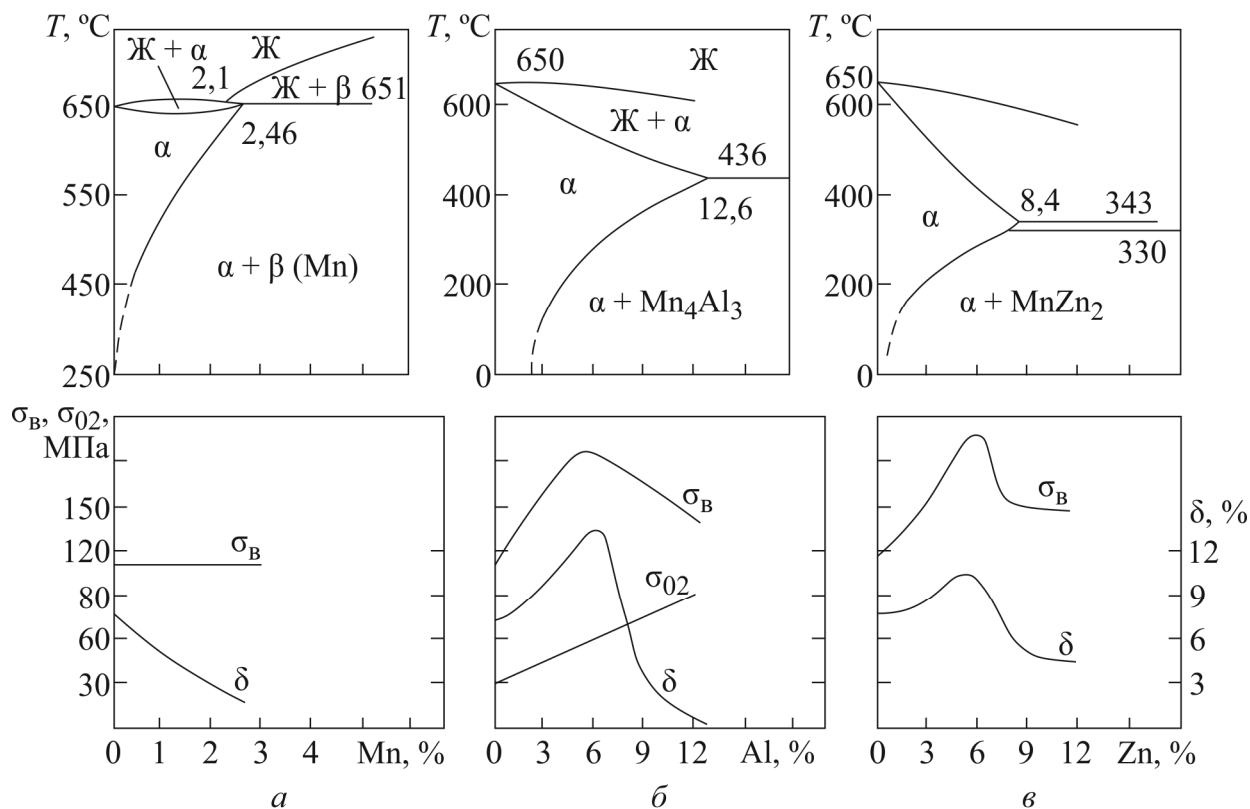


Рис. 1.9. Диаграммы состояния и механические свойства сплавов:  
 $a$  – Mg–Mn;  $b$  – Mg–Al;  $v$  – Mg–Zn

Основными упрочняющими легирующими элементами в магниевых сплавах являются алюминий и цинк (рис. 1.9). Марганец слабо влияет на прочностные свойства. Его вводят главным образом для повышения коррозионной стойкости и измельчения зерна. Повышение коррозионной стойкости объясняется образованием защитной пленки гидратированного оксида MgO. Наиболее вредными примесями, снижающими коррозионную стойкость магния, являются никель, железо и в меньшей степени медь и кремний. Цирконий и марганец снижают отрицательное действие вредных примесей. Растворимость легирующих элементов, как и в случае алюминиевых сплавов, падает с уменьшением температуры, что позволяет применять к магниевым сплавам термическую обработку, состоящую из закалки с последующим старением. Термическая обработка магниевых и алюминиевых сплавов имеет много общего. Это объясняется близкими температурами плавления и отсутствием полиморфных превращений.

Цирконий и церий уменьшают размер зерен, а также оказывают эффективное модифицирующее действие на структуру магниевых сплавов. Влияние легирующих элементов на механические свойства прутков магния показано на рис. 1.10.

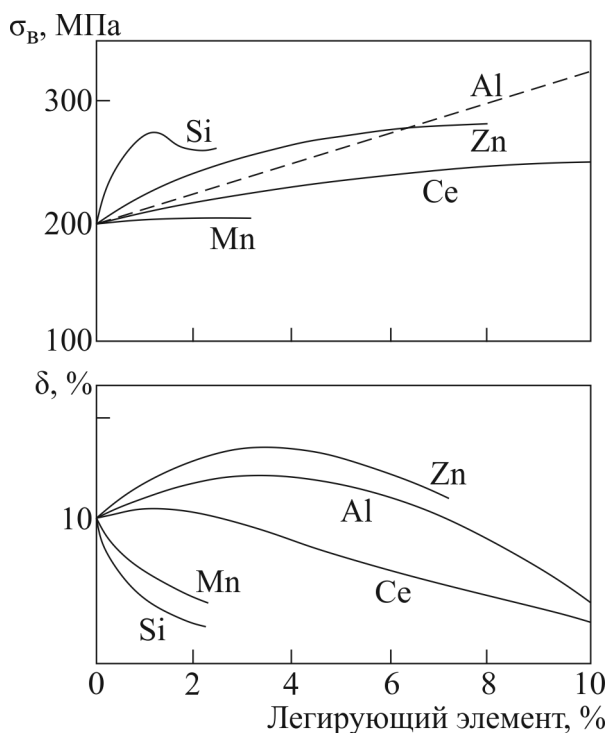


Рис. 1.10. Влияние легирующих элементов на механические свойства магния

Особенностью магниевых сплавов является пониженная скорость диффузии большинства компонентов в магниевом твердом растворе. Низкие скорости диффузионных процессов способствуют развитию дендритной ликвации, требуют больших выдержек при нагреве, облегчают фиксацию твердых растворов при закалке и затрудняют распад пересыщенных растворов при старении.

Для снижения уровня ликвации и повышения технологической пластичности перед деформацией слитки подвергают гомогенизирующему отжигу. Деформированные полуфабрикаты из магниевых сплавов отжигают для снятия остаточных напряжений.

Для повышения прочностных свойств магниевые сплавы подвергают закалке и старению. Из-за низкой скорости диффузии закалку обычно проводят

на воздухе, а искусственное старение применяют при сравнительно высоких температурах (до 200...250 °С) и более длительных выдержках (16...24 ч).

При использовании магниевых сплавов в качестве жаропрочных температура старения во избежание коагуляции упрочняющих фаз должна быть выше рабочей температуры. Прочностные характеристики магниевых сплавов существенно повышаются при термомеханической обработке, состоящей в пластической деформации закаленного сплава перед его старением.

Магниевые сплавы обладают высокой пластичностью в горячем состоянии и хорошо деформируются при нагреве. Для деформированных сплавов диффузионный отжиг обычно совмещают с нагревом для обработки давлением.

Магниевые сплавы хорошо обрабатываются резанием, легко шлифуются и полируются. Они удовлетворительно свариваются контактной роликовой и дуговой сваркой, которую рекомендуется проводить в защитной атмосфере.

Недостатками магниевых сплавов являются плохие литейные свойства и склонность к газонасыщению, окислению и воспламенению при литье. Для предотвращения дефектов при выплавке используют специальные флюсы; для уменьшения пористости применяют небольшие добавки кальция (0,2 %), а для снижения окисляемости – добавки бериллия (0,02–0,05 %).

Таблица 1.3

**Химический состав и свойства магниевых сплавов**

Марка сплава	Состав сплава, %				Режим термообработки	Механические свойства	
	Al	Mn	Zn	Прочие		$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
Деформируемые сплавы							
МА1	–	1,3–2,5	–	–	Отжиг	200	8
МА2	3.0–4.0	0.15–0.5	0.2–0.8	–	Отжиг	270	10
МА5	7.8–9.2	0.15–0.5	0.2–0.8	–	Закалка + старение	320	14
МА19	–	–	5.5–7.0	0,5–1,0 Zr 0,2–1,0 Cd 1,4–2,0 Nd	Закалка + старение	380	5
МА20	–	–	1,0–1,5	0,05–0,12 Zr 0,12–0,25 Ce	Отжиг	250	20
ВДМ–1	–	–	1,2–2,0	2,5–3,5 Th	Отжиг	300	5
Литейные сплавы							
МЛ5	7,5–9,0	0,15–0,5	0,2–0,8	–	Отжиг	160	3
МЛ8	–	–	5,5–6,6	0,7–1,1 Zr 0,1–0,8 Cd	Закалка + старение	255	5
МЛ10	–	–	0,1–0,6	0,4–1,0 Zr 2,2–2,8 Nd	Закалка + старение	230	3

Различают деформируемые и литейные магниевые сплавы. Деформируемые сплавы маркируются буквами МА, литейные – буквами МЛ, далее следует номер сплава. Состав и свойства некоторых российских магниевых сплавов приведены в табл. 1.3.

**Деформируемые магниевые сплавы.** В основном деформируемые магниевые сплавы применяют в виде прутков и фасонных профилей для изготовления деталей горячей штамповкой. Для улучшения их пластичности обработку давлением проводят при температурах 350...450 °С, так как гексагональная решетка магния затрудняет их деформацию при комнатной температуре.

Наиболее прочными деформируемыми сплавами являются сплавы магния с алюминием (МА5) и магния с цинком, дополнительно легированные цирконием, кадмием, РЗМ и другими элементами (МА19, МА20 и др.).

Алюминий и цинк являются эффективными упрочнителями твердого раствора. Однако их концентрация не должна превышать 10 и 6 % соответственно. При большем содержании этих элементов пластичность резко снижается. Появление при старении в структуре упрочняющих фаз  $Mg_4Al_3$  и  $MgZn_2$  дает дополнительное упрочнение. Цирконий измельчает зерно, а кадмий и редкоземельные элементы одновременно повышают и прочность, и пластичность.

Временное сопротивление высокопрочных магниевых сплавов после термической обработки составляет около 350 МПа. Сравнительно небольшой эффект упрочнения объясняется склонностью упрочняющих интерметаллидных фаз к коагуляции в процессе распада твердого раствора.

Сплав МА1, содержащий около 2 % Mn без других компонентов, характеризуется высокой пластичностью и применяется как листовой материал.

Из магниевых сплавов изготавливают кованные и штампованные детали сложной формы – крыльчатки и жалюзи капота самолетов, автомобильные диски и пр.

**Литейные магниевые сплавы** по химическому и фазовому составу близки к деформируемым. По сравнению с деформируемыми литые детали позволяют существенно экономить металл. Высокая точность размеров и хорошее качество поверхности позволяют практически исключить операции механической обработки. Недостатком литейных магниевых сплавов являются низкие механические свойства из-за грубозернистой структуры и усадочной пористости, связанной со сравнительно широким интервалом кристаллизации. Для повышения прочности и модифицирования вводят кальций

и цирконий. Дополнительное легирование кадмием повышает уровень механических и технологических свойств.

Наиболее распространенным магниевым литейным сплавом является МЛ5, характеризующийся хорошей жидкотекучестью, малой склонностью к пористости и хорошей обрабатываемостью резанием. Отливки из этого сплава получают литьем в землю, в металлические формы и под давлением. Он идет на изготовление крупногабаритных отливок картеров двигателей, корпусов приборов, насосов, коробок передач для автомобилей и самолетов.

### 1.5. Бериллий и его сплавы

Бериллий – светло-серый металл с температурой плавления 1284 °С. Бериллий может существовать в двух полиморфных модификациях. Низкотемпературная модификация, существующая до 1250 °С, имеет ГП решетку, а высокотемпературная – решетку ОЦК. Плотность бериллия 1,845 г/см<sup>3</sup>. Бериллий отличается высокой электро- и теплопроводностью, приближающейся к теплопроводности алюминия, а по удельной теплоемкости (~2500 Дж/(кг · К)) превосходит все остальные металлы. Бериллий стоек к коррозии. Подобно алюминию при взаимодействии с воздухом на поверхности бериллия образуется тонкая оксидная пленка, защищающая металл от действия кислорода даже при высокой температуре. Лишь при температуре выше 700 °С обнаруживаются заметные признаки коррозии, а при 1200 °С металлический бериллий сгорает, превращаясь в белый порошок оксида бериллия.

Размеры атома бериллия малы (атомный диаметр 0,226 нм). Даже небольшие количества примесей делают бериллий чрезвычайно хрупким. Пластичный бериллий, содержащий не более 10<sup>-4</sup> % примесей, получают электролизом хлоридных расплавов с последующей зонной плавкой. Многократное повторение зонной плавки (до 8 проходов) позволяет получать особо чистый бериллий с чрезвычайно высокой пластичностью ( $\delta = 140$  %). Введение в очищенный бериллий всего 0,001 % Si приводит к хрупкости металла.

Бериллий и его соединения в виде порошков, пыли и паров остро токсичны. Они вызывают расстройство дыхания и дерматиты, поэтому при работе с ними прибегают к специальным методам защиты. Вместе с тем, обработанные детали из бериллия вполне безопасны.

Для предотвращения взаимодействия с воздухом горячепрессованные заготовки бериллия помещают в стальные оболочки, нагревают до температуры 800...1100 °С и в таком виде обрабатывают давлением. Прокаткой производят листовую бериллий – основной вид продукции, используемый в ракетной техни-

ке. Трубы и прутки получают теплым (400...500 °С) или горячим (900...1100 °С) выдавливанием. Степень обжатия при выдавливании 5:1 и более.

Бериллий плохо обрабатывается резанием и требует применения твердосплавного инструмента. Механические свойства бериллия зависят от чистоты, технологии производства, размера зерна. После горячего прессования при исходной крупности порошка менее 70 мкм  $\sigma_B = 240...300$  МПа,  $\delta = 1-2$  %. Свойства горячевыдавленного бериллия значительно лучше:  $\sigma_B = 500...700$  МПа и  $\delta = 7-10$  %. Деформированные полуфабрикаты имеют развитую текстуру деформации, вызывающую сильную анизотропию свойств. Соединения бериллия получают пайкой и дуговой сваркой в аргоне или вакууме. Благодаря высокому значению модуля упругости ( $E = 300$  ГПа) и низкой плотности, бериллий по удельной жесткости превосходит все известные материалы, сохраняя это преимущество до 500...600 °С.

Недостатками бериллия являются высокая стоимость, обусловленная дефицитностью исходного сырья и сложностью его переработки, а также низкая хладостойкость. Несмотря на эти недостатки, уникальная совокупность технических преимуществ позволяет относить бериллий к уникальным аэрокосмическим материалам.

**Сплавы бериллия.** Главная сложность при легировании бериллия состоит в малых размерах его атомов, в результате чего большинство элементов при растворении сильно искажают кристаллическую решетку, сообщая сплаву повышенную хрупкость. Легирование возможно лишь теми элементами, которые образуют с бериллием механические смеси с минимальной взаимной растворимостью.

Серьезный недостаток бериллия, заключающийся в низкой ударной вязкости и хладноломкости, может быть преодолен использованием сплавов с алюминием. Из диаграммы состояния Al–Be видно, что эти элементы практически взаимно нерастворимы (рис. 1.11). В таких сплавах эвтектического типа твердые частицы бериллия равномерно распределены в пластичной алюминиевой матрице. Сплавы содержат 24–43 % алюминия, остальное – бериллий.

Сплавы Be–Al имеют структуру, состоящую из мягкой пластичной эвтектики и твердых хрупких включений первичного бериллия. Эти сплавы сочетают высокую жесткость, прочность и малую плотность, характерные для бериллия, с пластичностью алюминия (рис. 1.12). Благодаря пластичности матрицы, снижается концентрация напряжений у частиц бериллиевой фазы и уменьшается опасность образования трещин, что позволяет использовать сплавы в условиях сложного напряженного состояния.



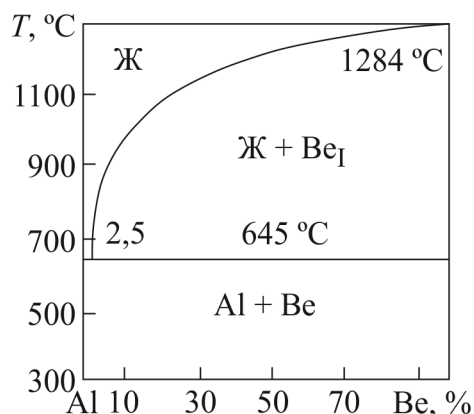


Рис. 1.11. Диаграмма состояния системы Al–Be

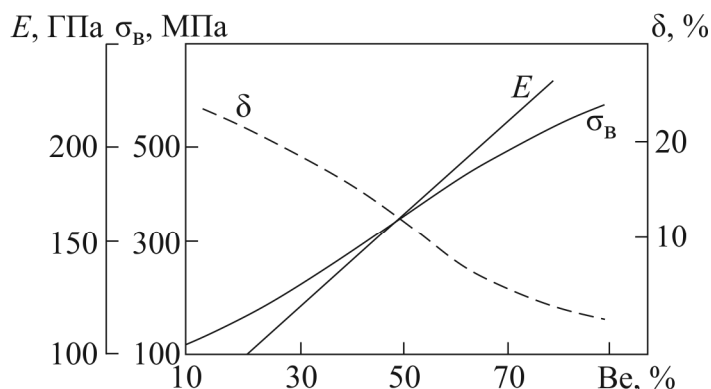


Рис. 1.12. Зависимость механических свойств сплавов Al–Be от содержания бериллия

Для получения бериллиево-алюминиевых сплавов также используют методы порошковой металлургии. Деформацию осуществляют выдавливанием с последующей ковкой и штамповкой в оболочках. Для увеличения прочности сплавы  $\text{Al-Be}$  дополнительно легируют магнием и серебром – элементами, растворимыми в алюминиевой фазе. В этом случае матрица представляет собой более прочный и вязкий сплав  $\text{Al-Mg}$  или  $\text{Al-Ag}$ .

Пластичную матрицу можно получить, используя композицию  $\text{Be-Ag}$ , содержащую до 60 % серебра. Сплавы с серебром дополнительно легируют литием и лантаном.

За исключением сплавов с пластичной матрицей, легирование другими элементами не устраняет хладноломкость бериллия. Максимальную пластичность имеет бериллий высокой чистоты.

**Применение бериллия.** Сочетание таких технически важных свойств, как малая плотность, высокие удельная прочность и жесткость, сохраняющиеся до температур  $500\text{...}600^{\circ}\text{C}$ , высокие теплоемкость и теплопроводность, обусловило преимущественное применение бериллия и его сплавов в авиационной и ракетно-космической технике.

Бериллий и материалы на его основе применяют при изготовлении ракетных двигателей, в том числе, камер сгорания и сопел. Благодаря очень высокой теплоемкости и теплопроводности сопло выдерживает рабочие температуры до  $3000^{\circ}\text{C}$ .

