

Серия «Учебники, учебные пособия»

Елизаров Ю.Д., Шепелев А.Ф.

Материаловедение для экономистов

Рекомендовано Министерством образования
Российской Федерации в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по экономическим специальностям

Ростов-на-Дону

«ФЕНИКС»
2002

ББК 30.3 '73

Ш 48

Р е ц е н з е н т ы: зав. кафедрой Ростовской-на-Дону государственной академии сельскохозяйственного машиностроения, к.т.н., доцент, **Курдюков В.А.**, секретарь кафедры Ростовской-на-Дону государственной академии сельскохозяйственного машиностроения, к.т.н., доцент, **Фоменко Н.Л.**

Елизаров Ю.Д., Шепелев А.Ф.

Ш 48 Материаловедение для экономистов

Серия «Учебники, учебные пособия» —

Ростов-на-Дону: Феникс, 2002 г. — 576 с.

В книге изложены вопросы строения, состава, структуры и формирования свойств широко применяемых металлических и неметаллических материалов. Представлены разделы материаловедения практически по всем основным группам материалов: каменные, древесина, металлические, полимерные, композитные, волокна, порошковые. Отдельные разделы отображены теоретическими вопросами материаловедения, основными свойствами материалов и методиками их определения.

Излагаемый в учебнике материал достаточно проиллюстрирован, доступен для самостоятельного изучения студентами, имеет практическую направленность.

ИТ

И

ISBN 5-222-02258-7

ББК 30.3 я73

© Елизаров Ю.Д., Шепелев А.Ф., 2002 г.

© «Феникс», оформление, 2002 г.

Введение

Материаловедение — наука, изучающая связь между структурой и свойствами материалов, а также их изменение при внешних воздействиях (тепловом, механическом, химическом и т. д.).

Задача материаловедения — установление закономерности взаимосвязи структуры и свойств материалов для того, чтобы целенаправленно воздействовать на них при переработке в товарный продукт, а также для создания материалов с заданным комплексом свойств.

Материаловедение условно разделяют на теоретическое и прикладное.

Теоретическое материаловедение изучает общие закономерности строения материалов и процессов, приводящих к изменению их строения и свойств при внешних воздействиях. Оно базируется на интеграции достижений физики, химии, механики, физической химии, электрохимии, металлوفизики и других естественных наук.

Прикладное материаловедение — изучает частные вопросы изменения и формирования структуры и свойств в процессе переработки материалов при производстве товарных продуктов.

Материалы — это совокупность предметов труда, которые преобразуются в процессе производства, превращаясь в товарный продукт (предметы потребления и средства производства). Материалами являются исходные вещества для производства продукции, а также — вспомогательные вещества для проведения производственных процессов.

В зависимости от количества и характера затраченного труда и функционального назначения материалов в производственном процессе различают сырые материалы и полуфабрикаты.

Сырые материалы, или **сырье**, — предметы труда, прошедшие первичную переработку и подлежащие дальнейшей, более сложной переработке, принципиально изменяющей исходные характеристики сырья. Например, железная руда на металлургическом предприятии; хлопок на текстильной фабрике; древесина на целлюлозном комбинате. Сырье разделяют по происхождению на минеральное, животное, растительное, синтетическое.

Первичное сырье — предмет, на который впервые затрачен труд. Вторичное сырье — отходы производства, физические или морально устаревшие предметы, подлежащие переработке.

Полуфабрикат — продукт переработки материалов, который в дальнейшем должен пройти одну или несколько стадий обработки, прежде чем стать окончательным товарным продуктом. Готовая продукция одного производства может являться полуфабрикатом для других производств.

Потребительские характеристики материалов зависят от их строения и свойств.

Строение материалов характеризует их структура — совокупность устойчивых связей материала, обеспечивающих его целостность и сохранение основных свойств при внешних и внутренних изменениях.

Свойство — категория, отражающая различие или общность материалов.

История развития материалов диалектически связана с историей развития общества. Наименование исторических этапов по названиям «сделавших эпоху» материалов (древний, средний и новый каменные века, медно-каменный, бронзовый, железный века) отражает их значение в развитии человечества.

Первыми материалами, которые человек использовал в первозданном виде, были камень и кость. Техническими достижениями эпохи неолита стали плавление и литье меди, а также цветная керамика — терракота, майолика, фаянс и др.

В 3-м тысячелетии до н. э. с открытием оловянной бронзы камень потерял свое значение как материал для орудий производства.

В ранний бронзовый век, когда было освоено литье металлов с модифицирующими добавками, в историю техники вступила металлургия. С истощением запасов меди люди перешли к освоению железа, которое доминирует среди материалов, начиная с XI–X веков до н. э. Большую известность получила сталь, которую изготавливали мастера Древней Индии.

Становление материаловедения как прикладной науки произошло на рубеже XVIII–XIX веков. В XIX веке завершилась специализация материаловедения как технической науки. Одновременно она достигла теоретического уровня естественных наук, переплетаясь с их прикладными областями — кристаллографией, металлофизикой, оптикой и др.

Важным этапом в развитии материаловедения стало открытие Д. И. Менделеевым в 1869 г. периодического закона химических элементов. Знаменательным событием в науке о материалах было открытие Д. К. Черновым (1839–1921) критических точек фазовых превращений стали. Замечательный вклад в металловедение внесли зарубежные ученые: немецкий металлург А. Ледебур, изучавший структурное состояние железоуглеродистых сплавов; английские физики, открывшие химические соединения с ионным типом связей — Ф. Лавес и электронные — В. Юм-Розери; немецкий физик М. Лауэ, впервые применивший рентгеновские лучи для изучения кристаллов; основатели металлографических исследований Г. Сорби и А. Видманштеттен; немецкий физико-химик Г. Тамман, известный пионерскими исследованиями в области стеклообразного состояния вещества, теории кристаллизации, гетерогенного равновесия, и другие.

Рост объема коксования каменного угля в XIX веке привел к накоплению большого количества каменноугольной смолы. Проблему использования этого продукта решил

в 1856 г. английский химик У. Г. Перкин, разработавший способ получения из смолы красящего вещества — мовеина. После открытия в 1865 г. бензола началось развитие химии углерода и новой отрасли промышленности, вырабатывавшей вначале только красители и медикаменты, а с начала XX века — множество синтетических машиностроительных материалов.

Изобретение в конце XIX века двигателя внутреннего сгорания, развитие автомобилестроения, железнодорожного транспорта и авиации стимулировали исследования по улучшению материалов и методов их обработки. Высокий авторитет завоевала отечественная школа физико-химического анализа сплавов и твердых растворов, которую основал Н. С. Курнаков (1860–1941). Фундаментальные труды А. А. Байкова (1870–1946) легли в основу теории структурных превращений в металлах. Работы Н. И. Беляева (1877–1920) явились существенным вкладом в создание легированных сталей в России.

В 1861 г. русский химик А. М. Бутлеров создал и обосновал теорию химического строения веществ, а позднее разработал основные принципы получения полимеров из низкомолекулярных неорганических соединений. В 1909 г. С. В. Лебедев синтезировал из бутадиена полимер, сходный с натуральным каучуком. В начале XX века бельгийский химик Л. Бакеланд, изучив реакции между фенолом и формальдегидом, получил новый материал, названный бакелитом, который стал первым продуктом промышленности пластических масс. «Железный век» окончательно ушел в прошлое. Как символ роли железа в развитии общества к открытию Всемирной парижской выставки в 1898 г. была построена знаменитая Эйфелева башня.

Научно-техническая революция, начавшаяся в конце 40-х годов, интенсифицировала дальнейшее развитие материаловедения. Были разработаны новые типы материалов: сверхпроводники, электрическое сопротивление кото-

рых при охлаждении ниже критической температуры обращается в ноль; полупроводниковые материалы, электропроводность которых при комнатной температуре имеет промежуточное значение между электропроводностью металлов и диэлектриков; синтетические алмазы, полученные из графита и углеродсодержащих веществ и др.

Быстро растет число сплавов, обладающих специфическими свойствами: противокоррозионными, особыми магнитными, «памятью» механической формы и т. д.

Развиваются исследования в области синтеза и переработки полимеров, направленные на улучшение их механических свойств, повышение стойкости к воздействию сред и высоких температур.

Одно из главных направлений современного материаловедения — получение композиционных материалов путем сочетания разнородных компонентов. Прогресс технологий обработки и модификации материалов позволил применить традиционные природные материалы (базальты, диабазы, древесину) в жестких условиях эксплуатации современной техники.

В 1956 г. зарегистрировано открытие, названное избирательным переносом при трении. Через несколько лет группой ученых было открыто явление сверхнизкого трения материалов, подверженных радиационной бомбардировке в вакууме. За этими открытиями последовало совершенствование триботехнических материалов, применение которых позволило снизить огромные потери от износа машин.

Достижения материаловедения в значительной мере способствовали освоению космоса. Родилась новая область материаловедения — космическое материаловедение, задачами которого являются разработка технологий формирования и обработки материалов в специфических условиях невесомости, прогнозирование свойств материалов в космосе и др.

Развитие многих областей современной техники связано с применением высокопрочных материалов. В XX в. прочность известных до этого основных машиностроительных материалов возросла в 8–10 раз, напряжения, при которых происходит разрушение высокопрочных сталей, превышают 10^3 МПа. Производятся нитевидные монокристаллы в виде «усов» с совершенной структурой, которые не разрушаются при напряжении 10^4 МПа. Перед наукой стоит проблема сделать высокопрочные материалы столь же надежными и недорогими, как рядовые материалы.

Производство и потребление сверхтвердых материалов, к которым относят многие твердые сплавы, карбиды, бориды, технические алмазы и др., в значительной мере характеризуют промышленный потенциал и техническую мощь страны. Эти материалы настолько тверды и хрупки, что не поддаются обработке традиционными методами. Технологические трудности удалось преодолеть, используя явление «сверхпластичности», когда заготовкам из твердых материалов можно придавать нужную форму путем деформирования под давлением $10^3 \dots 10^4$ МПа.

Тенденция к уменьшению эффективности массы изделий, то есть массы, приходящейся на единицу мощности или производительности машин, обуславливает необходимость разработки материалов, в которых высокая прочность сочетается с малой плотностью. Примером таких материалов служат сплавы магния и лития, изделия из которых по сопротивлению деформированию превосходят конструкции той же массы из стали и титана. Они нашли применение в авиации при строительстве ракет и космических кораблей. В качестве легких заполнителей силовых конструкций, деформирующих, тепло- и звукоизолирующих элементов в современной технике используют большую группу газонаполненных материалов.

В некоторых материалах при тепловом воздействии обнаруживается «эффект памяти» — восстановление перво-

начальной формы пластически деформированного образца в результате нагревания. Механизм этого явления обусловлен структурными превращениями материала. Основную группу материалов этого класса составляют сплавы на основе титана. В настоящее время их используют в раскрывающихся под действием солнечного тепла антеннах космических кораблей.