Тормозные диски самолетов, помимо прочности и износостойкости, должны обладать хорошими тепловыми характеристиками, так как при торможении возникает высокая температура. Благодаря высокой теплоемкости и теплопроводности бериллиевые тормоза нагреваются до  $240^{\circ}\text{C}$ , в то время как стальные – до  $670^{\circ}\text{C}$ . Поэтому на высоких скоростях бериллиевые тормоза имеют лучшие характеристики, чем стальные.

Благодаря низкому поперечному сечению захвата нейтронов и высокому поперечному сечению их рассеяния, бериллий находит применение в атомной технике для изготовления отражателей, замедлителей и оболочек ТВЭлов.

Высокая стоимость и токсичность бериллия пока еще сдерживают его широкое применение. Однако уникальные свойства позволяют считать его перспективным материалом ближайшего будущего.

## **ГЛАВА 2. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ. ПОЛИМЕРЫ**

Полимерами называются высокомолекулярные химические соединения, состоящие из многочисленных элементарных звеньев (мономеров), представляющих собой одинаковую группу атомов и связанных между собой химическими связями.

Макромолекулы представляют собой длинные цепи мономеров. Отдельные атомы в мономерах соединены между собой довольно прочными ковалентными химическими связями. Между макромолекулами полимеров действуют значительно более слабые физические связи. Относительная молекулярная масса макромолекул колеблется от 5000 до 1 000 000. При таких размерах свойства веществ определяет не только их химический состав, но и взаимное расположение молекул в макромолекулах и их строение.

### **2.1. Классификация полимеров**

Классифицируются полимеры по различным признакам: составу, форме макромолекул, фазовому состоянию, полярности, отношению к нагреву и т. д.

*По природе* полимеры можно разделить на *природные* и *синтетические*. *Природные* – это полимеры, встречающиеся в природе: органические вещества растительного (хлопок, шелк, натуральный каучук и др.) и животного (кожа, шерсть и др.) происхождения, а также минеральные вещества (слюда, асбест, естественный графит, природный алмаз и др.). *Синтетические* полимеры получают из простых веществ путем химического синтеза. Основным преимуществом синтетических полимеров перед природными являются неограниченные запасы исходного сырья и широкие возможности синтеза полимеров с заранее заданными свойствами. Исходным сырьем для получения синтетических полимеров являются продукты химической переработки нефти, природного газа и каменного угля. Получаемые при этом низкомолекулярные вещества называют мономерами. Их перерабатывают в полимеры в процессе дальнейшей химической обработки.

По способу получения полимеры делят на *полимеризационные* и *поликонденсационные*. *Полимеризация* – процесс химического соединения большого числа молекул мономера в одну большую молекулу полимера без изменения элементарного состава мономера. В процессе полимеризации не происходит выделения побочных продуктов реакции. По элементному составу полимер и мономер идентичны. *Поликонденсация* – процесс образования полимера из молекул разных мономеров в результате химических реакций с выделением побочных продуктов реакции. Элементный состав полимера отличается от состава участвовавших в реакции поликонденсации мономеров. Схематически формула полимера имеет виде  $[M]_n$ , где  $M$  – химическое строение мономера;  $n$  – показатель, характеризующий степень полимеризации.

По составу полимеры подразделяют на *органические, элементоорганические, неорганические*. *Органические полимеры* составляют наиболее обширную группу соединений. Если основная молекулярная цепь таких соединений образована только углеродными атомами, то они называются карбоцепными полимерами. В гетероцепных полимерах атомы других элементов, присутствующие в основной цепи (кроме углерода), существенно изменяют свойства полимера. Так, в макромолекулах атомы кислорода способствуют повышению гибкости цепи, атомы фосфора и хлора повышают огнестойкость, атомы серы придают газонепроницаемость, атомы фтора, сообщают полимеру высокую химическую стойкость и т. д. Органическими полимерами являются смолы и каучуки, которые в природе не встречаются. Этот класс материалов создан искусственно. Он содержит в основной цепи неорганические атомы (Si, Ti, Al), сочетающиеся с органическими радикалами ( $CH_3$ ,  $C_6H_5$ ,  $CH_2$ ), которые придают материалу прочность и эластичность. Неорганические атомы сообщают ему повышенную теплостойкость. Представителями *элементоорганических* соединений являются кремнийорганические соединения.

К *неорганическим полимерам* относят силикатные стекла, керамику, слюду, асбест. В составе этих соединений углеродного скелета нет. Основу неорганических материалов составляют оксиды кремния, алюминия, магния, бора, фосфора, кальция и др. Органические радикалы в составе неорганических полимеров отсутствуют. К неорганическим относят и полимеры, основное молекулярное звено которых, как и в случае органических полимеров, состоит из атомов углерода, например, графит и алмаз, причем графит содержит и незначительное количество атомов водорода. Однако в отличие от органических полимеров, образующих основное молекулярное звено преимущественно в виде

линейных цепей, графит и алмаз образуют пространственные структуры. Это придает им свойства, резко отличающиеся от свойств органических полимеров.

По форме макромолекул полимеры делят на *линейные* (цеповидные), *разветвленные*, *плоские*, *ленточные* (лестничные), *пространственные* или *сетчатые*. *Линейные* макромолекулы полимера представляют собой длинные зигзагообразные или закрученные в спираль цепочки (рис. 2.1, а). Гибкие макромолекулы с высокой прочностью вдоль цепи и слабыми межмолекулярными связями обеспечивают эластичность материала, способность его размягчаться при нагреве, а при охлаждении вновь затвердевать (полиэтилен, полиамиды и др.). *Разветвленные* макромолекулы (рис. 2.1, б), являясь также линейными, отличаются наличием боковых ответвлений, что препятствует их плотной упаковке (полиизобутилен).

Макромолекула *лестничного* полимера (рис. 2.1, в) состоит из двух цепей, соединенных химическими связями. Лестничные полимеры имеют более жесткую основную цепь и обладают повышенной теплостойкостью, большей жесткостью, они нерастворимы в стандартных органических растворителях (кремнийорганические полимеры).

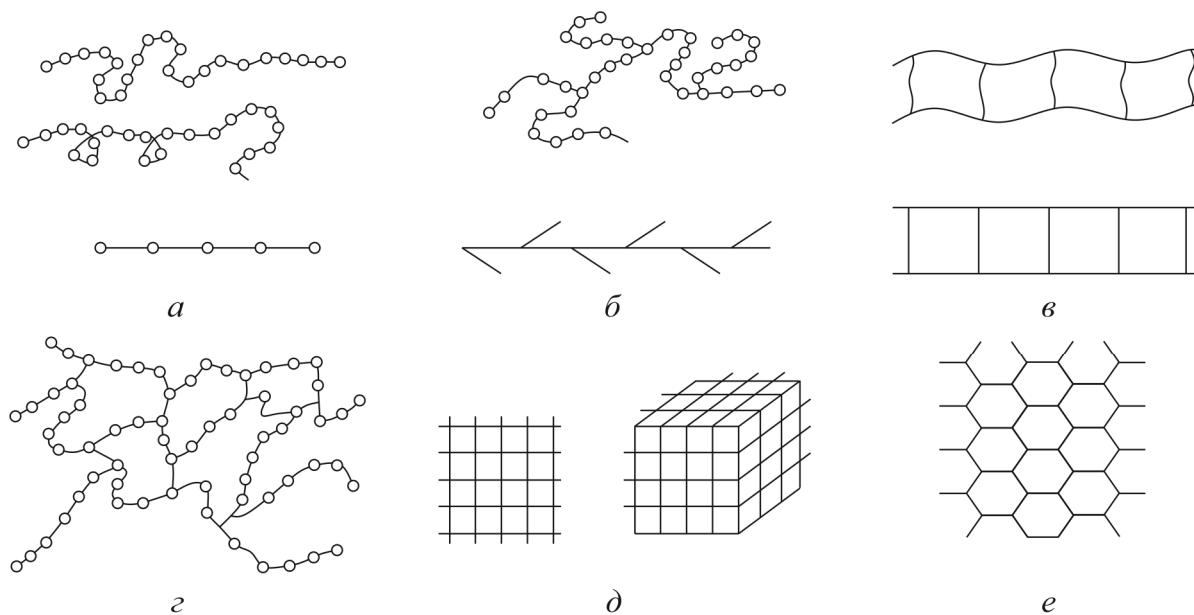


Рис. 2.1. Формы макромолекул полимеров: а – линейная; б – разветвленная; в – лестничная; г – густосетчатая; д – редкосетчатая; е – паркетная

Пространственные полимеры образуются при соединении («сшивке») макромолекул между собой в поперечном направлении прочными химическими связями непосредственно или через химические элементы или радикалы. В результате образуется сетчатая структура с различной плотностью сетки. *Редкосетчатые* (сетчатые) полимеры (рис. 2.1, д) теряют способность раство-

ряться и плавиться, но обладают упругостью (мягкие резины). *Густосетчатые* (пространственные) полимеры (рис. 2.1, *г*) отличаются твердостью, повышенной теплостойкостью, нерастворимостью. Пространственные полимеры лежат в основе конструкционных неметаллических материалов. К сетчатым полимерам относятся также пластинчатые (паркетные) полимеры (рис. 2.1, *е*).

В зависимости от *взаимной ориентации макромолекул* полимеры могут находиться в аморфном или кристаллическом состояниях. По преобладанию того или иного состояния полимеры делят на *аморфные* и *кристаллические*. В *аморфном* состоянии полимер имеет упорядоченное строение только в пределах участков, размеры которых соизмеримы с размерами звеньев цепи макромолекул, т. е. в аморфных полимерах соблюдается ближний порядок. В *кристаллических* полимерах соблюдается не только ближний, но и дальний порядок на расстояниях, во много раз превышающих размеры звеньев цепи макромолекул полимера.

Характерными элементами надмолекулярной структуры полимеров являются *глобула* (рис. 2.2, *а*) для аморфных структур и *пачка* (рис. 2.2, *б*) для кристаллических. *Глобула* представляет собой свернутые в клубок цепи макромолекул полимера или их агрегатов. *Пачка* состоит из параллельно расположенных цепей, причем суммарная длина пачки, как правило, превышает длину отдельных цепей макромолекул полимера.

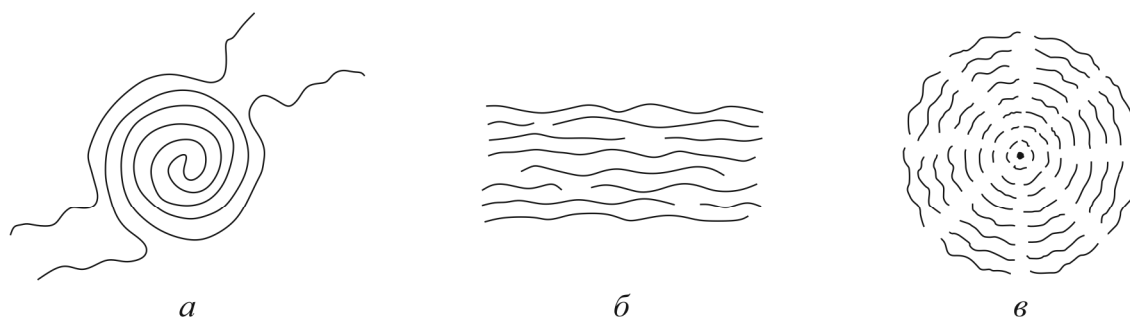


Рис. 2.2. Элементы надмолекулярной структуры полимеров:  
*а* – глобула; *б* – пачка; *в* – сферолит

Аморфное состояние для большинства полимеров термодинамически более устойчиво, что определяется энергетически более выгодной формой надмолекулярного образования аморфного полимера: глобула обладает минимумом свободной энергии.

Выделяющаяся в процессе полимеризации кристаллизующегося полимера пачка макромолекул характеризуется анизотропией. Поэтому энергетически выгодным является ее расположение параллельно поверхности кристаллизации. Взаимосогласованная ориентация макромолекул относительно

поверхности кристаллизующихся полимеров определяет все многообразие надмолекулярных структур кристаллизующихся полимеров. Термодинамически наиболее устойчивой формой надмолекулярного образования является *сферолит* (рис. 2.2, в), сформированный тангенциально расположенными пачками макромолекул. Сферолитные структуры типичны для большинства кристаллизующихся полимеров.

На поверхностях раздела сферолитов условия контактного взаимодействия макромолекул различны. Экспериментально установлено, что прочность торцевого контакта макромолекул более чем на порядок превышает прочность бокового контакта. Это открывает возможность управления прочностью кристаллизующихся полимеров.

Примером практической реализации влияния надмолекулярной структуры на прочность может служить ориентационное упрочнение полимеров. В процессе вытяжки полимеров при повышенных температурах макромолекулы ориентируются параллельно направлению приложения нагрузки. Полученная структура полимера затем фиксируется путем снижения температуры под силовой нагрузкой. Физико-механические свойства полимера в направлении ориентации увеличиваются примерно в 5 раз, а в перпендикулярном направлении уменьшаются до 2 раз по сравнению с исходным значением. Анизотропия прочности объясняется изменением соотношения торцевого и бокового контактов макромолекул полимера. Ориентационное упрочнение полимеров наиболее широко применяется при получении искусственных волокон и пленок.

По отношению к электрическому полю (*полярности*) полимеры подразделяются на *полярные* и *неполярные*. Полярность определяется наличием в

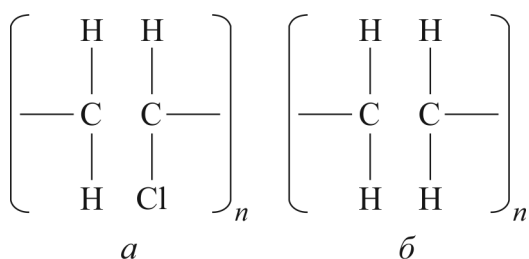


Рис. 2.3. Пример полярного (а) и неполярного (б) полимера

составе полимера диполей – разобщенных центров положительных и отрицательных зарядов.

В *полярных* полимерах (рис. 2.3, а) имеются полярные связи (группировки –Cl, –F, –ОН) и несимметрия в их структуре: центры тяжести электронов сдвинуты в сторону более электроотрицательного атома. Центры тяжести разноименных зарядов не совпадают. Полярность полимера можно оценить по величине диэлектрической проницаемости  $E$ . У полярных полимеров  $E \geq 3,5$ .

Центры тяжести электронов сдвинуты в сторону более электроотрицательного атома. Центры тяжести разноименных зарядов не совпадают. Полярность полимера можно оценить по величине диэлектрической проницаемости  $E$ . У полярных полимеров  $E \geq 3,5$ .

*Неполярные полимеры* (на основе углеводов) – высококачественные диэлектрики. Дипольный момент связей атомов в неполярных полимерах

взаимно компенсируется. В макромолекулах неполярных полимеров – симметричное расположение групп (рис. 2.3, б). Центры тяжести разноименных зарядов совпадают.

Все полимеры *по отношению к нагреву* подразделяют на *термопластичные* и *терморреактивные*.

*Термопластичные* полимеры при нагревании плавно переходят через вязкопластическое в жидкотекучее состояние, а при охлаждении – в твердое состояние. Нагревание полимера до температур ниже температуры его термической деструкции не вызывает необратимого изменения свойств материала, что позволяет многократно повторять процесс термической обработки линейных полимеров.

*Терморреактивные* полимеры под действием теплоты, минуя жидкое состояние, необратимо переходят в твердое состояние и не могут использоваться повторно.

## 2.2. Особенности свойств полимеров

Механические свойства полимеров (упругие, прочностные) зависят от их структуры, физического состояния, температуры и т. д. Полимеры могут находиться в трех физических состояниях: *стеклообразном (аморфном или кристаллическом)*, *высокоэластичном* и *вязкотекучем (жидком)*.

*Стеклообразное состояние* (аморфное, кристаллическое) – твердое состояние, имеет фиксированное расположение макромолекул. Атомы звеньев молекул находятся только в колебательном движении у положения равновесия, а движения звеньев и перемещения молекул не происходит. Переход полимера в подобное состояние происходит при определенной температуре  $T_c$ , называемой температурой стеклования. Температура стеклования ( $T_c$ ) определяет теплостойкость и морозоустойчивость полимера. В стеклообразном состоянии находятся полимеры с пространственной сетчатой структурой.

*Высокоэластичное состояние* имеет место при температуре выше температуры стеклования  $T_c$ . Высокоэластичное состояние характеризуется подвижностью звеньев или групп звеньев в цепи макромолекул при отсутствии перемещения цепи в целом даже при небольших нагрузках. Макромолекулы способны только изгибаться.

С увеличением температуры полимер переходит в *вязкотекучее*, подобное жидкому, состояние, но отличается от него повышенной вязкостью. Энергия теплового движения макромолекул превышает силы межмолекуляр-

ного взаимодействия, и макромолекулы свободно перемещаются под действием даже небольших усилий.

Полимеры с пространственной структурой находятся только в стеклообразном состоянии. Редкосетчатая структура позволяет получать полимеры в стеклообразном и высокоэластическом состояниях.

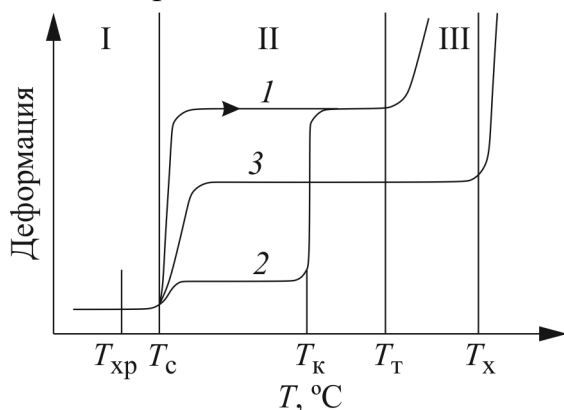


Рис. 2.4. Термомеханические кривые полимеров: 1 – некристаллического линейного; 2 – кристаллического; 3 – редкосетчатого;  $T_c$ ,  $T_k$ ,  $T_t$ ,  $T_x$  – температуры стеклования, кристаллизации, начала вязкого течения и начала химического разложения соответственно; I–III – участки стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего состояний

изменением расстояния между частицами вещества. При температуре ниже  $T_{xp}$  полимер становится хрупким. Разрушение происходит в результате разрыва химических связей в макромолекуле. В области II небольшие напряжения вызывают перемещение отдельных сегментов макромолекул и их ориентацию в направлении действующей силы. После снятия нагрузки молекулы в результате действия межмолекулярных сил принимают первоначальную равновесную форму. Высокоэластическое состояние характеризуется значительными обратимыми деформациями (сотни процентов). Около точки  $T_t$  кроме упругой и высокоэластической деформации возникает и пластическая.

Кристаллические полимеры ниже температуры плавления  $T_k$  (кристаллизации) являются твердыми, но имеют различную жесткость (рис. 2.4, кривая 2) вследствие наличия аморфной части, которая может находиться в различных состояниях. При  $T_k$  кристаллическая часть плавится, и термомеханическая кривая почти скачкообразно достигает участка кривой 1, соответствующего высокоэластической деформации, как у некристаллического полимера.

Различные физические состояния полимера обнаруживаются при изменении его деформации с температурой. Графическая зависимость деформации от температуры, развивающейся за определенное время при заданном напряжении, называется *термомеханической кривой* (рис. 2.4). На кривых имеются три участка, соответствующие трем физическим состояниям. Средние температуры переходных областей называются температурами перехода. Для линейного некристаллизирующегося полимера (кривая 1) область I – область упругих деформаций (степень деформации 2–5 %), связанная с



Редкосетчатые полимеры (типа резин) имеют термомеханическую кривую типа 3. Узлы сетки препятствуют относительному перемещению полимерных цепей. В связи с этим при повышении температуры вязкого течения не наступает, расширяется высокоэластическая область и ее верхней границей становится температура химического разложения полимера  $T_x$ .

Температурные переходы ( $T_c$  и  $T_T$ ) являются одними из основных характеристик полимеров.

Зависимость напряжения от деформации для линейных и сетчатых полимеров различна. Линейные полимеры в стеклообразном состоянии обладают некоторой подвижностью сегментов, поэтому полимеры не так хрупки, как неорганические вещества.

При воздействии больших напряжений в стеклообразных полимерах развиваются значительные деформации, которые по своей природе близки к высокоэластическим. Эти деформации были названы А. П. Александровым вынужденно-эластическими, а само явление – вынужденной эластичностью. Вынужденно-эластические деформации проявляются в интервале температур  $T_c \dots T_{хр}$ , а при нагреве выше  $T_c$  они обратимы (рис. 2.5, а). Максимум на кривой называется пределом вынужденной эластичности.

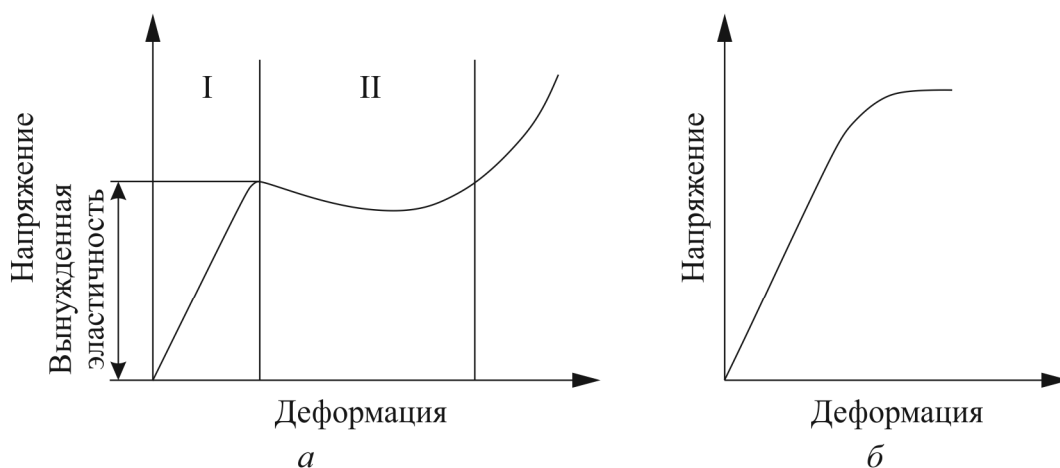


Рис. 2.5. Диаграммы растяжения: а – стеклообразного полимера; б – полимера с плотной сетчатой структурой. I – область упругих деформаций; II – область высокоэластической деформации

У полимеров с плотной сетчатой структурой под действием нагрузки возникает упругая и высокоэластическая деформация, пластическая деформация обычно отсутствует (рис. 2.5, б). По сравнению с линейными полимерами упругие деформации составляют относительно большую часть, высокоэластических деформаций гораздо меньше. Природа высокоэластической деформации, как и в линейных полимерах, состоит в обратимом изменении пространствен-

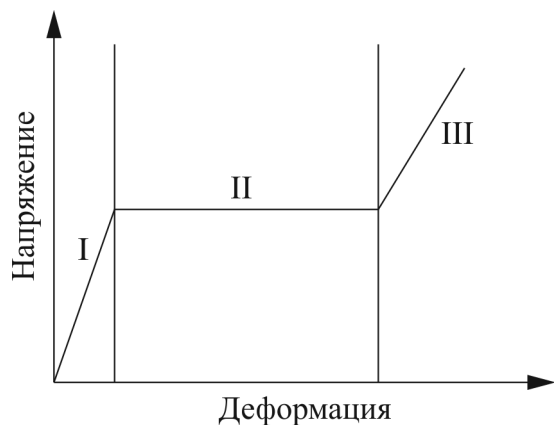


Рис. 2.6. Зависимость напряжения от деформации для кристаллического линейного полимера

ной формы полимерной молекулы, но максимальная деформация при растяжении обычно не превышает 5–15 %.

Для кристаллических полимеров зависимость напряжения от деформации выражается линией с четкими переходами (рис. 2.6). На первой стадии (участок I) удлинение пропорционально действующей силе. Затем внезапно на образце возникает «шейка», после чего удлинение возрастает при постоянном значении силы до значи-

тельной величины. На этой стадии шейка (участок II) удлиняется за счет более толстой части образца. Когда весь образец превратился в шейку, процесс переходит в третью стадию (участок III), заканчивающуюся разрывом. По структуре и свойствам материал шейки отличается от структуры и свойств исходного образца: элементы кристаллической структуры ориентированы в одном направлении (происходит рекристаллизация). Зависимость напряжения от деформации при разных температурах и постоянной скорости растяжения для аморфного и кристаллического полимеров приведена на рис. 2.7. При  $T < T_c$  кривые напряжения (деформация для кристаллического полимера) подобны кривым для стеклообразного полимера.

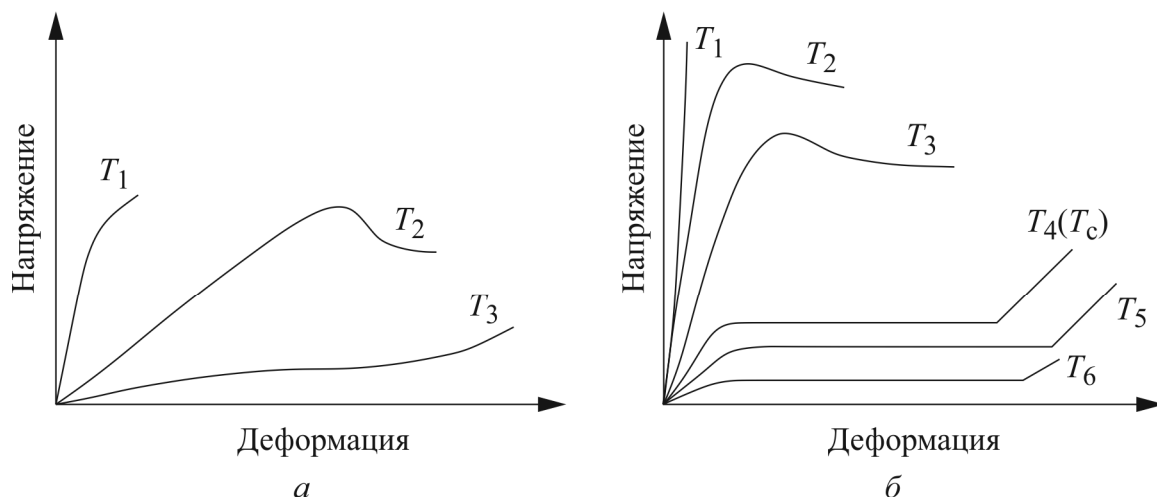


Рис. 2.7. Влияние температуры на характер кривых напряжение–деформация: а – аморфного термопласта ( $T_1 < T_2 < T_3$ ); б – кристаллического полимера ( $T_1 < T_6$ )

**Ориентационное упрочнение.** Полимеры как в кристаллическом, так и в стеклообразном состоянии могут быть ориентированы. Процесс осуществляется при медленном растяжении полимеров, находящихся в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии. Макромолекулы и элементы надмолеку-

лярных структур ориентируются в силовом поле, приобретают упорядоченную структуру по сравнению с неориентированными. Когда достигнута желаемая степень ориентации, температура опускается ниже  $T_c$  и полученная структура фиксируется.

В процессе ориентации возрастает межмолекулярное взаимодействие, что приводит к повышению  $T_c$ , снижению  $T_{xp}$  и особенно к повышению прочности. Материал приобретает анизотропные свойства. Различают одноосную ориентацию, применяемую для получения волокон, пленок, труб, и многоосную, протекающую одновременно в нескольких направлениях (например, в процессе получения пленок).

Прочность на разрыв в направлении ориентации увеличивается в 2–5 раз, но в перпендикулярном уменьшается и составляет 30–50 % прочности исходного материала. Модуль упругости в направлении одноосной ориентации увеличивается примерно в 2 раза. Высокая прочность сочетается с достаточной упругостью, что характерно только для высокополимеров.

Некоторые свойства ориентированных аморфных и кристаллических полимеров одинаковы, однако различаются фазовым состоянием, поэтому с течением времени у кристаллических полимеров улучшается их структура, а аморфные ориентированные полимеры чаще всего в дальнейшем дезориентируются (особенно при нагреве).

*Релаксационные свойства полимеров.* Механические свойства полимеров зависят от времени действия и скорости приложения нагрузок. Это обусловлено особенностями строения макромолекул. Под действием приложенных напряжений происходит как распрямление и раскручивание цепей (меняется их пространственная форма), так и перемещение макромолекул, пачек и других надмолекулярных структур. Все это требует определенного времени, и установление равновесия (релаксация) достигается не сразу (от  $10^{-4}$  с до нескольких суток и месяцев). Практическое значение имеют случаи релаксации напряжения при неизменяемом относительном удлинении и ползучесть при постоянной нагрузке в статических условиях. Когда образец мгновенно доведен до какого-то значения деформации  $\epsilon$ , и она поддерживается постоянной, то от перестройки структуры наблюдается постепенное падение напряжения в материале, происходит релаксация напряжения.

Для линейного полимера в условиях действия внешнего напряжения происходит перемещение макромолекул относительно друг друга. Напряжение постепенно снижается и в пределе стремится к нулю (рис. 2.8, а, кривая 1).

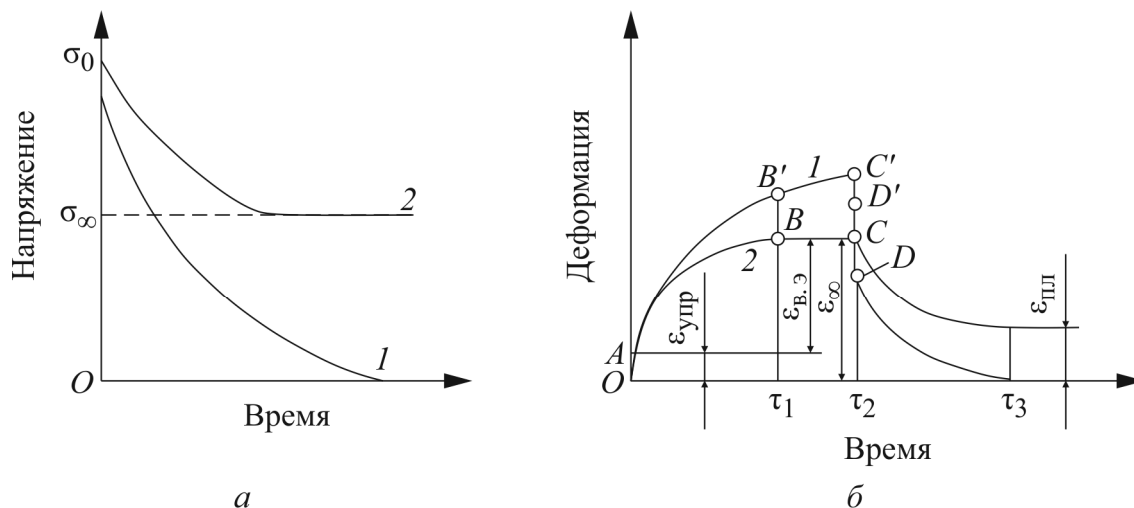


Рис. 2.8. Релаксация напряжения (а) и зависимость деформации от времени (б):  
 1 – для растянутого линейного; 2 – сетчатого полимеров

В сетчатых полимерах процесс релаксации не может нарушить межмолекулярные химические связи, поэтому напряжение стремится не к нулю, а к какому-то равновесному значению ( $\sigma_\infty$ ). Величина  $\sigma_\infty$  зависит от плотности химически сшитых цепей сетки (рис. 2.8, а, кривая 2).

Процесс релаксации при постоянном напряжении (ползучесть) показан на рис. 2.8, б: деформация меняется во времени. Как для линейного, так и для сетчатого полимеров вначале мгновенно развивается упругая деформация (участок  $O-A$ ). Затем от точки  $A$  в обоих образцах постепенно развивается равновесная высокоэластическая деформация. Для линейного полимера суммарная деформация ( $\epsilon = \epsilon_{упр} + \epsilon_{в.э} + \epsilon_{пл}$ ) более высокая. Через время  $\tau_1$  она продолжает расти (процесс течения), а в сетчатом полимере устанавливается равновесная высокоэластическая деформация  $\epsilon = \infty$  (пластическая деформация отсутствует).

После снятия нагрузки (время  $\tau_2$ ) упругая деформация ( $CD, C'D', OA$ ) исчезает мгновенно, высокоэластическая постепенно релаксирует в сетчатом полимере до нуля, а в линейном остается пластическая деформация. Для всех полимеров характерно повышение предела прочности с увеличением скорости нагружения (рис. 2.9). При этом уменьшается влияние неупругих деформаций. С уменьшением скорости нагружения влияние неупругих деформаций возрастает.

Для эластомеров графическая зависимость «напряжение  $\sigma$  – деформация  $\epsilon$ » при нагружении и разгрузении образца называется *петлей гистерезиса* (рис. 2.10). При быстром нагружении (кривая 1) значение деформации отстает от равновесного (кривая 3), а при разгрузении  $\epsilon$  выше равновесного (кривая 2). Равновесная деформация соответствует завершенности релаксационных процессов. На отрезке  $0 \dots \epsilon_1$  возникает пластическая деформация.

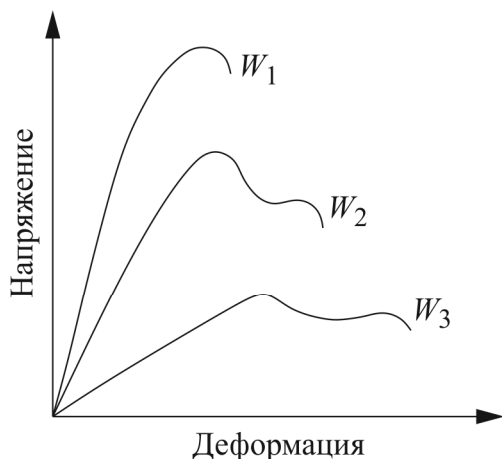


Рис. 2.9. Влияние скорости приложения нагрузки  $W$  на характер кривых растяжения ( $W_1 > W_2 > W_3$ )

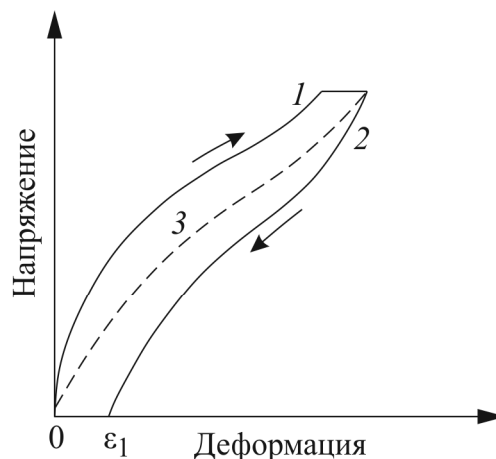


Рис. 2.10. Петля механического гистерезиса эластомеров: 1 — нагружение; 2 — разгрузка; 3 — равновесная кривая

Площадь петли гистерезиса — это разность между работой, затраченной на нагружение образца, и работой снятия нагрузки. Чем больше площадь петли гистерезиса, тем больше энергии рассеивается, тратится на нагрев и активацию химических процессов. При деформации полимерные материалы, так же как и металлы, обладают статическим и динамическим сопротивлением. Зависимость долговечности полимера от напряжения, температуры и структуры выражается формулой Журкова:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{U_0 - \gamma\sigma / (RT)},$$

где  $\tau_0$  — постоянная (для всех материалов  $10^{-12} \dots 10^{-13}$  с);  $U_0$  — постоянная для данного полимера (энергия химической связи в цепи);  $\gamma$  — постоянная для данного полимера (состояние структуры);  $\sigma$  — напряжение;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура. Следовательно, чем выше напряжение или температура, тем меньше долговечность.

*Старение полимеров.* Под старением полимерных материалов понимается самопроизвольное необратимое изменение важнейших технических характеристик, происходящее в результате сложных химических и физических процессов, развивающихся в материале при эксплуатации и хранении. Причиной старения являются свет, теплота, кислород, озон и другие немеханические факторы. Старение ускоряется при многократных деформациях; менее существенно на старение влияет влага.

Сущность старения заключается в сложной цепной реакции, протекающей с образованием свободных радикалов (реже ионов), которая сопровождается деструкцией и структурированием полимера. Обычно старение является результатом окисления полимера атмосферным кислородом. Если пре-

обладает деструкция, то полимер размягчается, выделяются летучие вещества (например, старение натурального каучука). При структурировании повышаются твердость, хрупкость, наблюдается потеря эластичности (бутадиеновый каучук, полистирол). При высоких температурах (200...500 °С и выше) происходит термическое разложение органических полимеров, причем пиролиз полимеров, сопровождаемый испарением летучих веществ, не является поверхностным явлением, а во всем объеме образца образуются молекулы, способные испаряться.

Стабильны к термодеструкции полимеры, обладающие высокой теплотой полимеризации (полиэтилен, полифенолы), полимеры с полярными заместителями (фторполимеры). Процессы старения ускоряются под действием механических напряжений. Стойки к озону кремнийорганические соединения. В тропической атмосфере устойчивы полиэтилен, политетрафторэтилен, полиамидные волокна, неустойчивы натуральный и синтетические каучуки, вискоза, хлопчатобумажные волокна.

Для замедления процессов старения в полимерные материалы добавляются стабилизаторы (органические вещества), антиоксиданты (амины, фенолы и др.). Длительность эксплуатации стабилизированных материалов значительно возрастает. Срок наступления хрупкости полиэтилена, стабилизированного сажей, составляет свыше 5 лет. Трубы из поливинилхлорида могут работать 10–25 лет.

*Радиационная стойкость полимеров.* Под действием ионизирующих излучений в полимерах происходят ионизация и возбуждение, которые сопровождаются разрывом химических связей и образованием свободных радикалов. Наиболее важными являются процессы сшивания или деструкции. При сшивании увеличивается молекулярная масса, повышаются теплостойкость и механические свойства. При деструкции, наоборот, молекулярная масса снижается, повышается растворимость, уменьшается прочность. К *структурирующимся полимерам* относятся полиэтилен, полипропилен, полисилоксаны, полистирол, фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы, поливинилхлорид, полиамиды, поликарбонат. Наиболее устойчивы к радиации полимеры, имеющие бензольное кольцо в виде боковой группы (полистирол). Структура  $C_6H_5$ -группы имеет большое число энергетических уровней, вследствие чего поглощенная энергия быстро рассеивается по всей молекуле, не вызывая химической реакции.

*Деструктурируются* политетрафторэтилен, политрифторхлорэтилен, нитроцеллюлоза, полиметилметакрилат. Для повышения радиационной стойко-

сти в полимеры вводят антирады (ароматические амины, фенолы, дающие эффект рассеяния энергии).

*Вакуум-стойкость полимеров.* Вакуум действует на полимерные материалы по-разному. Ухудшение их свойств связано с выделением из материала различных добавок (пластификаторов, стабилизаторов) и протеканием процессов деструкции. Оценка вакуум-стойкости дается по газопроницаемости, по газовыделению и времени сохранения конструкционной вакуум-плотности.