Переход авиации на реактивные двигатели придал актуальность проблеме создания материалов, выдерживающих механические нагрузки при высоких температурах. Резервы высокотемпературной прочности сплавов на основе железа, никеля, алюминия и других металлов ограничены и фактически исчерпаны. Это связано с тем, что температура эксплуатации многих деталей двигателей достигла 1200 °С и приблизилась к температурам плавления сплавов. Так, верхний предел рабочих температур рядовых сталей не превышает 770° С, сплавов никеля и кобальта — 1100° С и т. д. До недавнего времени низкие значения высокотемпературной прочности сталей были барьером для дальнейшего развития двигателестроения, поскольку эксплуатационные характеристики двигателей прямо зависят от температуры газов в турбине. В настоящее время эта проблема решена путем переработки металлов в гранулы методом высокоскоростной кристаллизации и последующего прессования гранул в изделия. Высокоскоростная кристаллизация происходит в результате быстрого охлаждения расплава, приводящего к образованию микрокристаллов исключительно малых размеров или даже аморфных материалов. При высоких температурах прочность монокристаллических и аморфных сплавов в 1,5 раза выше, чем сплавов, полученных по традиционной технологии.

Изучаются перспективы использования керамических деталей в двигателях внутреннего сгорания. Целью такого применения керамики является возможность повышения рабочей температуры в камере сгорания при одновремен-

ном снижении массы агрегата, что приводит к повышению КПД двигателя.

Криогенная техника, обеспечивающая получение и использование температур ниже -150°C , решает многие проблемы производства, связанные со сжижением газов и разделением газовых смесей, прежде всего воздуха. Ее достижения обусловили разработку полупроводников, которые применяются в энергетике при изготовлении сверхпроводящих соленоидов, электрических машин с обмотками из сверхпроводящих материалов. В перспективе создание сверхпроводящих трансформаторов, линий электропередач, сверхсильных магнитов, необходимых для удержания плазмы при термоядерной реакции, и т. д.

Резко возросли требования к чистоте материалов. До недавнего времени чистые материалы соответствовали определениям «технически чистые» (содержание основного компонента — 99,9%) или «химически чистые» (99,99%). Теперь в атомной энергетике необходимы сверхчистые уран и торий (например, примесь бора в уране не должна превышать $10^{-5}\%$). Еще более высокие требования к чистоте материалов в полупроводниковой технике: норма примесей в большинстве материалов — менее $10^{-11}\%$. Потребителями сверхчистых материалов стали квантовая электроника (рабочие элементы лазеров), космическая техника (солнечные батареи, топливо и т. д.). У многих сверхчистых материалов обнаружены неожиданные свойства. Так, железо и цинк, которые легко поддаются коррозии, в очищенном виде успешно противостоят ей; считавшиеся твердыми и хрупкими хром, титан, вольфрам, молибден и другие тугоплавкие металлы после глубокой очистки становятся податливыми, и их можно прокатывать в фольгу.

Глава 1. Теоретические положения материаловедения

1.1. Структура материалов

Изучение структуры материалов основывается на положениях теории атомно-молекулярного строения вещества.

Атом — наименьшая частица химического элемента, обладающая его свойствами.

Молекула — наименьшая частица вещества, обладающая химическими свойствами и состоящая из атомов, соединенных химическими связями. Она нейтральна по заряду и, как правило, не имеет неспаренных электронов.

В состав молекул входит от двух до многих сотен и тысяч атомов (молекулы полимеров — макромолекулы). Соответственно молекулы имеют размеры порядка $10^{-1} \dots 10^6$ нм. Структура молекулы каждого вещества не зависит от способа его получения. Состав молекул передает брутто-формула (H_2O , CH_4 , HCl и др.), которую устанавливают химическим анализом на основании атомного соотношения элементов в веществе и молекулярной массы. Структурные формулы отражают последовательность и порядок связей между атомами.

Вследствие того, что электронные орбитали молекул обычно строго ориентированы в пространстве, каждая молекула имеет определенную форму, которая обуславливает специфические свойства веществ.

Молекулы с одинаковой брутто-формулой могут различаться расположением атомов в пространстве. **Изомерия** — явление, заключающееся в существовании химических соединений, одинаковых по составу и молекулярной массе, но отличающихся по строению и вслед-

ствие этого по физическим и химическим свойствам. Такие соединения называют *изомерами*. Различают структурные и пространственные изомеры. Первые отличаются порядком связей между атомами в молекуле. Например, молекулы нормального бутана и изобутана имеют, соответственно, линейное и разветвленное строение. Явление, когда два (или более) структурных изомера переходят друг в друга, и между ними существует неустойчивое равновесие, называют *таутомерией*. Молекулы пространственных изомеров (стереоизомеров) отличаются расположением атомов в пространстве при одинаковом порядке связей между ними. Одним из видов пространственной изомерии является геометрическая, свойственная соединениям, в молекулах которых имеются двойные связи или циклы.

Молекулы электронейтральны, однако если «центры тяжести» положительных и отрицательных зарядов не совпадают, они полярны, то есть обладают собственным электрическим дипольным моментом. Молекулам свойственна поляризуемость — свойство приобретать дополнительный дипольный момент во внешнем электрическом поле.

В результате взаимодействия атомных и молекулярных частиц возникают более сложные образования — *ассоциаты*, существующие, как правило, в газообразном состоянии и в растворах. При образовании молекулярных *агрегатов* вещество переходит чаще всего в твердое состояние.

1.2. Фазовое состояние вещества

С позиции термодинамики все вещества, в том числе материалы, представляют собой макроскопические системы, физические свойства которых можно изучать на основе анализа вероятных в этих системах преобразований энергии. Состояние термодинамической системы, в которое она

самопроизвольно приходит через достаточно большой промежуток времени при неизменных внешних условиях, называют равновесным.