Газопроницаемость – техническая характеристика, определяющая поток газа или пара через уплотнитель (мембраны, диафрагмы, прокладки). На газопроницаемость влияют состав, структура полимера, а также природа газа и температура. Газопроницаемость меньше у полярных линейных полимеров, а при наличии гибких макромолекул (каучуки) она возрастает. При введении пластификаторов газопроницаемость растет, а минеральные наполнители ее снижают. На газопроницаемость влияет вид газа: для азота она меньше, чем для кислорода и особенно водорода.

### **Глава 3. ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ**

Пластические массы (пластмассы) – это синтетические материалы, получаемые на основе органических и элементоорганических полимеров.

#### **3.1. Общая характеристика пластических масс**

Свойства пластмасс определяются свойствами полимеров, составляющих их основу.

*По составу* пластмассы могут быть простыми (термопласты – химические полимеры линейной или разветвленной структуры) и сложными (помимо полимеров содержащие различные добавки: наполнители, красители, пластификаторы, отвердители и т. д.).

*Связующее вещество* является обязательным компонентом. Такие простые пластмассы, как полиэтилен, вообще состоят из одного связующего вещества.

*Наполнителями* служат твердые материалы органического и неорганического происхождения. Наполнители придают пластмассам прочность, твердость, теплостойкость, а также некоторые специальные свойства, например антифрикционные или наоборот фрикционные. Кроме того, наполнители снижают усадку при прессовании.

В зависимости от наполнителя различают пресс-порошковые, волокнистые и слоистые пластмассы, а также пенопласты, когда наполнитель применяется в виде газа (воздух или нейтральный газ).

*Пластификаторы* представляют собой нелетучие жидкости с низкой температурой замерзания. Растворяясь в полимере, пластификаторы повышают его способность к пластической деформации. Пластификаторы вводят для расширения температурной области высокоэластического состояния, снижения жесткости пластмасс и температуры хрупкости. В качестве пластификатора применяют сложные эфиры, низкомолекулярные полимеры и др.

В состав пластмасс могут также входить стабилизаторы, отвердители, красители и другие вещества.

*Стабилизаторы* вводят в пластмассы для повышения долговечности. Светостабилизаторы предотвращают фотоокисление, а антиокислители – термоокислительные реакции.

*Отвердители* изменяют структуру полимеров, влияя на свойства пластмасс. Чаще используют отвердители, ускоряющие полимеризацию. К ним относятся оксиды некоторых металлов, уротропин и др.

*Специальные химические добавки* вводят с различными целями; например, сильные органические яды – фунгициды – для предохранения пластмасс от плесени и поедания насекомыми в условиях тропиков.

*Смазывающие вещества* (стеарин, олеиновая кислота) применяют для предотвращения прилипания пластмассы к оборудованию при производстве и эксплуатации изделий.

*Красители и пигменты* придают пластмассам желаемую окраску.

Для пластмасс характерны следующие свойства:

– низкая плотность (обычно  $1...1,8 \text{ г/см}^3$ , в некоторых случаях  $0,02...0,04 \text{ г/см}^3$ );

– высокая коррозионная стойкость. Пластмассы не подвержены электрохимической коррозии, на них не действуют слабые кислоты и щелочи. Существуют пластмассы, стойкие к воздействию концентрированных кислот и щелочей. Большинство пластмасс безвредны в санитарном отношении;

– высокие диэлектрические свойства;

– хорошая окрашиваемость в любые цвета. Некоторые пластмассы могут быть изготовлены прозрачными, не уступающими по оптическим свойствам стеклам;

– механические свойства широкого диапазона. В зависимости от природы выбранных полимеров и наполнителей пластмассы могут быть твердыми и прочными или же гибкими и упругими. Ряд пластиков по своей механической прочности превосходит чугун и бронзу. При одной и той же массе пластмассовая конструкция может по прочности соответствовать стальной;



– антифрикционные свойства. Пластмассы могут служить полноценными заменителями антифрикционных сплавов (оловянных бронз, баббитов и др.). Например, полиамидные подшипники скольжения длительное время могут работать без добавления смазочного материала;

– высокие теплоизоляционные свойства. Все пластмассы, как правило, плохо проводят теплоту, а теплопроводность таких теплоизоляторов, как пено- и поропласты, почти в 10 раз меньше, чем у обычных пластмасс;

– хорошие технологические свойства.

Изделия из пластмасс изготавливают способами безотходной технологии (без снятия стружки) – литьем, прессованием, формованием с применением невысоких давлений или в вакууме.

Недостатком большинства пластмасс является их невысокая теплостойкость (100...120 °С). В настоящее время верхний температурный предел для некоторых пластмасс поднялся до 300...400 °С. Пластмассы могут работать при умеренно низких температурах (до –70 °С), а в отдельных случаях – при криогенных температурах. Недостатками пластмасс также являются их низкая твердость, склонность к старению, ползучесть, нестойкость к большим статическим и динамическим нагрузкам. Однако достоинства пластмасс значительно превосходят их недостатки, что обуславливает высокие темпы роста их ежегодного производства.

Свойства пластмасс зависят от состава отдельных компонентов, их сочетания и количественного соотношения, что позволяет изменять характеристики пластиков в достаточно широких пределах.

*По характеру связующего вещества* пластмассы подразделяют на *термопластичные (термопласты)*, получаемые на основе термопластичных полимеров, и *терморективные (реактопласты)*, получаемые на основе терморективных смол. Термопласты удобны для переработки в изделия, дают незначительную усадку при формовании (1–3 %). Материал отличается большой упругостью, малой хрупкостью и способностью к ориентации. Обычно термопласты изготавливают без наполнителя. В последние годы стали применять термопласты с наполнителями в виде минеральных и синтетических волокон (органопласты).

Терморективные полимеры после отверждения и перехода связующего в термостабильное состояние хрупки, часто дают большую усадку (до 10–15 %) при их переработке, поэтому в их состав вводят усиливающие наполнители.

*По виду наполнителя* пластмассы делят на порошковые (карболиты) с наполнителями в виде древесной муки, графита, талька и др.; волокнистые с

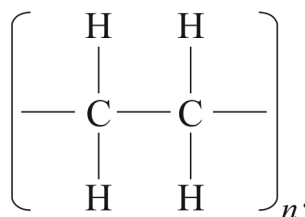
наполнителями в виде очесов хлопка и льна (волокниты), стеклянного волокна (стекловолокниты), асбеста (асбоволокниты); слоистые, содержащие листовые наполнители (листы бумаги в гетинаксе, хлопчатобумажные, стеклянные, асбестовые ткани в текстолите, стеклотекстолите и асботекстолите, древесный шпон в древесно-слоистых пластиках); газонаполненные пено- и поропласты (наполнитель – воздух или нейтральные газы).

### 3.2. Термопластичные пластмассы (термопласты)

В основе этих пластмасс лежат полимеры линейных и разветвленных структур, иногда в состав вводят пластификаторы. Они способны работать при температуре до 70 °С, а специальные термостойкие полимеры до 400...600 °С. Предел прочности термопластов 10...100 МПа, модуль упругости  $(1,8...3,5) \cdot 10^3$  МПа. Длительное статическое нагружение снижает прочность термопласта из-за появления вынужденно-эластической деформации.

Основные виды термопластов:

1. *Полиэтилен (ПЭ)*, структурная формула



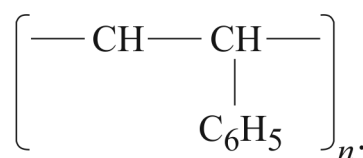
Неполярен, получается полимеризацией газа этилена при низком или высоком давлении. По плотности полиэтилен подразделяют на полиэтилен низкой плотности, получаемый в процессе полимеризации при высоком давлении (ПЭВД), содержащий 55–65 % кристаллической фазы, и полиэтилен высокой плотности, получаемый при низком давлении (ПЭНД), имеющий кристалличность до 74–95 %. Чем выше плотность и кристалличность полиэтилена, тем выше прочность и теплостойкость материала. Длительно полиэтилен можно применять при температуре до 60...100 °С. Морозостойкость достигает –70 °С и ниже. Полиэтилен химически стоек и при нормальной температуре нерастворим ни в одном из известных растворителей.

Недостатком полиэтилена является его подверженность старению. Для защиты от старения в полиэтилен вводят стабилизаторы и ингибиторы (2–3 % сажи замедляют процессы старения в 30 раз). Под действием ионизирующего излучения полиэтилен твердеет: приобретает большую прочность и теплостойкость.

*Полиэтилен высокого давления (ПЭВД)* имеет более разветвленные макромолекулы; способен длительно работать при температуре 60...100 °С. Мо-

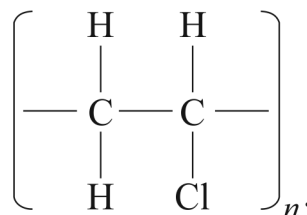
розостоек до  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , химически стоек в растворителях, при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  – эластичный диэлектрик. Подвержен старению, т. е. изменению свойств со временем. Для защиты от старения вводят сажу (2–3 %). Выпускается в виде пленки, листов, труб, блоков. Применяется для изоляции проводов, коррозионно-стойких труб, прокладок, уплотнителей, шлангов, деталей высокочастотных установок, оболочек контейнеров.

2. *Полистирол (ПС)*, структурная формула:



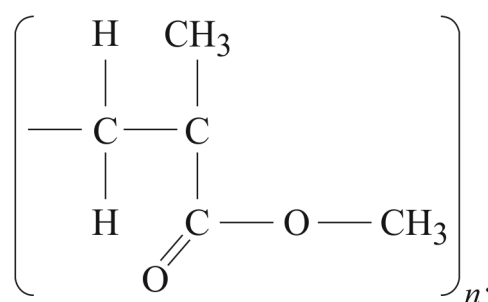
Полярный, аморфный, имеющий преимущественно линейное строение. Обладает высокой твердостью и жесткостью. Имеет высокие диэлектрические свойства, химическую стойкость к щелочам, кислотам и маслам. При температуре выше  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  разлагается с образованием стирола. Полистирол хрупок при низких температурах, на поверхности постепенно образуются трещины, приводящие к разрушению.

3. *Поливинилхлорид (ПВХ)* – линейный аморфный полимер, структурная формула



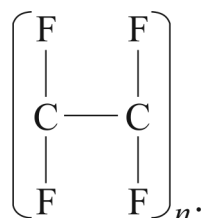
Полярный полимер, существует в двух видах – блочный винипласт и пластикат. Винипласт содержит стабилизаторы, а пластикат – пластификаторы. ПВХ стоек во многих химически активных средах. Применяют в качестве защитных покрытий, в виде труб для подачи агрессивных газов, жидкости, воды. Пластикат, содержащий до 40 % пластификатора, выпускается в виде труб, листов, лент; используется как кожзаменитель, уплотнитель гидросистем, изолятор проводов.

4. *Полиметакрилат* (органическое стекло), структурная формула



Аморфный полимер, полярен, прозрачен, стоек к разбавленным кислотам и щелочам, но растворяется в органических кислотах; может работать при температуре от  $-60$  до  $+80$  °С. Выпускается в виде листов  $0,8...4$  мм для изготовления многослойных стекол (триплексов), остекления кабин самолетов и автомобилей, создания оптических линз.

5. *Политетрафторэтилен* (фторопласт 4), структурная формула



Неполярен, имеет аморфно-кристаллическую структуру, способен работать при температуре до  $250$  °С. Имеет невысокую твердость, обладает уникальной химической стойкостью в соляной, серной, азотной кислотах, царской водке, в щелочах и перекисях. Этот материал не горит и не смачивается водой и многими жидкостями. Хрупкость наступает при  $-269$  °С, а пластичность сохраняется до  $-80$  °С. Имеет низкий коэффициент трения ( $0,04$ ), не зависящий от температуры.

Недостатком являются токсичность из-за выделения фтора во время работы при высоких температурах и трудность переработки из-за низкой пластичности.

#### Основные характеристики термопластов

Материал	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Рабочая температура, °С		$\sigma_b$ , МПа при растяжении	Модуль упругости, МПа	$\delta$ , % на разрыв	Ударная вязкость, КДж/м <sup>2</sup>
		min	max				
Полиэтилен ПЭВД	913...29	-70	105	10...17	120...260	15...20	Не ломается
Полиэтилен ПЭНД	949...53	-70	125	18...35	650...750	10...12	2...150
Полистирол	1050...080	-20	90	35	2700	1,5	16...20
Фторопласт4	215...2240	-269	250	14...35	470...850	250...500	10...100
Поливинилхлорид	1400	-40	80	40...120	2600...3000	5...100	75...80
Полиметил-акрид	1200	-60	60	63...100	2900...4160	2,5...20	8...18

Служит для изготовления деталей, стойких к действию агрессивных сред (емкости для хранения сильных окислителей, аккумуляторы, трубы, шланги, мембраны, уплотнители, антифрикционные покрытия на металлических втулках, подшипниках, электрических и радиотехнических деталях). Свойства некоторых термопластов приведены в таблице.

### 3.3. Терморреактивные пластмассы (терморреактопласты)

Эти материалы изготавливаются на основе терморреактивных смол – формальдегидных, аминокальдегидных, эпоксидных, кремнеорганических, полиамидных, полиэфиров, которые являются связующим веществом. Смолы склеивают как отдельные слои наполнителя, так и элементарные волокна, воспринимая нагрузку одновременно с ними. Это полярные материалы, имеющие коэффициент линейного расширения, близкий к наполнителю – порошкам, волокнам и др.

*Пластмассы с порошковым наполнителем.* В качестве наполнителя применяются *древесная мука, молотые кварц, асбест, слюда, графит* и т. д. Эти пластмассы имеют невысокие механические свойства, но водостойки, химически стойки, обладают повышенными электроизоляционными показателями, устойчивы к влажному тропическому климату.

Пластмассы на основе резольных и наволочных смол с асбестовым или слюдяным наполнителем жаростойки и влагостойки. Маркируются эти пластмассы буквой К, номером связующей смолы и цифрой, соответствующей наполнителю: целлюлоза – 1, древесная мука – 2, слюдяная мука – 3, плавиковый шпат – 4, молотый кварц – 5, асбест – 6. Например, К220-2-3: резольная смола № 220, древесная (2) и слюдяная (3) мука.

Пресс-порошки делятся на три группы: 1) для ненагруженных деталей, 2) для деталей электротехнического назначения, 3) специального назначения (влаго- и теплостойкие, грибовстойкие, повышенной прочности).

*Пластмассы с волокнистым наполнителем.* В зависимости от наполнителя различают следующие марки пластмасс: *хлопковые очесы – волокнит (Вл), асбестовые нити – асбоволокнит (Кб, КФ3), стеклянное волокно – стекловолокнит (АГ-4В, АГ-4С)*. Эти материалы обладают большей, чем порошковые пластмассы, ударной вязкостью и прочностью при растяжении.

*Асбоволокниты.* Наполнитель – асбест, связующее – формальдегидная смола. Применяют для фрикционных дисков, колодок тормозов.

*Стекловолокниты.* Наполнитель – стекловолокно, связующее – синтетическая смола. Применяют для деталей любой конфигурации, работающих в диапазоне температур –60...200 °С. Волокниты применяют также для деталей общего технического назначения: силовые детали (шкивы, маховики, втулки), электроизоляторы.

*Слоистые пластмассы (текстолиты).* Наполнитель – листы различных материалов, уложенные слоями. Они придают материалу пластичность но формируют анизотропию свойств. Связующими являются различные смолы.

Материал выпускают в виде заготовок, труб, листов, из которых делают различные детали.

*Текстолит.* Наполнитель – хлопчатобумажная ткань, связующее – термоактивные смолы. По назначению подразделяются на конструктивные (ПТК, ПТ, ПТМ), электротехнические (А, БГ, ВЧ), гибкие – прокладочные. Применяются для изготовления зубчатых колес, вкладышей подшипников. Могут заменять бронзу. Рабочая температура не должна превышать 90 °С. Вкладыши подшипников применяют в прокатных станах, турбинах, насосах и т. д.

*Асботекстолит.* Наполнитель – асбестовая ткань и до 43 % – связующие смолы. Это конструкционный, фрикционный и термоизоляционный материал. Применяют для изготовления лопаток бензонасосов, фрикционных дисков, тормозных колодок, в качестве теплозащитного и теплоизоляционного материала.

*Стеклотекстолит.* Наполнитель – стеклянные ткани из органического стекла. Обладает высокой прочностью ( $\sigma_B > 500$  МПа), по удельной прочности превосходит металлические сплавы, устойчив к коррозии, теплостоек, имеет высокие диэлектрические свойства. Широко применяется в самолетостроении, электротехнике (обшивка крыльев, закрылки, детали оперения и т. д.).

Марки: КАСТ (основа – формальдегидная смола), СТК, СТК-9Ф, СК-9А (основа – кремнийорганические смолы).

*ДСП* – древесно-слоистая пластмасса. Наполнитель – тонкие листы древесного шпона, пропитанные феноло- и крезольно-формальдегидным смолами и спрессованные в виде листов и плит. ДСП имеет высокие физико-механические свойства, низкий коэффициент трения. Заменяет текстолит, цветные сплавы. Применяют для зубчатых колес, работающих без шума, подшипников, втулок, шкивов, деталей лодок, текстильных машин и т. д.

*Гетинакс.* Наполнитель – бумага, основа – различные смолы. Различают два вида пластмасс – электротехнические и декоративные. Декоративный вид пластмасс работает при температуре 120...140 °С, устойчив к химическому воздействию. Применяется для обшивки вагонов, кабин самолетов, кают, в строительстве.

### **3.4. Газонаполненные пластмассы**

Газонаполненные пластмассы – гетерогенные дисперсные системы, состоящие из твердой или упругоэластичной фаз. Структура этих пластмасс – эластичный полимер как связка, образующая стенки элементарных ячеек или пор с распределенной в них фазой – наполнителем (газом). Подобная структура определяет малую плотность и высокие теплоизоляционные и звукоизоляционные свойства.

*Пенопласт* изготавливается на основе полистирола, поливинилхлорида, фенола, эпоксидных смол, полиуретана, поролона и др. полимеров при их вспенивании в состоянии высокоэластичной деформации, т. е. при температурах, превышающих  $T_c$  на 10...20 °С. Пенопласты имеют ячеистую структуру, в которой газообразные наполнители отделены друг от друга и от окружающей среды тонким слоем полимера.

Пористая структура достигается введением в состав смол газообразователей –  $(NH_4)CO_3$ ,  $NaHCO_3$ , органических порофоров (азодинитрил, подиизоцианид и др.). Пенополистирол (ПС), пенополивинил-хлорид (ПВХ) способны работать до +60 °С. Фенолкаучуковые пенопласты способны работать до 120 °С. Добавление в их состав алюминиевой пудры (ФК-20-А-20) повышают рабочую температуру до 250 °С.

Используются пенопласты как теплоизоляционный материал, применяемый в холодильниках, рефрижераторах, для ударопоглощающей тары, звукоизоляторов и т. д.

*Поропласты* (губчатые материалы) – открытая дырчатая структура, система ячеек с частично разрушенными перегородками. Газообразная фаза в такой системе может циркулировать. Изготавливают поропласты на основе простых полимеров, вводя в состав композиций вещества, способные выкипать при нагреве или вымываться, что приводит к образованию пор. Поропласты выпускают в виде блоков с пленкой на поверхности. Эти материалы отличаются высокой звукопоглощающей способностью.

*Сотопласты* изготавливают из гофрированных листов полимера, склеенных в виде пчелиных сот. Применяются для обшивки панелей и как теплоизоляционный, электроизоляционный материал.

## **Глава 4. РЕЗИНЫ**

Резиной называется продукт специальной обработки (вулканизации) смеси каучука и серы с различными добавками. Вулканизация – превращение каучука в резину с участием так называемых вулканизирующих агентов и под действием ионизирующей радиации.

Каучуки являются полимерами с линейной структурой и при вулканизации превращаются в высокоэластичные редкосетчатые материалы – резины. Вулканизирующими добавками вместе с серой служат и другие вещества. С увеличением содержания вулканизатора (серы) сетчатая структура резины становится более частой и менее эластичной. При максимальном насыщении

серой (30–50 %) получают твердую резину (эбонит), при насыщении серой 10–15 % – полутвердую резину. Обычно в резине содержится 5–8 % серы.

Для ускорения вулканизации вводят ускорители, например оксид цинка.

Резина как технический материал отличается от других материалов высокими эластическими свойствами, которые присущи каучуку – главному исходному компоненту резины. Она способна к очень большим деформациям (относительное удлинение достигает 1000 %), которые почти полностью обратимы. При нормальной температуре резина находится в высокоэластическом состоянии, и ее эластические свойства сохраняются в широком диапазоне температур.

Модуль упругости резины лежит в пределах 1...10 МПа, т. е. в тысячи и десятки тысяч раз меньше, чем у других материалов. Особенностью резины является ее малая сжимаемость (для инженерных расчетов резину считают несжимаемой); коэффициент Пуассона 0,4...0,5, тогда как для металла эта величина составляет 0,25...0,30. Другой особенностью резины как технического материала является релаксационный характер деформации. При нормальной температуре время релаксации может составлять  $10^{-4}$  с и более. При работе резины в условиях многократных механических напряжений часть энергии, воспринимаемой изделием, теряется на внутреннее трение (в самом каучуке и между молекулами каучука и частицами добавок); это трение преобразуется в теплоту и является причиной гистерезисных потерь. При эксплуатации толстостенных деталей (например, шин) вследствие низкой теплопроводности материала нарастание температуры в массе резины снижает ее работоспособность.

Кроме отмеченных особенностей для резиновых материалов характерны высокая стойкость к истиранию, газо- и водонепроницаемость, химическая стойкость, электроизолирующие свойства и небольшая плотность.

#### **4.1. Состав и классификация резин**

Главным исходным компонентом резины, придающим ей высокие эластические свойства, является каучук. Каучуки бывают натуральные (НК) и синтетические (СК). Натуральный каучук получают коагуляцией латекса (молочного сока) каучуконосных деревьев, растущих в Бразилии, Юго-Восточной Азии, на Малайском архипелаге. Синтетические каучуки (бутадиеновые, бутадиен-стирольные и др.) получают методами полимеризации. Помимо каучука в состав резин входит комплекс веществ.

*Вулканизирующие вещества* (агенты) участвуют в образовании пространственно-сетчатой структуры вулканизата. Обычно в качестве таких ве-



ществ применяют серу и селен, для некоторых каучуков – перекиси. Для резины электротехнического назначения вместо элементарной серы, которая взаимодействует с медью, применяют органические сернистые соединения – тиурам (тиурамовые резины).

*Ускорители* процесса вулканизации – полисульфиды, оксиды свинца, магния и другие влияют как на режим вулканизации, так и на физико-механические свойства вулканизатов. Ускорители проявляют свою наибольшую активность в сочетании с оксидами некоторых металлов (цинка и др.), называемых поэтому в составе резиновой смеси активаторами.

*Противостарители* (антиоксиданты) замедляют процесс старения резины, который ведет к ухудшению ее эксплуатационных свойств. Существуют противостарители химического и физического действия. Действие первых заключается в том, что они задерживают окисление каучука в результате окисления их самих или за счет разрушения образующихся перекисей каучука (применяются альдоль, неозон Д и др.). Физические противостарители (парафин, воск) образуют поверхностные защитные пленки; они применяются реже.

*Мягчители* (пластификаторы) облегчают переработку резиновой смеси, увеличивают эластические свойства каучука, повышают морозостойкость резины. В качестве мягчителей вводят парафин, вазелин, стеариновую кислоту, битумы, дибутилфталат, растительные масла. Количество мягчителей составляет 8–30 % массы каучука.

*Наполнители* по воздействию на каучук подразделяют на активные (усиливающие) и неактивные (инертные). Активные наполнители (углеродистая сажа и белая сажа – кремнекислота, оксид цинка и др.) повышают механические свойства резин: прочность, сопротивление истиранию, твердость. Неактивные наполнители (мел, тальк, барит) вводятся для удешевления резины.

Часто в состав резиновой смеси вводят *регенерат* – продукт переработки старых резиновых изделий и отходов резинового производства. Кроме снижения стоимости регенерат повышает качество резины, снижая ее склонность к старению.

*Красители* минеральные или органические вводят для окраски резин. Некоторые красящие вещества (белые, желтые, зеленые) поглощают коротковолновую часть солнечного спектра и этим защищают резину от светового старения.

В настоящее время резиновые материалы классифицируются по виду сырья, виду наполнителя, степени упорядочения макромолекул, пористости, экологическим способам переработки, типам теплового старения и изменению объема после пребывания в нефтяной жидкости.

Классификация по виду сырья учитывает наименование каучуков, явившихся исходным сырьем при производстве резиновых материалов: НК – натуральный каучук, СКБ – синтетический каучук бутадиеновый, СКС – бутадиен-стирольный каучук, СКИ – синтетический каучук изопреновый, СКН – бутадиен-нитрильный каучук, СКФ – синтетический фторсодержащий каучук, СКЭП – сополимер этилена с пропиленом, ХСПЭ – хлорсульфополиэтилен, БК – бутилкаучук, СКУ – полиуретановые каучуки.

По виду наполнители для резиновых материалов делят на *порошкообразные* и *ткани*.

По степени упорядоченности макромолекул и пористости резиновые материалы могут быть *мягкими*, *жесткими* (эбонитовыми), *пористыми* (губчатыми) и *пастообразными*. Плотность губчатой резины 100...750 кг/м<sup>3</sup>.

Среди технологических способов переработки резиновых материалов используются *выдавливание*, *прессование* и *литье*.

По тепловому старению существуют *семь типов*: Т07, Т10, Т15, Т17, Т20, Т22, Т25. По изменению объема после пребывания в нефтяной жидкости различают *семь классов*: К1, ..., К7.

Наиболее крупные потребители резины – шинная промышленность (свыше 50 %) и промышленность резинотехнических изделий (более 22 %).

#### **4.2. Классификация резиновых материалов по назначению и области применения**

Резиновые материалы делят на группы *общего* и *специального назначения*. Для резин общего назначения основными компонентами являются неполярные каучуки – НК, СКИ, СКС и СКВ. Резины на основе НК отличаются высокой эластичностью, прочностью, водо- и газонепроницаемостью, высокими электроизоляционными свойствами: удельное электросопротивление  $\rho_{0V} = 3 \cdot 10^{14} \dots 23 \cdot 10^{18}$  Ом · см; диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 2,5$ . Наибольшее распространение в промышленности получили резины на основе СКС (СКС-10, СКС-30, СКС-50). Это резины, которые хорошо работают при многократных деформациях, имеют хорошее сопротивление старению; по газонепроницаемости и диэлектрическим свойствам они равноценны резинам на основе НК.

Резиновые материалы общего назначения используются для производства изделий, работающих в воде, на воздухе, в слабых растворах кислот и щелочей при температурах эксплуатации –35...130 °С. Такими изделиями являются шины, рукава, конвейерные ленты, изоляция кабелей и др.

Резиновые материалы специального назначения делятся на *бензо- и маслостойкие, химически стойкие, коррозионно-стойкие, светостойкие, тепло- и морозостойкие, электротехнические и износостойкие*.

Бензо- и маслостойкие резиновые материалы изготавливают на основе наирита, тиокола, СКН и других типов каучуков. Их основные потребительские свойства – устойчивость к воздействию гидравлических жидкостей, масло-, бензо- и озоностойкость, а также водонепроницаемость. Резины, стойкие к воздействию гидравлических жидкостей, изготавливают: 1) для работы в масле – на основе СКН; 2) для кремнийорганических жидкостей – на основе каучуков НК; 3) СКМС-10 и др.

Бензо- и маслостойкие резины на основе каучуков СКН могут работать в среде бензина, топлива и масел в интервале температур от  $-30$  до  $130$  °С. Акрилатные резины (марки БАК) теплостойки, обладают адгезией к полимерам и металлам, стойки к действию серосодержащих масел и кислорода, но обладают малой эластичностью, низкой морозостойкостью и невысокой стойкостью к воздействию горячей воды и пара. Из бензо- и маслостойких резин изготавливают шины, варочные камеры, диафрагмы и т. д. Акрилатные резины широко применяют в автомобилестроении.

Химически стойкие резиновые материалы изготавливают на основе бутадиенкаучука. К изделиям из таких резин предъявляются повышенные требования по устойчивости к маслам, бензинам, растворителям и теплостойкости. Они используются, например, для изготовления транспортных лент подачи горючих материалов.

Коррозионно-стойкие резиновые материалы изготавливают на основе ХСПЭ. Они – незаменимый конструкционный материал для изделий, работающих в морской воде. Кроме всего прочего, они не обрастают при эксплуатации водорослями и микроорганизмами.

Свето- и озоностойкие резиновые материалы изготавливают на основе насыщенных каучуков – СКФ, СКЭП, ХСПЭ и БК. Резины на основе фторсодержащего каучука (СКФ) устойчивы к тепловому старению, воздействию масел, топлива, различных растворителей (даже при повышенных температурах), негорючи, обладают высоким сопротивлением истиранию, но имеют низкую эластичность и малую стойкость к большинству тормозных жидкостей. Резины на основе СКФ и этиленпропиленовых каучуков (СКЭП) стойки к действию сильных окислителей ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_3$  и др.) и не разрушаются при работе в атмосферных условиях в течение нескольких лет. Резины на основе

хлорсульфополиэтиленового каучука (ХСПЭ) применяют как конструкционный материал (противокоррозионные, не обрастающие в морской воде водорослями и микроорганизмами покрытия), а также для защиты от гамма-излучения. Резины на основе бутилкаучука (БК) широко применяют в шинном производстве, а также для изготовления изделий, работающих в контакте с концентрированными кислотами и другими химикатами. Свето- и озоностойкие резиновые материалы предназначены для масло- и бензостойких изделий – гибких шлангов, диафрагм, уплотнителей и др.

Теплостойкие резиновые материалы изготавливают на основе НК, СКТ и СКС. Морозостойкими являются резины на основе каучуков, имеющих низкие температуры стеклования – НК, СКС-10, СКТ. Эти резиновые материалы используются для сверхтепло- и морозостойких изделий, электротехнических деталей и др.

Электротехнические резиновые материалы делятся на две группы: *изоляционные* и *проводящие*. Электроизоляционные резиновые материалы изготавливают на основе неполярных каучуков НК, СКБ, СКС, СКТ и БК. Их электрические свойства:  $\rho_{0V} = 10^{11} \dots 10^{15} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ;  $\epsilon = 2,5 \dots 4$ . Электропроводящие резины для экранированных кабелей получают из натурального, синтетического бутадиенового каучуков, наирита с обязательными добавками сажи и графита в количестве 65–70 % от массы каучука. Удельное сопротивление проводящих резин  $\rho_{0V} = 10^2 \dots 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ .

Износостойкие резиновые материалы изготавливают на основе СКУ. Рабочие температуры резин составляют  $-30 \dots 130 \text{ }^\circ\text{C}$ . Они предназначены для производства шин, амортизаторов, буферов, клапанов, обкладок в транспортных системах, для абразивных материалов, обуви и др.

## Глава 5. СТЕКЛА

Неорганическое стекло – это однородное аморфное вещество, получаемое при затвердевании расплава оксидов. Оно не имеет определенной точки плавления или затвердевания и при охлаждении переходит из расплавленного, жидкого состояния, в высоковязкое состояние, а затем в твердое, сохраняя при этом неупорядоченность и неоднородность внутреннего строения.

В составе стекла могут содержаться оксиды трех типов: *стеклообразующие*, *модифицирующие* и *промежуточные*. Стеклообразующими являются оксиды кремния, бора, фосфора, германия, мышьяка. К модифицирующим относятся оксиды щелочных (Na, K) и щелочноземельных (Ca, Mg, Ba) металлов.

Модифицирующие оксиды вводят в процессе варки стекол. Глинозем  $Al_2O_3$  повышает механическую прочность, а также термическую и химическую стойкость стекол. При добавке  $V_2O_5$  повышается скорость стекловарения, улучшается осветление и уменьшается склонность к кристаллизации. Оксид свинца  $PbO$ , вводимый при изготовлении оптического стекла и хрусталя, повышает показатель преломления. Оксид цинка  $ZnO$  понижает температурный коэффициент линейного расширения стекла, благодаря чему повышается его термическая стойкость. Промежуточными являются оксиды алюминия, свинца, титана, железа, которые могут замещать часть стеклообразующих оксидов.

Технологические добавки, вводимые в состав стекол, делят по их назначению на следующие группы:

- *осветлители* – вещества, способствующие удалению из стекломассы газовых пузырей (сульфат натрия, плавиковый шпат);
- *обесцвечиватели* – вещества, обесцвечивающие стекольную массу;
- *глушители* – вещества, делающие стекло непрозрачным.

Стеклообразующие оксиды ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $P_2O_5$ ) образуют пространственную сетку из однородных звеньев-полиэдров, а модифицирующие оксиды, располагаясь внутри ячеек сетки, ослабляют или разрывают связи в стеклообразующих оксидах и снижают прочность, термо- и химическую стойкость стекла, но позволяют регулировать температуру его размягчения и другие свойства (см. рисунок-схему).

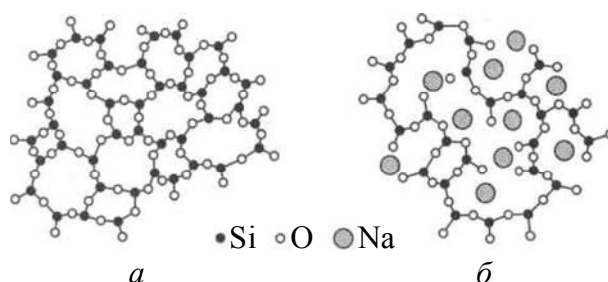


Схема непрерывной структурной сетки стекла: *а* – кварцевого; *б* – натрийсиликатного

Химический состав стекла можно изменять в широких пределах, поэтому и свойства стекла могут быть различными. По химическому составу в зависимости от природы стеклообразующих оксидов различают *силикатное*, *алюмосиликатное*, *боросиликатное*, *алюмоборосиликатное* и другие виды стекла.

В зависимости от содержания модификаторов стекло может быть щелочным и бесщелочным.

По назначению различают строительное (оконное, стеклблоки), бытовое (стеклотара, посуда) и техническое (оптическое, электротехническое, химическое и др.) стекло.

Свойства неорганических стекол изотропны. К основным свойствам относятся:

- плотность 2200...6500 кг/м<sup>3</sup> (для стекол с оксидами свинца – до 8000 кг/м<sup>3</sup>);
- температуры стеклования для промышленных стекол 425...600 °С, размягчения 600...800 °С;
- коэффициент теплопроводности 0,7...15 Вт/(м · К);
- температурный коэффициент линейного расширения для кварцевых стекол  $5,6 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , для строительных стекол  $9,0 \cdot 10^{-8} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ;
- $\sigma_{\text{сж}} = 500...2000 \text{ МПа}$ ,  $\sigma_{\text{раст}} = 30...90 \text{ МПа}$ ,  $\sigma_{\text{изг}} = 50...150 \text{ МПа}$ .

К потребительским свойствам неорганических стекол относятся прозрачность, высокая стойкость к атмосферным воздействиям, водо- и воздухопроницаемость, термостойкость. Термостойкость стекла характеризует его долговечность в условиях резких изменений температуры и определяется разностью температур, которую стекло может выдержать без разрушения при резком охлаждении в воде ( $T = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). Для большинства видов стекол термостойкость колеблется от 90 до 170 °С, а для кварцевого стекла она составляет 800...1000 °С.

Стекло поддается механической обработке: его можно пилить циркулярными пилами с алмазной набивкой, обтачивать победитовыми резцами, резать алмазом, шлифовать, полировать.

*Техническое стекло* по области применения делится на *электротехническое, транспортное, оптическое, светотехническое, термостойкое, тугоплавкое, легкоплавкое* и др.

**Электротехническое стекло** имеет высокие значения удельного электросопротивления, большую электрическую прочность (16...50 кВ/мм), низкие значения диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta = 0,0018...0,0175$ ) и сравнительно высокую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon = 3,5...16$ ), которая повышается при увеличении концентрации PbO или BaO. При нагреве в интервале температур 200...400 °С удельное электросопротивление уменьшается в  $10^8$ – $10^{10}$  раз, что связано с увеличением подвижности щелочных ионов, и стекло теряет свои изолирующие свойства. Оксиды тяжелых металлов – свинца и бария – уменьшают подвижность ионов и снижают потери.

При впаивании металла в стекло или сваривании стекол разного состава в стекле появляются термические напряжения из-за различия температурных коэффициентов линейного расширения. Если температурные коэффициенты обоих материалов близки, то спаи стекла с материалом называются *согласованными спаями*, а если различны – *несогласованными*.

Как диэлектрик электротехническое стекло используют для колб осветительных ламп и радиоламп, в электровакуумных устройствах, для изоляторов, для герметизации интегральных схем. Так, в виде тонкой (до 3...4 мкм) пленки стекло используют в качестве прочной, не трескающейся и теплостойкой изоляции на металлических проводах и термопарах. Халькогенидное стекло используется для герметизации полупроводниковых приборов. Электропроводящие (полупроводниковые) стекла – халькогенидные и оксидные ванадиевые – находят широкое применение в качестве термисторов и фотосопротивлений.

**Транспортное стекло** в машиностроении эффективно применяется как конструкционный материал при условии нейтрализации хрупкости, что достигается его закалкой, как правило, в воздушном потоке.

Специфическими свойствами транспортных стекол являются их оптические свойства: светопрозрачность, отражение, рассеяние, поглощение и преломление света. Коэффициент преломления таких стекол составляет 1,47...1,96, коэффициент рассеяния находится в интервале 20...71.

Разновидностями транспортного стекла являются *триплексы* и *термопан*, применяемые для остекления в транспортных средствах и скафандрах.

*Триплексы* – композиционный материал, получаемый из двух листов закаленного силикатного (или органического) стекла толщиной 2...3 мм, склеенных прозрачной эластичной полимерной (обычно из поливинилбутираля) пленкой. При разрушении триплекса образовавшиеся неострые осколки удерживаются на полимерной пленке.

*Термопан* – трехслойное стекло, состоящее из двух листов закаленных стекол и воздушного промежутка между ними. Эта воздушная прослойка обеспечивает теплоизоляцию.

**Оптическое и светотехническое стекло.** Оптические свойства стекол зависят от их окраски, которая определяется химическим составом стекол, а также от состояния поверхности изделий. Оптические изделия должны иметь изотропную, свободную от напряжений структуру, которую получают отжигом, и гладкие полированные поверхности.