Фаза — термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по свойствам от других возможных равновесных состояний того же вещества. Иногда неравновесное (метастабильное) состояние вещества также называют фазой (метастабильной). Всякий однофазный материал характеризуется отсутствием внутренних поверхностей раздела, то есть является гомогенным. Гетерогенный материал содержит как минимум две фазы.

Фазовый переход — переход вещества из одной фазы в другую при изменении внешних условий. Значение температуры, давления, напряженности электрического, магнитного полей или другой физической величины, при котором происходит фазовый переход, называется *точкой перехода*. Различают фазовые переходы двух родов.

Фазовые переходы I рода сопровождаются скачкообразным изменением термодинамических характеристик вещества (плотности, концентрации компонентов и др.) при непрерывном изменении его внешних параметров. В веществе выделяется или поглощается определенное количество теплоты, называемое *теплотой фазового перехода*. К переходам I рода относятся испарение и конденсация, плавление и затвердевание, сублимация и конденсация в твердой фазе, некоторые структурные переходы в твердых телах. Например, в чистых сверхпроводниках сильное магнитное поле вызывает фазовый переход I рода из сверхпроводящего состояния в нормальное.

При фазовых переходах I рода может возникать метастабильная фаза, в которой вещество находится длительное время, не переходя в более устойчивую при данных условиях фазу. Например, жидкость можно нагреть выше точки кипения или переохладить ниже точки замерзания. Существование метастабильных фаз связано с осо-

бенностями кинетики фазовых переходов. Последние начинаются с возникновения зародышей новой фазы — появления пузырьков пара при кипении жидкости, микрокристалликов при переходе жидкости в твердую фазу и т. п. Для образования зародышей требуется энергия, которая расходуется на создание поверхностей раздела фаз. Это может задержать переход материала из метастабильной фазы в абсолютно устойчивую при данных условиях.

При фазовых переходах II рода плотность и термодинамические функции веществ непрерывны, а скачок испытывают производные этих функций по давлению и температуре, например, теплоемкость при постоянном давлении, сжимаемость и т. д. Теплота такого перехода равна нулю. Примеры фазовых переходов II рода — переход материалов из немагнитного состояния в магнитное, сопровождаемый появлением макроскопического магнитного момента; переход металлов и сплавов из нормального состояния в сверхпроводящее и др.

Состояния вещества, переходы между которыми сопровождаются скачкообразным изменением ряда физических свойств, то есть являются фазовыми переходами I рода, называют *агрегатными*. В зависимости от физических условий, главным образом от температуры (T) и давления (p), вещества могут существовать в твердом, жидком и газообразном агрегатном состояниях. Об условности выделения агрегатных состояний свидетельствуют возможность непрерывных переходов в веществах (фазовых переходов II рода), одновременное существование в некоторых материалах структур, которые обладают свойствами разных агрегатных состояний, и т. д.

Газ — агрегатное состояние вещества, в котором частицы не связаны или слабо связаны силами взаимодействия и хаотически движутся, заполняя весь возможный объем. Ионизированный газ, в котором плотности положительных и отрицательных зарядов практически одина-

ковы, — плазму — часто считают четвертым агрегатным состоянием вещества.

В газах межмолекулярные расстояния велики, молекулы слабо взаимодействуют и вследствие теплового движения перемещаются практически свободно. Газ, силами взаимодействия молекул которого можно пренебречь, называют *идеальным*.

Температура вещества зависит от кинетической энергии его молекул, поэтому, расширяясь, газ охлаждается. При достаточно сильном сжатии газы превращаются в жидкости. Однако при температурах выше некоторой критической сжижение газа посредством одного только увеличения давления оказывается невозможным, так как кинетическая энергия молекул газа достаточна, чтобы преодолеть межмолекулярное притяжение. Поэтому для сжижения газов используют эффект охлаждения при их расширении без теплообмена с окружающей средой.

Газообразное состояние обозначают термином *пар*, если газовая фаза находится в равновесии с жидкой или твердой фазой того же вещества. Во многих случаях понятия «пар» и «газ» эквивалентны. Пар, находящийся в равновесии с жидкой или твердой фазой того же вещества, называют насыщенным. Если пар имеет при заданном давлении температуру выше температуры насыщенного пара, он называется перегретым.

Жидкости — вещества, сочетающие свойства газов и твердых тел. Тепловое движение молекул (атомов) жидкости представляет собой сочетание малых колебаний около положения равновесия и перескоков из одного положения равновесия в другое. Этим обусловлена *текучесть* — свойство жидкости (и газа) пластически или вязко деформироваться под действием механической нагрузки. Давление в любой точке покоящейся жидкости одинаково во всех направлениях, поэтому жидкости подобно газам не обладают упругостью формы и практически несжимаемы.

Их испарение относится к фазовым переходам I рода и характеризуется энергией, затрачиваемой на испарение, — *теплотой парообразования*. По мере охлаждения движение молекул жидкости замедляется, затем они фиксируются в определенных положениях, а жидкость превращается в твердое тело. Количество теплоты, которое нужно подвести к твердому кристаллическому веществу при постоянном давлении, чтобы полностью перевести его в жидкое состояние, называют *теплотой плавления*.