Обычное, неокрашенное листовое стекло пропускает до 90 %, отражает примерно 8 % и поглощает около 1 % видимого и частично инфракрасного света; ультрафиолетовое излучение поглощается почти полностью. Кварцевое стекло прозрачно для ультрафиолетового излучения. Светорассеивающие стекла содержат в своем составе фтор. Стекло с большим содержанием PbO поглощает рентгеновские лучи.

**Термостойкое и тугоплавкое стекло.** «Пирекс» – термостойкое стекло на основе  $\text{SiO}_2$  (80,5 %) с повышенным содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3$  (12 %),  $\text{Na}_2\text{O}$  (4 %), а также оксидами алюминия, калия и магния. «Мазда» – тугоплавкое стекло на основе  $\text{SiO}_2$  (57,6 %) с оксидами алюминия (25 %), кальция (7,4 %), магния (8 %) и калия. «Пирекс» и «Мазда» используются для изготовления изделий, использующихся при повышенных температурах эксплуатации: оболочки термометров, смотровые стекла и др.

**Легкоплавкое стекло.** Эти стекла изготавливают на основе  $\text{PbO}$  (70 %) с добавлением  $\text{B}_2\text{O}_3$  (20 %) или  $\text{B}_2\text{O}_3$  (68,8 %) с добавлением  $\text{ZnO}$  (28,6 %) и  $\text{Na}_2\text{O}$  (2,6 %); используются для изготовления эмалей, глазури и припоев для паяния стекла.

## Глава 6. СИТАЛЛЫ

**Ситаллы (стеклокристаллические материалы)** – искусственный материал на основе неорганического стекла, получаемый путем полной или частично управляемой кристаллизации в них.

Термин «ситаллы» образован от слов «стекло» и «кристаллы». По структуре и технологии получения ситаллы занимают промежуточное положение между обычным стеклом и керамикой. От неорганического стекла они отличаются кристаллическим строением, а от керамических материалов – более мелкозернистой и однородной микрокристаллической структурой.

В состав ситаллов входят:

– *оксиды* –  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  и др.;

– *нуклеаторы* (катализаторы кристаллизации) – соли светочувствительных металлов –  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ , являющиеся коллоидными красителями и содержащиеся в стекле в виде тонкодисперсных частиц. Нуклеаторы являются дополнительными центрами кристаллизации (см. рисунок-схему). Они должны иметь кристаллическую решетку, подобную выщелачивающимся из стекла кристаллическим фазам, и способствовать равномерной кристаллизации всей массы;

– *глушители* (плохо растворимые частицы) – фтористые и фосфатные соединения,  $\text{TiO}_2$  и др.



Схема кристаллизации стекла при образовании ситаллов с помощью нуклеаторов



Структура ситаллов мелкокристаллическая, однородная, характеризуется отсутствием пористости. Средний размер кристаллитов в ситаллах 1...2 мкм. Содержание кристаллической фазы не менее 40–50 %. Кристаллиты срастаются между собой или связаны прослойками остаточного аморфного стекла. Количество стеклофазы не превышает нескольких процентов. Беспорядочная ориентация кристаллитов формирует в ситаллах анизотропию.

Регулируя режимы термообработки, можно изменять степень кристаллизации и размеры кристаллов в ситаллах, что отражается на свойствах изделий. Свойства ситаллов изотропны и в основном определяются фазовым составом и их структурой. Основными свойствами ситаллов являются:

- плотность 2400...2950 кг/м<sup>3</sup>;
- температура размягчения 1250...1350 °С;
- низкая теплопроводность 2...7 Вт/(м · К);
- температурный коэффициент линейного расширения  $(7...300) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ;
- $\sigma_{\text{сж}} = 7...2000 \text{ МПа}$ ,  $\sigma_{\text{в}} = 112...160 \text{ МПа}$ ,  $\sigma_{\text{изг}} = 7...350 \text{ МПа}$ ;
- модуль Юнга 84...141 ГПа;
- хрупкость (при ударной вязкости 4,5...10,5 кДж/м<sup>2</sup>);
- микротвердость 7000...10 500 МПа;
- высокая износостойкость;
- термостойкость 200...700 °С (до 1100 °С);
- диэлектрические свойства;
- химическая стойкость;
- газонепроницаемость и нулевое водопоглощение.

По внешнему виду ситаллы могут быть непрозрачными (глухими), прозрачными, а также окрашенными (коричневого, серого, кремowego и других светлых цветов). Прочность их зависит от температуры: до 700...780 °С она снижается незначительно, а при более высоких температурах быстро падает. Жаропрочность ситаллов составляет 800...1200 °С.

Причина особо ценных свойств ситаллов заключается в их исключительной мелкозернистости и почти идеальной поликристаллической структуре. В них совершенно отсутствует всякая пористость. Усадка материала при его переработке незначительна. Большая абразивная стойкость делает их малочувствительными к поверхностным дефектам.

Детали из ситаллов соединяют друг с другом и другими материалами с помощью стеклокристаллического цемента с последующей термической обработкой при 400...600 °С, клеев и замазок на основе эпоксидной смолы и жидкого стекла, металлизацией с последующей пайкой.

Ситаллы классифицируют в зависимости *от способа производства, характера исходных материалов и по назначению.*

Ситалловые изделия получают, как правило, путем плавления стекольной шихты специального состава, охлаждения расплава до пластического состояния и последующего формования методами стекольной или керамической технологии (вытягивание, выдувание, прокатка, прессование), а затем ситаллизацией. Такие изделия получают также методом порошкового спекания.

По характеру исходных материалов и свойств выделяют *петроситаллы, шлакоситаллы и технические ситаллы.* Разновидностью ситаллов являются *ситаллопласты* – композиционные материалы, получаемые на базе пластических масс (фторопластов) и ситаллов.

Петроситаллы получают на основе габбро-норитовых, диабазовых и других горных пород, шлакоситаллы – из металлургических или топливных шлаков. Технические ситаллы изготавливают на основе искусственных композиций различных химических соединений – оксидов, солей.

По назначению ситаллы делятся на *конструкционные* (строительные и машиностроительные), *технические, радио-, электро- и фототехнические.* На основе ситаллов получают различные клеи для металла, стекла, керамики. Наиболее широкое распространение в строительстве получили *шлакоситаллы и пеношлакоситаллы.*

Шлакоситаллы – ситаллы из огненно-жидких металлургических шлаков. Плотность  $600 \dots 2700 \text{ кг/м}^3$ ;  $\sigma_{сж} = 250 \dots 550 \text{ МПа}$ ,  $\sigma_{изг} = 65 \dots 130 \text{ МПа}$ , модуль упругости  $E = 11 \cdot 10^4 \text{ МПа}$ , рабочие температуры до  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , водопоглощение практически равно нулю; высокие кислото- и щелочестойкость.

В машиностроении ситаллы применяют для изготовления подшипников, деталей двигателей, труб, жаростойких покрытий, лопастей компрессоров, точных калибров металлорежущих станков, метрологических мер длины, фильер для вытягивания синтетического волокна, абразивов для шлифования; в химическом машиностроении – пар трения плунжеров, деталей химических насосов, реакторов, мешалок, запорных клапанов. Радио- и электротехнические ситаллы используются для изготовления подложек, оболочек, плато, сетчатых экранов, антенны обтекателей и др., а как жаростойкие покрытия – для защиты металлов от действия высоких температур. Фототехнические ситаллы применяются для изготовления сетчатых экранов телевизоров, дорожных знаков, зеркал телескопов, для замены фотоэмульсий диапозитивов, на шкалах приборов и др. Разрешающая способность и качество изображения у фотоситаллов выше, чем у обычных фотоэмульсий.

## Глава 7. КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

**Керамика** – неорганические поликристаллические материалы, получаемые из сформованных минеральных масс (глины и их смеси с минеральными добавками) в процессе высокотемпературного (1200...2500 °С) спекания.

В керамической технологии используют главным образом каолины и глины, а также чистые оксиды. Под каолинами и глинами понимают природные водные алюмосиликаты с различными примесями, способные при замешивании с водой образовывать пластичное тесто, которое после обжига необратимо переходит в камневидное состояние.

Керамические изделия изготавливают способами пластического формования и полусухого прессования с последующей сушкой и спеканием.

При нагреве глины во время спекания в ней начинают последовательно происходить химические и физико-химические процессы, приводящие к полному и необратимому изменению ее структуры: 1) удаление химически связанной воды (500...600 °С); 2) разложение обезвоженной глины на оксиды (800...900 °С); 3) образование новых водостойких и тугоплавких минералов (1000...1200 °С); 4) образование некоторого количества расплава из легкоплавких компонентов глины (900...1200 °С); 5) образование прочного камневидного материала за счет связывания твердых частиц образовавшимся расплавом.

Состав керамики образован многокомпонентной системой, включающей:

– *кристаллическую фазу* (более 50 %) – химические соединения и (или) твердые растворы. Кристаллическая фаза является основой керамики и определяет значения механической прочности, термостойкости и других основных свойств;

– *стекловидную (или аморфную) фазу* (1–40 %) – прослойки стекла, химический состав которого отличается от химического состава кристаллической фазы. Стекловидная фаза ухудшает механическую прочность и тепловые показатели, однако стеклообразующие компоненты (глинистые вещества) облегчают технологию изготовления изделий;

– *газовую фазу* – газы, находящиеся в порах. По структуре порового пространства различают керамику с открытыми, т. е. сообщающимися с внешней средой, и закрытыми порами. Наличие даже закрытых пор ведет к снижению механической и электрической прочности, росту электрических потерь.

Керамика – изотропный материал, так как представляет собой поликристаллическое вещество с мелкими беспорядочно расположенными кристалла-

ми. Керамику с анизотропией свойств получают на основе монокристаллов. Сегнето- и пьезокерамику получают при сохранении остаточной поляризации.

Свойства керамики определяются ее составом, структурой и пористостью. К основным свойствам керамических материалов относятся:

- плотность 1800...3900 кг/м<sup>3</sup> и более;
- водопоглощение для пористой керамики 6–20 % по массе и 12–40 % по объему, а для плотной – 1–5 % по массе и 2–10 % по объему;
- теплопроводность в зависимости от пористости и химического состава 0,8...1,16 Вт/(м · К). Сравнительно высокая теплопроводность у керамики на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и особенно на основе BeO;
- $\sigma_{\text{раст}} = 30...300$  МПа,  $\sigma_{\text{сж}} = 3000$  МПа и более;
- твердость, близкая к твердости алмаза;
- высокая хрупкость;
- высокое электрическое сопротивление, отличные диэлектрические свойства;
- водо-, химическая, коррозионная и жаростойкость.

Недостатком керамики является высокая усадка при спекании – 20–25 % и выше, что создает трудности с обеспечением точных размеров изделия. Обработка готовых изделий затруднена, так как спеченная керамика обладает высокой твердостью, режется с трудом и только абразивами.

Изделия из керамики соединяют друг с другом теми же материалами, что и ситаллы: стеклокристаллическим цементом с последующей термической обработкой, клеями и замазками на основе эпоксидной смолы и жидкого стекла, а также металлизацией с последующей пайкой.

Керамику классифицируют *по вещественному составу, составу кристаллической фазы, структуре и назначению.*

По вещественному составу разновидностями керамики являются *фаянс, полуфарфор, фарфор, терракота, керметы, корундовая и сверхтвердая керамика* и так называемая *каменная масса.*

*Фаянс, полуфарфор и фарфор* получают на основе жгущихся белых глин, каолинов, кварца и полевого шпата, взятых в различных соотношениях. Они обладают различной пористостью, что определяет механические свойства и водопоглощение. Водопоглощение фаянса 10–12 %, предел прочности при сжатии обычно до 100 МПа. Полуфарфор по сравнению с фаянсом имеет более спекшийся черепок (водопоглощение 3–5 %), и его прочность выше ( $\sigma_{\text{сж}} = 150...200$  МПа). Фарфор отличается еще большей плотностью (водо-

поглощение 0,2–0,5 %) и прочностью ( $\sigma_{сж}$  до 500 МПа), что позволяет изготавливать из него тонкостенные изделия.

*Терракота* – керамические изделия (облицовочные плиты, архитектурные детали, посуда и т. д.) с пористым черепком, обычно красного, коричневого или кремового цветов.

*Керметы (керамико-металлические материалы)* – искусственные материалы, получаемые спеканием металлических и керамических порошков, сочетающие свойства металлов и керамических веществ. Изделия из кермета – детали турбин и авиационных двигателей, режущий инструмент и др.

*Корундовая керамика (минералокерамика)* – это керамика на основе спеченного оксида алюминия, содержащего не более 2 % примесей.

*Сверхтвердая керамика* – композиционный материал, получаемый на основе нитрида бора.

По составу кристаллической фазы различают керамику из чистых оксидов ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$ ,  $BeO$ ,  $CaO$  и др.) и бескислородную ( $SiC$ ,  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $BN$ ,  $Si_3N_4$ ,  $MoSi_2$ ).

По структуре (характеру строения черепка) керамика делится на *плотную* ( $\rho = 1–2$  %) и *пористую* ( $\rho = 15–20$  %). Пористые керамики поглощают более 5 % воды (по массе), а плотные 1–4 % по массе или 2–8 % по объему. Пористую структуру имеют кирпич, блоки, черепица, дренажные трубы и др.; плотную – плитки для полов, канализационные трубы, санитарно-технические изделия.

## Глава 8. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*Композиционными* называют однородные в макрообъеме материалы, получаемые путем искусственного объединения микроскопических объемов разнородных веществ.

### 8.1. Общие сведения о композиционных материалах

Композиционные материалы состоят из непрерывной матрицы, в которой равномерно распределены дискретные или непрерывные микрообъемы наполнителя зернистой (рис. 8.1, *а*) или волокнистой (рис. 8.1, *б*, *в*) формы. Матрица связывает отдельные элементы наполнителя в единый монолит. Механическая нагрузка, приложенная к КМ, воспринимается матрицей и через поверхности раздела фаз передается на элементы наполнителя. В качестве наполнителя обычно используют более прочное вещество, а матрицей должно быть более пластичное вещество.

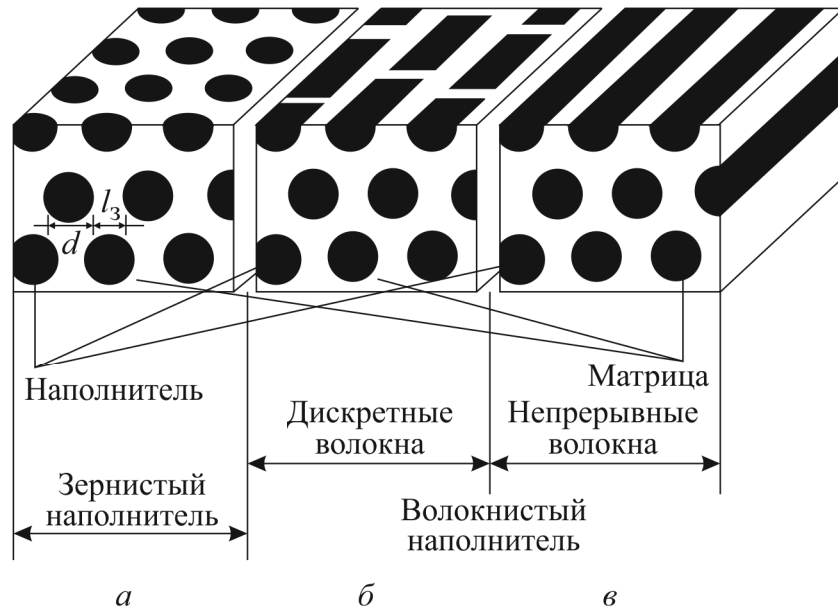


Рис. 8.1. Классификация композиционных материалов по виду наполнителя:  
*a* – с зернистым наполнителем; *б* – с дискретным волокнистым наполнителем;  
*в* – с непрерывным волокнистым наполнителем

Упрочняющее действие наполнителя определяется его геометрической формой, а также размерами и ориентацией дискретных элементов структуры наполнителя в КМ. По геометрической форме используемого наполнителя КМ подразделяют на два класса:

- с зернистым наполнителем. Наполнитель называют зернистым при условии  $l_3/d \approx 1$  (где  $l_3$  – межзеренное расстояние;  $d$  – диаметр волокна);
- волокнистым наполнителем. Для волокнистого наполнителя выполняется условие  $l_i/d \gg 1$  (где  $l_i$  – длина волокна).

Механизм упрочняющего действия *зернистого* наполнителя зависит от размера его зерен, исходя из которого различают КМ:

- дисперсно-упрочненные (упрочнение такого типа проявляется при размере зерен  $d < 0,1$  мкм);
- порошковые (наполнитель с размером зерен  $d > 1$  мкм).

В зависимости от механизма армирующего действия *волокнистого* наполнителя КМ различают:

- с дискретным волокном (отношение размерных параметров волокна  $l_i/d$  в этих композитах находится в пределах  $10 \dots 10^3$ );
- непрерывным волокном, удовлетворяющим условию  $l_i/d \gg \infty$ .

Пространственная ориентация волокнистого наполнителя, не влияя на механизм контактного взаимодействия матрицы с волокном, оказывает влияние на условия передачи напряжения в объеме детали из КМ. Рациональная

ориентация волокон позволяет оптимально использовать преимущества КМ при конструировании деталей машин, усиливая материал в наиболее нагруженных направлениях детали.

## 8.2. Матрица композиционных материалов

Основное назначение матрицы в КМ состоит в связывании дисперсных частиц или более крупных зерен, дискретных или непрерывных волокон наполнителя в сплошное твердое тело, а также в восприятии и равномерном перераспределении внешней нагрузки на элементы наполнителя. Для выполнения указанных функций матричный материал должен быть пластичным и обладать достаточно высокой прочностью контактного взаимодействия с поверхностью наполнителя.

В качестве матрицы КМ используется ряд материалов, имеющих и самостоятельное применение, в том числе конструкционное (рис. 8.2).

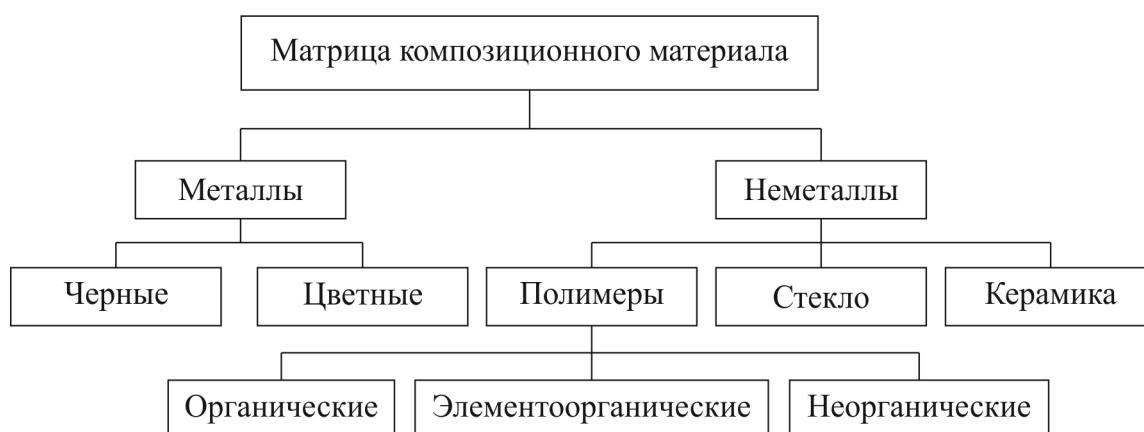


Рис. 8.2. Классификация композиционных материалов по виду матрицы

Большинство металлов и полимеров вполне удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к матричному материалу, и получили широкое применение для создания КМ на их основе. Стекло и керамика относятся к хрупким материалам, однако они также находят применение при разработке КМ специального назначения.