Внутри жидкости каждая молекула испытывает притяжение со стороны окружающих молекул, равнодействующая этих сил равна нулю. Силы притяжения, приложенные к молекуле, находящейся на поверхности жидкости, не скомпенсированы притяжением сверху, а поверхность подобна натянутой пленке. *Поверхностное натяжение жидкости* — характеристика сил межмолекулярного взаимодействия, численно равная работе, которую нужно затратить, чтобы при постоянной температуре увеличить на единицу площадь поверхности раздела жидкости и ее насыщенного пара, то есть перевести соответствующее число молекул из объема жидкости в поверхностный слой. При отсутствии внешних воздействий благодаря поверхностному натяжению жидкости принимают форму шара с минимальной площадью поверхности. *Смачивание* — явление, возникающее при соприкосновении жидкости с поверхностью твердого тела или другой жидкости. Оно является результатом молекулярного взаимодействия на границе раздела фаз, который проявляется в растекании жидкости по поверхности твердого тела, искривлении ее свободной поверхности вблизи границы соприкосновения с твердым телом (мениск), пропитывании пористых твердых тел и порошков и т. д.

Вязкость, или *внутреннее трение*, — свойство текучих веществ (жидкостей, газов) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. Вязкость — величина, обратная текучести. Основной причи-

ной вязкости жидкостей является взаимодействие молекул, ограничивающее их подвижность. Поэтому возникновение ассоциатов вызывает увеличение вязкости растворов.

Вещество в твердом агрегатном состоянии, или **твердое тело**, характеризуется стабильностью формы, так как образующие его атомы совершают лишь малые (тепловые) колебания вокруг фиксированных положений равновесия.

Энергия взаимодействия частиц твердого тела соизмерима с энергией их теплового движения, но значительно меньше энергии, которая требуется, чтобы разрушить саму частицу, то есть твердое тело — система сильно взаимодействующих частиц. Физические свойства твердых тел в значительной мере определяются степенью пространственного упорядочения частиц.

Кристаллы — твердые тела с трехмерной периодической атомной структурой, имеющие при равновесных условиях образования естественную форму правильных симметричных многогранников. Кристаллизация, то есть образование кристаллов, происходит при нарушении термодинамического равновесия в так называемой маточной среде: жидкости (раствор или расплав), газовой фазе (пар) или твердом теле. *Равновесные условия кристаллизации* соответствуют протеканию равновесного процесса, который сопровождается столь медленным изменением термодинамических параметров состояния кристаллизующегося вещества, что все промежуточные состояния можно считать равновесными.

Кристаллическая решетка — регулярное расположение в кристаллах частиц (атомов, ионов, молекул), характеризующееся периодической повторяемостью в трех измерениях. При трехмерной периодичности частиц достигается уравнивание сил притяжения и отталкивания между ними, соответствующее минимуму потенциальной энергии твердого тела. Для вещества в конденсированном состоянии (находящихся в жидком и твердом агрегатных

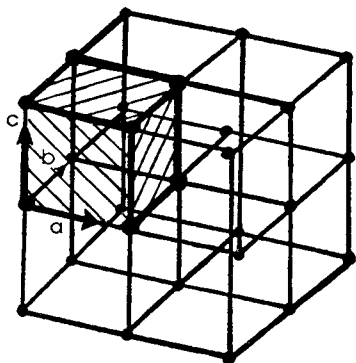


Рис. 1. Элементарная ячейка кристаллической решетки

состояниях) характерна согласованность в расположении соседних частиц — *ближний порядок*, который проявляется на расстояниях, сравнимых с межатомными. Кристаллические вещества имеют *дальний порядок* — строгую повторяемость во всех направлениях одного и того же структурного элемента на протяжении сотен и тысяч периодов кристаллической решетки.

Представление о строении кристаллов дает *элементарная ячейка* — часть атомной структуры кристалла, путем трансляции которой, то есть переноса в пространстве параллельно самой себе, можно построить всю кристаллическую решетку. Ребра элементарных ячеек обозначают буквами a , b , c и называют *периодами кристаллической решетки*, или (в векторной форме) *векторами трансляции* (рис. 1). Каждая атомная плоскость кристаллической решетки, пересекаясь с осями координат, отсекает на них отрезки, соответствующие целым числам периодов решетки. Обратные им числа обозначают h , k , l и называют *кристаллическими индексами* граней и атомных плоскостей. Как правило, кристаллы имеют грани с малыми значениями индексов, например (100), (110), (311). Выбор осей координат производят по особым правилам в соответствии с *симметрией кристаллов* — их свойством, заключающимся в том, что кристалл может быть совмещен с самим собой путем поворотов, отражений, параллельных переносов и других преобразований симметрии.

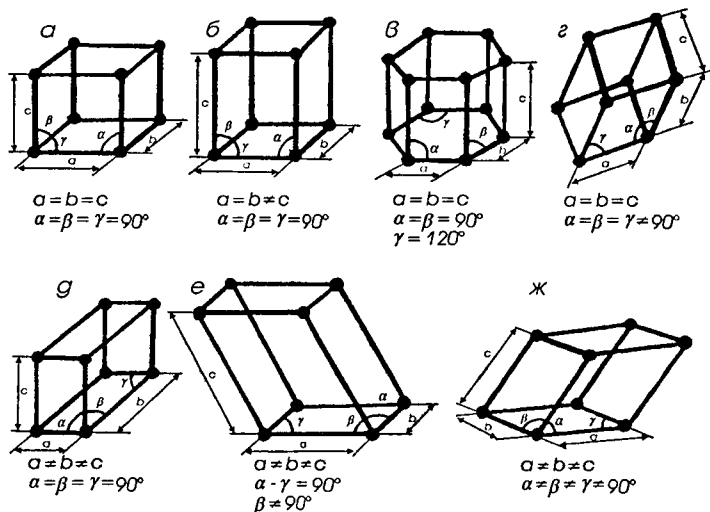


Рис. 2. Кристаллографические сингонии: а — кубическая; б — тетрагональная; в — гексагональная; г — тригональная (ромбоэдрическая); д — ромбическая; е — моноклиническая; ж — триклиническая

Любому атому в элементарной ячейке кристалла соответствует трансляционно-эквивалентный атом в каждой другой ячейке. По признаку точечной симметрии элементарной ячейки все кристаллы группируются в семь *сингоний* — подразделений кристаллов по конфигурации элементарной ячейки (рис. 2).

Сингонии характеризуют длинами ребер a, b, c ячейки и углами α, β, γ между ними. Являясь наиболее крупным классификационным подразделением в симметрии кристаллов, каждая сингония включает несколько *пространственных групп симметрии*, присущих кристаллической решетке. Существует 230 пространственных групп. Структура любого из многих тысяч известных кристаллов соответствует какой-либо из этих групп.

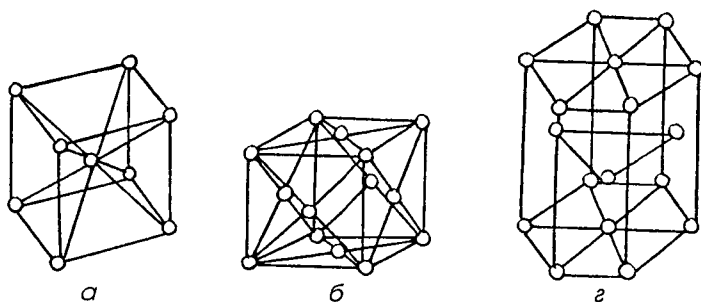


Рис. 3. Элементарные кристаллические решетки металлов:
а — объемно-центрированная кубическая;
б — гранецентрированная кубическая; в — гексагональная

На (рис. 3) показаны примеры элементарных ячеек металлов, принадлежащих к кубической и гексагональной сингониям.

Большинство твердых материалов являются поликристаллическими, то есть состоят из множества беспорядочно ориентированных мелких кристаллических зерен — кристаллитов. Крупные одиночные кристаллы называют монокристаллами. При неравновесных условиях кристаллизации форма кристаллов отклоняется от правильного многогранника, что используют для выращивания монокристаллов, повторяющих форму технических изделий — труб, стержней, пластин и т. п.

Некоторые кристаллические фазы являются метастабильными (относительно устойчивыми). **Полиморфизм** — свойство некоторых веществ существовать в нескольких кристаллических модификациях с разной структурой. Наоборот, разные вещества могут иметь полное подобие атомного строения и внешней огранки кристаллов. **Изоморфизм** — свойство различных, но родственных по химическому составу веществ кристаллизоваться в одинаковых структурах при одном типе химической связи.

Устойчивость кристаллической структуры зависит от типа связи между частицами в кристалле. Ковалентные кристал-

лы с локализованными на прочных связях электронами — алмаз, кристаллы кремния, германия и др. — имеют высокие твердость и показатели преломления, малую электропроводность. В металлических кристаллах связь между положительными ионами осуществляется электронами проводимости, образующими в металле так называемый электронный газ. Кристаллы меди, алюминия, натрия и других металлов хорошо проводят электрический ток и теплоту, пластичны, непрозрачны. Ионные кристаллы с ионными связями между частицами — галогениды, карбиды, сульфиды, оксиды металлов и др. — имеют промежуточные характеристики между характеристиками ковалентных и металлических кристаллов. В молекулярных кристаллах действуют наиболее слабые *вандерваальсовы силы*, то есть силы взаимодействия, возникающие между электрически нейтральными атомами и молекулами. Примерами молекулярных кристаллов являются кристаллы инертных газов, многих органических соединений и др. Они легкоплавки, механические характеристики их низки. Особую группу молекулярных кристаллов составляют кристаллы с водородными связями — лед, кристаллы фтористого водорода и др.

Для кристаллов каждого класса можно указать симметрию свойств. Так, кубические кристаллы изотропны (то есть их свойства не зависят от направления) в отношении прохождения света, электро- и теплопроводности, но обладают анизотропией (то есть зависимостью от направления) упругих, электрооптических, пьезоэлектрических свойств. Наибольшая степень анизотропии характерна для кристаллов низких сингоний. Не являются кристаллами, но обладают некоторыми их свойствами так называемые жидкие кристаллы — жидкости с анизотропией свойств (в частности, оптических), связанной с упорядоченностью в ориентации молекул.

Структура технических материалов далеко не всегда соответствует идеальным представлениям о регулярном рас-

положении частиц в кристаллической решетке. Дефекты в кристаллах — несовершенства кристаллического строения, нарушения строго периодического расположения частиц в узлах кристаллической решетки. Они образуются в процессе кристаллизации, под влиянием электрического и магнитного полей, тепловых и механических воздействий, при введении в кристаллы примесей. Так называемые радиационные дефекты возникают при облучении кристаллических материалов потоками частиц и жестким электромагнитным излучением. Различают точечные, линейные, поверхностные и объемные дефекты.