Стекло наиболее широко используется в качестве матричного материала при создании дисперсно-упрочненных КМ на его основе – *ситаллов*. За рубежом дисперсно-упрочненное стекло получило название *пирокерам*. Комбинируя состав и долевое соотношение стеклянной матрицы и дисперсных частиц наполнителя получают КМ с самыми разными, в том числе резко противоположными, свойствами.

Керамика имеет самостоятельное применение в качестве высокотемпературного материала. Существенный недостаток керамики заключается в

низком сопротивлении механическим и тепловым ударам. Главная цель введения наполнителя в керамическую матрицу состоит в повышении термостойкости и ударной вязкости получаемого композита. Поэтому для армирования керамики используют преимущественно волокнистый наполнитель.

### 8.3. Металлическая матрица

Создание КМ на металлической матрице преследует цель устранить основные недостатки металлов, препятствующие их эффективному применению в качестве конструкционного материала, – большую плотность, низкую рабочую температуру эксплуатации и низкую вязкость разрушения.

В качестве матрицы КМ наиболее широкое применение получили легкие и жаропрочные металлы и сплавы. Они позволяют получать максимальное значение удельной прочности КМ на их основе, особенно в сочетании с низкоплотными волокнами. Из легких металлов *алюминий* получил наиболее широкое применение, что обусловлено наряду с ценным комплексом свойств его большими природными ресурсами и соответственно большим объемом производства.

Недостатком алюминия является его низкая прочность ( $\sigma_B \sim 60$  МПа). Поэтому при использовании в качестве матрицы КМ алюминий применяют преимущественно в виде сплавов с другими элементами – дюралюминием и силуминами. Рабочая температура алюминиевых сплавов не превышает 300 °С, однако армирование их углеродными волокнами позволяет применять получаемый КМ при температурах до 450 °С.

Для создания жаропрочных КМ представляет интерес спеченный алюминиевый порошок (САП), который сам является КМ на алюминиевой матрице, упрочненным дисперсными частицами диоксида алюминия, и обладает высокой жаропрочностью при длительном нагреве до 500 °С.

Минимальная среди металлов и сплавов конструкционного назначения плотность *сплавов магния* (около 1,8 г/см<sup>3</sup>) является существенным достоинством для их использования в качестве матрицы для создания КМ с высокой удельной прочностью. Следует, однако, отметить, что армирование магния и его сплавов сопряжено со значительными технологическими трудностями вследствие их плохой деформируемости и рыхлой оксидной пленки на магниевых поверхностях.

*Титановые сплавы* обладают максимальной удельной прочностью по сравнению со сплавами на основе других металлов. Получили развитие работы по армированию титана и его сплавов волокнами тугоплавких соедине-



ний. Однако широкому использованию титановой матрицы препятствуют технологические трудности введения наполнителя в матрицу.

Жаропрочные сплавы используют для изготовления ответственных деталей, работающих под нагрузкой при рабочих температурах выше 700 °С. Наибольшее развитие получили жаропрочные *сплавы на основе никеля*. Путем сложного легирования никелевых жаропрочных сплавов удается повысить их рабочие температуры до 1100 °С. Армирование их углеродным волокном позволяет повысить жаропрочность материала еще на 150...200 °С.

Пластичность жаропрочных сплавов вполне достаточна для передачи нагрузки на армирующую матрицу волокна, но недостаточна для процессов совместной пластической деформации с волокном. Поэтому КМ на их основе изготавливают преимущественно жидкофазными методами, т. е. процессами литья, пропитки и др.

#### **8.4. Полимерная матрица**

*Термопласты* (термопластичные полимеры) в качестве конструкционных материалов имеют ограниченное применение из-за относительно низких характеристик прочности и предела текучести. Улучшение конструкционных свойств термопластов введением армирующих наполнителей также не получило большого развития.

Широкому использованию термопластов в качестве матрицы КМ препятствуют технологические трудности вследствие плохой смачиваемости ими поверхностей большинства наполнителей. Кроме того, вязкость термопластов резко возрастает при введении зернистого или дискретного волокнистого наполнителя, что затрудняет равномерное распределение наполнителя в матрице КМ и приводит к его переизмельчению.

Из термопластов в качестве матрицы КМ нашли применение полиамиды (известны под названием капрон и нейлон) и фторорганические полимеры.

Полиамиды ударопрочны, обладают вибропоглощающими свойствами, химически стойки в щелочной среде, устойчивы к воздействию бензина и спирта, имеют низкий коэффициент трения и поэтому служат матрицей КМ преимущественно антифрикционного назначения.

Из фторорганических полимеров в качестве КМ наиболее широко используют полифторэтилен, более известный под названием фторопласт и тефлон. Фторопласт, как и капрон, служит матрицей КМ антифрикционного назначения, обладает стабильно низким значением коэффициента трения при температурах до 250 °С, в том числе и в глубоком вакууме.

Фторопласт выпускают в виде порошка с частицами волокнистой структуры, а также в виде тканого материала в сочетании со стеклянными, металлическими и другими полимерными волокнами. Затем их перерабатывают в детали антифрикционного назначения.

Композиционные материалы с матрицей из фторопласта используют для изготовления деталей узлов трения, работающих без смазывания. Однако по механическим свойствам КМ на основе фторопласта даже с лучшими наполнителями уступают КМ на других полимерных матрицах.

*Реактопласты* по вязкости отличаются от термопластов. У первых она на несколько порядков ниже, что обусловило их преимущественное использование в технологии получения КМ. Наиболее распространены матрицы из фенолформальдегидных и эпоксидных полимеров.

*Фенолформальдегидные полимеры* для формирования матрицы КМ используют в жидком и твердом виде, а также применяют бакелитовые лаки в виде раствора бакелита в этиловом спирте.

*Эпоксидные полимеры* наиболее широко применяют в качестве матрицы при изготовлении новых КМ конструкционного назначения. Степень содержания в эпоксидных смолах наполнителя достигает 85 %, что позволяет в максимальной степени реализовать высокие физико-механические свойства волокнистого наполнителя в свойствах КМ на эпоксидной матрице.

Из элементоорганических полимеров наиболее широкое применение в качестве матрицы КМ получили *кремнийорганические полимеры*, которые называют также полиорганосилоксаны.

В технологии КМ полиорганосилоксаны применяют в виде лаков – раствора кремнийорганической смолы в органических растворителях.

Кремнийорганические смолы хорошо смешиваются с большинством органических полимеров, что упрощает технологию их применения и позволяет уменьшить отрицательное влияние их недостатков в качестве матрицы КМ. Доля органических смол, добавляемых в полиорганосилоксаны, обычно составляет около 10 %. В качестве добавок наиболее часто используют эпоксидные, фенолформальдегидные и полиэфирные полимеры.

Полиорганосилоксаны обладают антиадгезионными свойствами. Вследствие слабой адгезии на поверхности раздела полиорганосилоксанов с наполнителем остаются несплошности и поры, что уменьшает механическую прочность КМ с кремнийорганической матрицей.

Другим технологическим недостатком кремнийорганических смол является высокая температура их отвердевания. Для большинства полиорганоси-

локсанов она составляет около 200 °С, что усложняет технологию получения материалов на их основе. Введение катализаторов и модифицирование кремнийорганических полимеров органическими смолами позволяет уменьшить температуру и сократить время отвердевания. Полиорганосилоксаны некоторых марок твердеют при нормальной температуре.

Расширение области применения КМ с кремнийорганической матрицей ограничивается относительно низкой механической прочностью смол, что затрудняет получение высокопрочных материалов.

В качестве матрицы КМ используют некоторые виды искусственных неорганических полимеров. В технологии углеродсодержащих КМ в качестве матрицы наряду с искусственным графитом применяют также карбид кремния.

*Карбид кремния.* В технологии получения КМ применяются два способа насыщения волокнистого каркаса карбидом кремния. Наиболее распространен способ насыщения волокнистого каркаса углеродной матрицей с последующим силицированием полученного полуфабриката. По другому способу волокнистый каркас насыщают пиролитическим карбидом кремния, который образуется в порах каркаса восстановлением галогенидов кремния водородом.

*Углеродная матрица.* В технологии получения КМ углеродная матрица образуется в результате термического разложения как термопластичных и термореактивных, так и газообразных углеводородов. При использовании термопластичных или термореактивных углеводородов углеродную матрицу формируют твердые продукты пиролиза углеводородов, имеющие общее название *коксовый остаток*. В процессе пиролиза газообразных углеводородов выделяется *пиролитический углерод*, или *пироуглерод*, который служит матрицей, связывающей дискретные элементы наполнителя в единый монолит.

Пиролитический углерод образуется на нагретых поверхностях в процессе термического разложения газообразных углеводородов. Для формирования пироуглеродной матрицы КМ создают условия для разложения углеводородов на поверхности наполнителя, скомпонованного в виде пористого каркаса, создаваемого КМ. Конструктивную жесткость каркасу из наполнителя обычно придают с помощью коксового остатка каменноугольного пека или синтетических смол, которые используют для пропитывания пористого каркаса. Полученный полуфабрикат подвергают термической обработке.

Особенность пиролитических процессов заключается в том, что пиролитический углерод насыщает пористую основу через постепенное осаждение на доступных газу поверхностях. Поэтому некоторая часть пор и пустот, первоначально доступных газу, по мере увеличения толщины слоя пиролитиче-

ского углерода может закупориваться полностью, прекращая поступление газа, т. е. остаются зоны не полностью заполненные матрицей. Этим пироуглеродная матрица существенно отличается от импрегнатов, вводимых в углеродный каркас в жидком виде (полимеры, металлы и др.).

### 8.5. Наполнители композиционных материалов

При введении наполнителя в матрицу и наполнении им матрицы образуется КМ. Наполнитель обеспечивает основные конструктивные и функциональные свойства КМ. Поэтому основным требованием при выборе наполнителя является соответствие его свойств целевому назначению КМ.

*Наполнителями* для производства КМ могут служить практически все природные и созданные в процессе деятельности человека материалы после придания им определенных форм и размеров. В качестве наполнителей КМ наиболее широкое применение получили *порошкообразные* и *волоконистые* материалы естественного и искусственного происхождения (рис. 8.3).

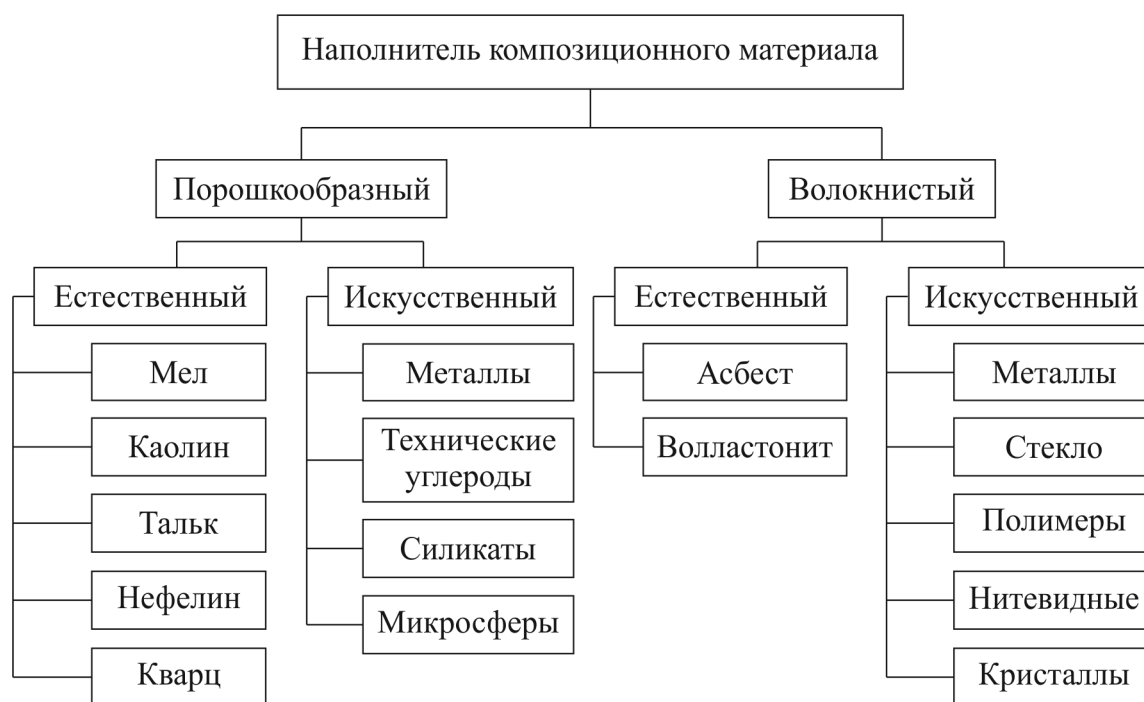


Рис. 8.3. Классификация композиционных материалов по виду наполнителя

Среди *порошкообразных к естественным наполнителям* относятся мел, каолин, тальк и др.

Мел –  $\text{CaCO}_3$  представляет собой мягкий минерал белого цвета, твердостью 3 по шкале Мооса; осадочная горная порода, распространенное природное вещество. Мел дешев, запасы его практически неограниченны, он нетоксичен, безвреден, не имеет запаха; это тонкозернистая разновидность известняка. При нагреве до  $800\text{ }^\circ\text{C}$  мел разлагается, выделяя углекислый газ и образуя известь.

Мел используется для наполнения полимеров. Его введение сокращает расход полимеров и уменьшает усадку КМ в процессе его формования и отвердевания. Мел имеет минимальный усиливающий эффект по сравнению с другими наполнителями. По показателю преломления света он близок к большинству полимеров, поэтому при введении мела можно получать оптически однородные пластмассы практически любого цвета.

*Каолин* имеет химическую формулу  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , его частицы имеют форму гексагональных пластинок. Он находит широкое применение как наполнитель полимеров, главным образом, полиэфирных. Введение каолина повышает физико-механические характеристики и модуль упругости наполненных им полимеров. Недостаток каолина – плохая диспергируемость в полимерах: его введение резко повышает вязкость полимера.

*Тальк* – вещество с химической формулой  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , представляет собой белый порошок с пластинчатыми частицами, твердость которых 1,0 по шкале Мооса. Применяют тальк преимущественно для наполнения полипропилена и поливинилхлорида.

*Нефелин и полево шпат* – безводные щелочные алюмосиликаты близкого состава. Куски полевого шпата раскалываются по плоскостям спайности, расположенным под углом  $90^\circ$  одна к другой, поэтому образующиеся частицы имеют форму блоков и прямоугольных осколков. Нефелин и полево шпат хорошо смачиваются и диспергируются в большинстве полимеров, обеспечивая низкую вязкость и высокую текучесть при высоких степенях заполнения. Наполненные ими полимеры прозрачны или полупрозрачны, обладают повышенной химической стойкостью и износостойкостью.

*Кварц* в виде порошка получают путем измельчения кварцевого песка до зерен диаметром не более 150 мкм. На долю кварца приходится около 10 % общего объема используемых порошковых наполнителей для полимеров. Введение кварцевого порошка уменьшает усадку полимеров и тем самым повышает стабильность размеров изделий из КМ.

В числе наполнителей **искусственного** происхождения – порошкообразные металлы, технический углерод, аэросил, микросферы, технические алмазы, кубический нитрид бора.

*Порошкообразные металлы* широко используют в качестве наполнителя, особенно следует отметить намного большее, чем в промышленности пластмасс, потребление порошкообразных металлов в порошковой металлургии. Только в некоторых случаях порошки металлов выпускаются специально для использования в качестве наполнителя полимеров.

Мелкие порошки с частицами сферической формы получают распылением расплавов сильным воздушным потоком. По гранулометрическому составу различают порошки крупной (от 0,2 мм и менее), средней (от 0,1 мм и менее) и мелкой (от 0,05 мм и менее) фракций. Насыпная масса порошков находится в пределах 1,3...3,0 г/см<sup>3</sup>.

*Технический углерод* – это техническое название сажи. Сажа представляет собой порошкообразный продукт черного цвета, получаемый при неполном сгорании или термическом разложении углеводородов. Технический углерод состоит из частиц сферической формы, диаметр которых менее 50 нм. Свыше 90 % технического углерода в настоящее время получают печным способом: нефть впрыскивают в реактор, разогретый сгоранием топлива, где она термически разлагается с образованием дисперсных частиц технического углерода. Большую часть полученного продукта подвергают гранулированию для удобства транспортирования, хранения и использования. Кроме печного в меньших масштабах используют также другие способы получения сажи: канальный, термический, ламповый, ацетиленовый.

Около 95 % технического углерода расходуется на нужды резинотехнической промышленности и только менее 5 % используется в качестве наполнителя полимеров, при этом обеспечивается их экономия.

*Аэросил* представляет собой дисперсные частицы диоксида кремния сферической формы диаметром до 10 нм, иногда этот материал называют «белой сажой». Получают аэросил гидролизом хлорида кремния в токе кислородно-водородного пламени. Аэросил не токсичен, безвреден, даже при больших концентрациях не вызывает силикоз. Аэросил применяют для наполнения резин и полимеров. Он хорошо диспергируется в большинстве полимеров, однако снижает их жидкотекучесть.

*Микросферы* – это сферические стеклянные частицы диаметром до 700 мкм. Получают микросферы распылением расплава стекла. Преимущества микросфер в качестве наполнителя определяются их формой. Сферическая форма частиц обеспечивает минимальную вязкость полимеров в процессе получения КМ. Кроме того, сферическая форма частиц стекла обеспечивает их низкую абразивность, что значительно облегчает процессы переработки КМ из микросфер. Введение микросфер в полимеры повышает физико-механические характеристики и твердость полученных КМ, увеличивает их износостойкость, водостойкость, коррозионную стойкость, вязкость разрушения и уменьшает горючесть. Кроме того, введение микросфер снижает усадку и коробление изделий. Наилучший усили-

вающий эффект достигается при оптимальном сочетании микросфер с волокнистым наполнителем. Около 80 % производимых микросфер используется для получения светоотражающих материалов.

Наряду со сплошными применение нашли полые стеклянные микросферы, основным преимуществом которых является низкая плотность, не превышающая  $0,7 \text{ г/см}^3$ . Наиболее широко используются полые стеклянные микросферы со средним диаметром 75 мкм и плотностью  $0,3 \text{ г/см}^3$ . Полые стеклянные микросферы получают в результате пропускания мелких стеклянных частиц, содержащих порофор, через высокотемпературную зону реактора. Частицы при этом плавятся или размягчаются, а порофор разлагается и формирует полость внутри частицы.

Используя аналогичный технологический принцип, получают полые органические и углеродные микросферы.

Основным направлением использования полых микросфер разной природы является введение их в эпоксидные, полиэфирные и полиуретановые композиции с получением так называемых *синтактических пен*. При равной плотности синтактические пены значительно прочнее пенопластов, получаемых вспениванием жидких полимеров.