Точечные дефекты вызывают искажения кристаллической решетки на расстояниях, соизмеримых с расстояниями между соседними атомами в кристалле. Простейшим точечным дефектом является *вакансия* — узел кристаллической решетки, в котором отсутствует атом или ион. Вакансии находятся в термодинамическом равновесии с решеткой, возникают и исчезают в результате теплового движения атомов. Каждой температуре соответствует определенная равновесная концентрация вакансий. Количество вакансий в кристаллах металлов вблизи температуры плавления составляет 1–2% от числа атомов. Движение вакансий является главной причиной диффузии атомов в кристалле. **Примесные дефекты** в кристаллах образуют «чужие» атомы или ионы, которые могут замещать основные частицы, составляющие кристалл, или внедряться между ними. Точечными дефектами считают также *междоузельные частицы* — собственные атомы или ионы кристалла, сместившиеся из узлов решетки. Вакансии, междоузельные ионы, примесные атомы и ионы могут изменять цвет кристалла, поглощая свет в той области спектра, где поглощение его собственно кристаллом отсутствует. Такие дефекты называют *центрами окраски*.

В ионных кристаллах точечные дефекты возникают парами. Образование вакансий вследствие удаления ионов

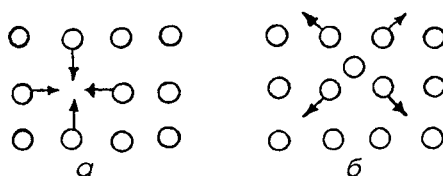


Рис. 4. Релаксационное смещение атомов в плоскости (001) простой кубической решетки вокруг вакансии (а) и междоузельного атома (б)

одного знака приводит к появлению в кристалле заряда противоположного знака. Нейтральность кристалла сохраняется, если ионы не удаляются из кристалла, а перемещаются в междоузлия. В результате возникает паравакансия — междоузельная частица, которую называют **дефектом Френкеля**. Кристалл остается нейтральным и в том случае, когда при одинаковой валентности ионов анионные и катионные вакансии образуются в равных количествах — **дефекты Шоттки**.

Точечные дефекты вызывают релаксационное смещение соседних частиц (рис. 4), величина которого быстро убывает по мере удаления от дефектов и на расстоянии нескольких периодов кристаллической решетки становится ничтожно малой.

Линейные дефекты представляют собой нарушение правильного чередования атомных плоскостей в кристаллической решетке и называются **дислокациями**. Они возникают в процессе роста кристаллов и при их пластической деформации. Простейшими видами дислокации являются краевая и винтовая.

Образование **краевой дислокации** можно представить следующим образом. Объединение вакансий снижает энергию кристалла. Объединяющиеся в одной атомной плоскости вакансии образуют круглый диск. Притяжение атомов в плоскостях выше и ниже диска обуславливает их сближение

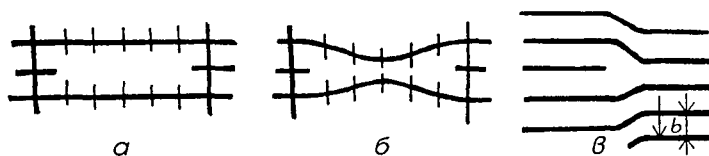


Рис. 5. Поперечное сечение нерелаксированной (а) и релаксированной (б) конфигураций плоского скопления вакансий, конфигурация края вакансионного диска большого радиуса (в)

на расстояние периода кристаллической решетки. В результате в атомной плоскости, перпендикулярной к плоскости скопления вакансий, наблюдается нарушение регулярности чередования атомных плоскостей кристаллической решетки, представляющее собой краевую дислокацию (рис. 5). Кристалл, содержащий краевые дислокации, менее устойчив к деформациям сдвига, чем идеальный. Приложенное усилие проталкивает «лишнюю» атомную полуплоскость через кристалл, разрывая связи между атомами ряд за рядом, а не все связи сразу вдоль плоскости сдвига.

Винтовые дислокации образуются, если две части кристалла сдвинуты по нормали к плоскости скопления вакансий (рис. 6). В зоне выхода винтовой дислокации на повер-

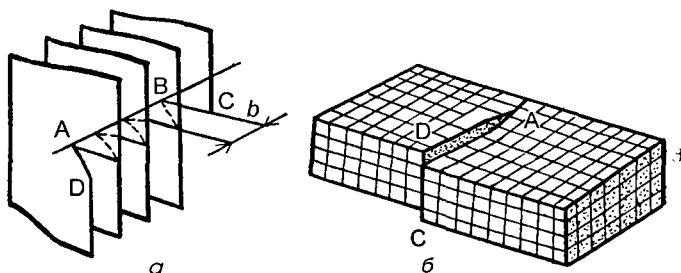


Рис. 6. Схема образования винтовой дислокации (а) и расположение атомов в кристалле с винтовой дислокацией (б)

хность кристалла возникает ступенька. При кристаллизации атомы присоединяются к ступеньке, что обуславливает спиральный рост кристалла.

Величина сдвига b кристаллической решетки при образовании дислокации (рис. 5 и 6) называется **вектором Бюргерса** и является количественной характеристикой дислокации. Его модуль обычно равен минимальному межатомному расстоянию в решетке. Между предельными случаями краевой и винтовой дислокаций возможны промежуточные, когда линия дислокации представляет собой пространственную кривую, вдоль которой вектор Бюргерса остается постоянным по модулю, хотя ориентация дислокации может изменяться.

Под действием механических нагрузок, приложенных к кристаллу, дислокации движутся. При сближении двух дислокаций с одинаковыми векторами Бюргерса упругие напряжения вблизи дислокаций увеличиваются и дислокации отталкиваются. Дислокации с противоположными векторами Бюргерса притягиваются и аннигилируют (уничтожаются). Для каждого кристаллического материала существует критическая плотность дислокаций, превышение которой приводит к замедлению их движения.