Природные и искусственные вещества, обладающие высокой твердостью, используют в качестве наполнителя *абразивных материалов*. Абразивные материалы предназначены для шлифования и полирования самых разных материалов. Эти операции выполняются абразивным порошком в свободном состоянии, пастами, в состав которых кроме абразивного порошка входят вязкие смазывающие вещества, и абразивным инструментом. Абразивный инструмент выполнен из КМ, изготовленного в виде кругов, брусков и шкурки. В таком КМ зерна соединены абразивным наполнителем металлической, полимерной или керамической матрицы. Наибольшее применение в металлообработке получили карбид бора, корунд, карборунд и сверхтвердые материалы – алмаз и кубический нитрид бора. Абразивную способность материалов оценивают по массе сошлифованного эталонного материала, в качестве которого используют неорганическое стекло, при одинаковом расходе абразива.

Абразивостойкие изделия из карбида бора получают высокотемпературным прессованием под высоким давлением (фильеры, сопла пескоструйных аппаратов, деталей буровых инструментов и др.).

Путем спекания порошка корунда получают так называемый *микролит* в форме резцовых пластин, фильер и других готовых к использованию изде-

лий. Красностойкость микролита 1200 °С. По износостойкости режущий инструмент из микролита в 2 раза превосходит твердосплавный инструмент, а износостойкость микролитовых фильер в десятки раз выше стойкости металлических фильер.

Абразивный инструмент с наполнителем из карборунда применяют для обработки чугуна, цветных металлов и неметаллических материалов, а также обработки самих инструментов из твердых сплавов и керамики, правки шлифовальных кругов.

*Алмаз* – материал, имеющий наибольшую твердость среди всех природных веществ; шлифуется только собственным порошком. Разработано получение искусственных алмазов из графита при температуре 2000 °С и давлении 5300 МПа. Образующиеся мелкие кристаллы применяют для изготовления режущих инструментов. Около 80 % производимых технических алмазов используется в качестве наполнителя КМ инструментального назначения. По крупности зерна алмазные порошки делят на три группы:

- шлифпорошки с размером зерна выше 50 мкм (контроль размера зерен осуществляется методом ситового отсева);
- микропорошки с размером зерен менее 50 мкм (размер зерен контролируют с помощью оптического микроскопа);
- субмикропорошки с размером зерен менее 1 мкм (для контроля размера зерен используют электронный микроскоп).

Шлифпорошки используют для изготовления инструмента на органической, керамической или металлической связке для особо тяжелых условий обработки: резки и обработки железобетона, бурения горных пород, а также правки абразивных кругов и твердосплавного инструмента.

Микропорошки используют для изготовления инструмента, шлифовальных паст и суспензий. Инструмент рекомендуют для обработки стекла и других хрупких материалов. Порошки используют и при обработке алмазов, корунда, специальной керамики и других труднообрабатываемых и особо твердых материалов.

Субмикропорошки используют для получения максимального класса чистоты обработки поверхности полупроводниковых материалов и специальных зеркал для лазерной техники.

*Кубический нитрид бора* является кристаллографическим аналогом углерода: электронные свойства химической связи атомов В–N во многом схожи со связью между атомами углерода С–С. Свойства нитрида бора с тетраэдрической ячейкой кристаллической решетки схожи со свойствами алмаза.



Кубический нитрид бора также имеет высокую твердость, лишь немногим уступая алмазу. Однако, в отличие от алмаза, он абсолютно инертен к окислительным средам как при нормальных, так и повышенных температурах. Кубический нитрид бора сохраняет высокую твердость при повышенных температурах, его красностойкость составляет 1500 °С. Отмеченные отличия дают кубическому нитриду бора определенные преимущества при использовании в качестве абразивного материала.

Кубический нитрид бора получают искусственно по технологии, аналогичной производству синтетических алмазов. Под воздействием высоких температур и давлений гексагональная кристаллическая решетка нитрида бора превращается в кубическую кристаллическую решетку с тетрагональной ячейкой. Кубический нитрид бора, как и алмаз, получается в виде отдельных зерен. Полученный порошок используют в производстве КМ в составе шлифовальных и отрезных кругов на органической, керамической или металлической связке.

В технологии КМ к *волокнистым естественным наполнителям* относятся две их разновидности естественного происхождения – асбест и волластонит.

*Асбест* – название группы силикатных минералов, обладающих волокнистым строением. Волокна асбеста состоят из множества плотно упакованных полых микрофибрилл с наружным диаметром до 40 нм и диаметром полости около 5 нм. Предел прочности на растяжение лучших сортов асбеста превышает 3000 МПа, что в 5 раз выше прочности наиболее распространенной в машиностроении стали Ст45. Однако изгиб, скручивание и другие виды деформации в процессе добычи и последующей переработки асбеста существенно снижают его прочность.

Прочностные свойства асбестовых волокон сохраняются до 400 °С, затем снижаются, и при 600 °С волокна теряют свою прочность, легко растираясь в порошок. При нагреве до 1450 °С асбест плавится.

Асбест негорюч, инертен к воздействию щелочей, но не стоек в среде кислот. На него не действуют солнечная радиация, кислород, озон, он не растворим в воде.

Введение асбеста в матрицу повышает прочность КМ, а также предотвращает трещинообразование как в процессе изготовления, так и при эксплуатации материала. Асбестовый наполнитель вводят в матрицу из цемента, каучука, битума, маслосмоляных смесей и др.

*Волластонит* (химическая формула  $\text{CaSiO}_3$ ) – природный минерал, состоит из кристаллов игольчатой формы, имеющих белый цвет. Добыча его

организована в промышленном масштабе. На долю волластонита как природного наполнителя приходится до 15 % общего расхода наполнителей, используемых в промышленности пластмасс.

*Искусственные волокнистые наполнители.* Наибольшее применение в технологии КМ получили металлические, стеклянные, полимерные, углеродные, корундовые, карборундовые и борные волокна. Усредненные характеристики их физико-механических свойств представлены в таблице.

**Характеристика волокнистого наполнителя композиционных материалов**

Материал наполнителя	Диаметр волокна, мкм	$\sigma_B$ , ГПа	$E$ , ГПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
Сталь	150	3,5	200	7,9
Стекло	10	4,0	85	2,5
Кевлар	15	4,5	150	1,4
Углерод:				
– высокопрочный	7	5,5	300	1,8
– высокомодульный	7	3,0	650	2,0
Карборунд	120	3,0	430	3,2
Бор	100	3,5	400	2,6
Нитевидные кристаллы:				
– корунда	–	30	1000	3,8
– карборунда	–	40	800	3,2

*Высокопрочная металлическая проволока* – один из самых доступных видов волокон. В качестве наполнителя она используется, главным образом, в сочетании с металлической и керамической матрицами. Для армирования металлов рекомендуется проволока из нержавеющей стали. К ее достоинствам относится менее интенсивное, по сравнению с углеродистыми сталями, взаимодействие с металлической матрицей. При использовании наиболее широко употребляемой алюминиевой матрицы в процессе изготовления КМ возможно образование хрупкого интерметаллида  $FeAl_3$ , который образуется преимущественно в результате взаимодействия алюминия с ферритной фазой и существенно менее активно – с аустенитной и мартенситной структурами. Поэтому для изготовления наполнителя металлических матриц используют хромоникелевые сплавы аустенитного и мартенситного классов. Прочность мартенситной проволоки в 1,5 раза выше, чем аустенитной. Однако вследствие отсутствия фазовых превращений при нагревании аустенитная проволока способна воспринимать нагрузки при повышенных температурах.

Проволоку с высокими физико-механическими показателями получают также из никелевых, ферроникелевых и кобальтовых сплавов. Реже используют титановую, молибденовую и вольфрамную проволоки. Две последние привлекают внимание вследствие высоких значений предела прочности и модуля упругости при повышенных температурах.

*Стекланные волокна* изготавливают из расплавленного стекла методом вытягивания или раздува стеклянной струи, которые в зависимости от способа формирования называют соответственно непрерывными или штапельными волокнами. Для получения непрерывного волокна расплав стекла пропускают через отверстия (фильеры) диаметром около 1 мм. Выходящая из фильеры нить наматывается на быстро вращающийся барабан. В процессе намотки нить вытягивается в волокно диаметром около 10 мкм. Отдельные волокна соединяются в одну прядь, в которой может содержаться до 100 волокон. Чтобы волокна не слипались и для защиты их от разрушения при трении одного о другое, детали перерабатывающего оборудования и поверхность волокон в процессе их вытягивания из нити покрывают замасливателем. Замасливатель уменьшает адгезию между волокном и полимером, ухудшая свойства стеклопластиков. Поэтому в технологию композиционного материала вводят операцию термохимического удаления замасливателя и нанесения на их поверхность *аппрета*, чаще всего на кремнийорганической основе. Аппрет резко повышает адгезию стеклянного волокна со связующим полимером.

Штапельные волокна получают раздуванием струй расплава стекла воздухом или паром на короткие волокна диаметром до 20 мкм. Прочность штапельных волокон в 2–3 раза меньше прочности непрерывных волокон, так как у штапельных волокон нет ориентационного эффекта.

Для использования КМ при повышенных температурах применяют *кварцевое волокно*. Его получают вытяжкой кварцевых стержней, нагретых до пластического состояния. Максимальное значение прочности кварцевых волокон диаметром 0,8 мкм достигает 10 000 МПа. Прочность кварцевых волокон сохраняет высокое значение при повышенных температурах.

*Органические волокна*. Среди них наиболее перспективны волокна на основе ароматического полиамида (материал известен под названием *кевлар*).

Волокна из ароматического полиамида обладают высокой химической стойкостью, не взаимодействуют с органическими растворителями, а также с моторным топливом и смазками. Они не плавятся и не подвергаются деструкции до 400 °С и сохраняют длительную прочность при температурах до 200 °С. То, что они негорючи, имеет большое практическое значение. Основные свойства кевлара представлены в таблице характеристик волокнистых наполнителей.

К недостаткам волокон из ароматического полиамида следует отнести их неустойчивость к воздействию щелочей и к кипячению в воде. Кроме того, они подвержены старению под действием ультрафиолетового излучения.

*Углеродные волокна* получают термической обработкой полимерных волокон из вискозы или полиакрилонитрила, которые называют ПАН-волокнами. Текстильной переработке углеродных волокон препятствует их низкая пластичность и хрупкость. Поэтому текстильная форма углеродных волокнистых материалов закладывается на стадии исходных полимерных волокон.

Вискозные волокна перерабатывают в углеродные волокна преимущественно в виде тканых структур, а ПАН-волокна используют в виде текстильных нитей. Углеродные волокнистые материалы выпускают в виде непрерывных нитей, жгутов, войлока, лент, тканей разного ассортимента, трикотажных изделий технического назначения и т. д.

При выборе сырья для производства углеродного волокна необходимо учитывать, что для вискозного волокна сырьевая база более развита, чем для ПАН-волокон, но ПАН-волокна имеют более высокий выход углерода в процессе карбонизации. В процессе термодеструкции ПАН-волокон выделяется значительное количество ядовитого соединения HCN, утилизация которого значительно усложняет аппаратное оформление технологического процесса термической обработки.

Для получения углеродных волокон используют также нефтяной пек, лигнин и фенольные смолы, которые обеспечивают более низкую прочность и упругость, но имеют значительно более низкую себестоимость.

Технологический процесс получения углеродных волокон основан на термическом разложении исходных органических волокон в строго контролируемых условиях. В процессе карбонизации происходит удаление летучих веществ из исходного органического полимера, которое сопровождается уменьшением диаметра волокна.

Термическая переработка органических волокон в углеродные осуществляется в две стадии: карбонизация при температурах около 1000 °С и графитация при температурах около 2500 °С. Волокна, подвергнутые только первой стадии термической обработки, называют *карбонизованными* волокнами, а волокна, прошедшие обе стадии – *графитированными*.

Прочность углеродных волокон пропорциональна прочности исходных органических волокон, причем по прочности как карбонизованное, так и графитированное волокно превосходит исходное.

Углеродные волокна выпускают в виде жгута, состоящего из десятков тысяч отдельных волокон – *филаментов* – диаметром около 7 мкм. Филамент, в свою очередь, состоит из нескольких тысяч микрофибрилл *1* (рис. 8.4, *а*),

взаимоориентированное расположение которых частично является слепком надмолекулярной структуры исходного полимера и частично привнесено вытяжкой исходного волокна в процессе термической обработки. Степень ориентации анизотропного углеродного волокна регулируют искусственным вытягиванием волокна в процессе термической деструкции. С увеличением степени вытягивания возрастают прочность и жесткость волокна. Основные свойства углеродных волокон представлены в таблице характеристик.

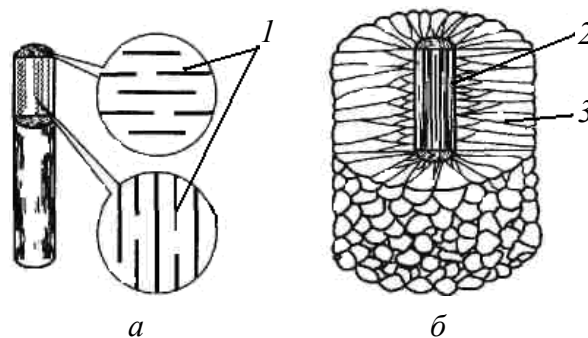


Рис. 8.4. Схема строения волокон:  
а – углеродного; б – борного

*Борные волокна* получают путем химического осаждения бора из газовой фазы на вольфрамовую проволоку 2 (рис. 8.4, б). В качестве подложки используют вольфрамовую проволоку диаметром около 10 мкм. Диаметр борных волокон 3 зависит от продолжительности и технологических параметров процесса. Наиболее распространенный диаметр борных волокон около 100 мкм. Лучшие образцы борного волокна имеют свойства, указанные в таблице характеристик волокнистых наполнителей.

Характерная особенность борных волокон – высокая твердость. По твердости бор занимает второе место после углерода в модификации алмаза среди элементов Периодической системы. Микротвердость борных волокон составляет 35 000 МПа.

Следует отметить разницу коэффициентов температурного линейного расширения вольфрама и бора: это вызывает большие внутренние напряжения (величина их в некоторых случаях превышает предел прочности борного покрытия, что приводит к образованию радиальных трещин).

*Нитевидные кристаллы* представляют собой вещество из кристаллов нитевидной формы с большим отношением длины к поперечному сечению (более 20 при диаметре до 5 мкм). Из-за формы их часто называют *усами*. При соответствующих условиях кристаллизации любое кристаллическое вещество может быть получено в виде нитевидных кристаллов. В настоящее время удалось получить более 100 веществ в виде нитевидных кристаллов, среди них металлы, оксиды, карбиды, галогениды, нитриды, графит и органические соединения. Интерес к ним вызван их уникальными свойствами: нитевидные кристаллы обладают крайне высокими значениями прочности и жесткости (см. таблицу).

Нитевидные кристаллы могут быть получены из газовой фазы, из расплавов и растворов химическим разложением или электролизом последних, а также из твердой фазы. Нитевидные кристаллы выпускаются в виде ваты и бумаги на основе нитевидных кристаллов (усов) корунда и карборунда. Около 90 % общего выпуска нитевидных кристаллов приходится на долю карборунда.

Для нитевидных кристаллов характерна обратно пропорциональная зависимость прочности от диаметра, что объясняется уменьшением числа дефектов с уменьшением размера кристалла. Наибольшее влияние на прочность оказывают дефекты боковой поверхности кристалла. Их устранение химическим полированием повышает предел прочности при существенном уменьшении разброса данных параллельных определений. Рекордное значение предела прочности на растяжение нитевидных кристаллов составляет 41 378,6 МПа (4218 кг/мм<sup>2</sup>). Оно достигнуто на усах карборунда, выращенных в лабораторных условиях. Это число указывает на поразительные свойства усов и означает, что на нить площадью поперечного сечения 1 мм<sup>2</sup> (т. е. нить диаметром чуть более 1 мм) подвешен груз массой 4 т и нить этот груз выдерживает. Однако достигнутые показатели физико-механических свойств нитевидных кристаллов значительно ниже теоретических значений, которые можно приближенно оценить по формуле:

$$\sigma_{в.т} = \frac{E}{2\pi},$$

где  $\sigma_{в.т}$  – теоретическое значение предела прочности на растяжение (временного сопротивления) материала;  $E$  – модуль упругости.

Несоответствие теоретических и экспериментальных значений предела прочности вызвано дефектами строения в реальных кристаллах .

Одним из направлений реализации перспектив повышения прочности материалов является рассмотренная *технология нитевидных кристаллов*; другое направление – уменьшение дефектности материала – *получение дискретных элементов структуры* материала размерами менее 100 нм, которые называются *наноструктурами*. Это уже другая тема.

## Список рекомендуемой литературы

Бобович Б. Б. Неметаллические конструкционные материалы: учеб. пособие для вузов. М.: Изд-во МГИУ, 2009. 383 с.

Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. Материаловедение: учеб. для втузов. 5-е изд., стереотип. М.: ИД «Альянс», 2009. 527 с.

Материаловедение: учеб. для вузов / Б. Н. Арзамасов, В. И. Макарова, Г. Г. Мухин и др.; под общ. ред. Б. Н. Арзамасова, Г. Г. Мухина. 7-е изд. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2005. 648 с.

Ржевская С. В. Материаловедение. М.: Изд-во МГГУ, 2000. 303 с.

Сильман Г. И. Материаловедение: учеб. пособие. М.: Академия, 2008. 336 с.

Солнцев Ю. П., Пряхин Е. И. Материаловедение: учеб. для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. СПб.: Химиздат, 2007. 784 с.

Шабурова Н. А. Материаловедение: в 2 ч. Ч. II: Неметаллические материалы: учеб. пособие. Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2011. 82 с.

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	3
<b>Глава 1. ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ НА ИХ ОСНОВЕ</b> .....	4
1.1. Медь и ее сплавы .....	4
1.2. Алюминий и его сплавы .....	9
1.3. Титан и его сплавы .....	14
1.4. Магний и его сплавы .....	18
1.5. Бериллий и его сплавы .....	23
<b>Глава 2. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ. ПОЛИМЕРЫ</b> .....	26
2.1. Классификация полимеров.....	26
2.2. Особенности свойств полимеров .....	31
<b>Глава 3. ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ</b> .....	39
3.1. Общая характеристика пластических масс.....	39
3.2. Термопластичные пластмассы (термопласты).....	42
3.3. Терморезистивные пластмассы (терморезистопласты).....	45
3.4. Газонаполненные пластмассы.....	46
<b>Глава 4. РЕЗИНЫ</b> .....	47
4.1. Состав и классификация резин.....	48
4.2. Классификация резиновых материалов по назначению и области применения.....	50
<b>Глава 5. СТЕКЛА</b> .....	52
<b>Глава 6. СИТАЛЛЫ</b> .....	56
<b>Глава 7. КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ</b> .....	59
<b>Глава 8. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ</b> .....	61
8.1. Общие сведения о композиционных материалах .....	61
8.2. Матрица композиционных материалов .....	63
8.3. Металлическая матрица.....	64
8.4. Полимерная матрица .....	65
8.5. Наполнители композиционных материалов.....	68
<b>Список рекомендуемой литературы</b> .....	79

Кузнецов Владимир Владимирович  
Рубцов Эдуард Русланович  
Шкуряков Николай Павлович

**Материаловедение. Цветные металлы и сплавы на их основе.  
Неметаллические материалы**

Учебное пособие

Редактор О. Р. Крумина

---

Подписано в печать 15.11.2014. Формат 60×84 1/16.  
Бумага офсетная. Печать цифровая. Печ. л. 5,0.  
Гарнитура «Times New Roman». Тираж 88 экз. Заказ .

---

Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»  
197376, С.-Петербург, ул. Проф. Попова, 5