Поверхностные дефекты — это прежде всего границы между разориентированными участками кристалла, в частности границы двойников. **Двойникование** — образование в монокристалле областей с закономерно измененной ориентацией кристаллической структуры. Основная структура (матрица) вместе с двойниковым образованием называется **двойником**. Причинами двойникования могут быть быстрое тепловое расширение или сжатие кристаллов, нагревание деформированных кристаллов (двойники рекристаллизации), переход из одной кристаллической модификации в другую (полиморфизм). Если однородность структуры монокристалла нарушена многочисленными двойниковыми образованиями, его называют полисинтетическим

двойником. Границы раздела фаз в сплавах и включений в гетерогенных материалах также относят к поверхностным дефектам. Многие из поверхностных дефектов представляют собой ряды и сетки дислокаций.

Объемные дефекты — скопления вакансий, образующие в кристаллах поры и каналы, включения посторонних фаз, пузырьков газов и маточного раствора, скопления примесей на дислокациях, в зонах роста кристаллов и т. д. Объемные дефекты снижают пластичность, влияют на прочность, электрические и магнитные свойства материалов.

Некристаллические вещества характеризуются отсутствием дальнего порядка в расположении атомов, ионов, молекул. Среди них выделяют *стеклообразные вещества*, отличительным признаком которых является наличие температурной области размягчения и обратимость свойств при реверсивном переходе температуры через эту область. Нагревание стеклообразных веществ до температур, превышающих верхнюю границу области размягчения, приводит к переходу их в высокоэластическое состояние, при котором доминирующим видом деформаций являются большие (до сотен процентов) упругие деформации. Переход стеклообразного вещества из расплавленного состояния в твердое называют стеклованием. Обратимость перехода через область размягчения без фазовых превращений в веществах свидетельствует о том, что стеклообразное состояние метастабильно. При воздействии внешних факторов (электромагнитного поля, ультразвуковых колебаний и т. д.) стеклообразное вещество может перейти в более устойчивое кристаллическое состояние (фазовый переход I рода). Образование в стеклообразном материале кристаллической фазы вызывает, например, помутнение прозрачных стекол при длительной эксплуатации.

Другую группу некристаллических веществ составляют *аморфные вещества*, которые из твердого упорядоченного состояния при нагревании переходят в кристаллическое.

Установлено, что структура аморфных полупроводниковых пленок германия и кремния представляет собой неупорядоченную непрерывную сетку, не тождественную кристаллической решетке этих элементов. В сильно легированных аморфных полупроводниках, то есть полупроводниках с большой концентрацией, примесей столь мало, что перекрываются их силовые поля и искажаются волновые функции локализованных вблизи них электронов. Это обуславливает локальные флуктуации плотности и межатомных расстояний, то есть нарушение ближнего порядка. Состояние таких аморфных материалов обозначают термином «квазистабильное». При сверхбыстром охлаждении металлических расплавов частицы не успевают «выстроиться» в кристаллическую решетку. Квазистабильность полученных таким образом аморфных металлов, которые иногда неоправданно называют металлическими стеклами, проявляется в том, что они кристаллизуются при нагревании до температуры, равной примерно половине температуры плавления.

Существуют нестабильные аморфные вещества, например красный аморфный селен, который образуется при сильном переохлаждении («закалке») паров селена, а также при ионной имплантации (введении посторонних атомов внутрь твердого тела путем бомбардировки его ионами) кристаллического селена. Красный аморфный селен переходит в устойчивое кристаллическое состояние практически при любой температуре, которая определяет лишь скорость перехода. Вследствие неупорядоченного состояния структуры все аморфные материалы изотропны.

Поверхность — общая часть двух смежных областей пространства. Частицы, расположенные вблизи поверхности твердого тела, образуют поверхностный слой, в котором свойства вещества отличаются от свойств его в объеме тела. Структура и свойства поверхностных слоев существенно влияют на эксплуатационные и технологические характеристики материалов.

Поверхностные явления — совокупность явлений, связанных с особыми свойствами тонких слоев вещества на границе соприкосновения фаз. Используются эти явления для улучшения технологии переработки материалов и повышения работоспособности технических изделий.

1.3. Основные свойства материалов

Механические свойства материалов характеризуют возможность их использования в изделиях, эксплуатируемых при воздействии механических нагрузок. Основными показателями таких свойств служат параметры прочности, твердость и триботехнические характеристики. Они не являются «чистыми» константами материалов, но существенно зависят от формы, размеров и состояния поверхности образцов, а также режимов испытаний, прежде всего скорости нагружения, температуры, воздействия сред и других факторов.

Прочность — свойство материалов сопротивляться разрушению, а также необратимому изменению формы под действием внешних нагрузок. Она обусловлена силами взаимодействия атомных частиц, составляющих материал.

Сила взаимодействия двух соседних атомов зависит от расстояния между ними (рис. 7), если пренебречь влиянием окружающих атомов. При равновесном состоянии ($r_0 \approx 0,1$ нм) она равна нулю. Критическому расстоянию r_k соответствует максимальная по абсолютной величине сила притяже-

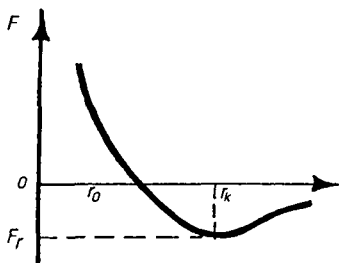


Рис. 7. Зависимость силы взаимодействия двух атомов от расстояния между ними

ния F_r . Если при растяжении образца внешняя сила, действующая на пару атомов, превосходит F_r , атомы будут удаляться друг от друга. Чтобы разделить образец на две части, нужно, чтобы на каждую пару атомов, расположенных по обе стороны от поверхности раздела, действовала сила, большая F_r . Напряжение, отвечающее силе F_r , соответствует *теоретической прочности*.

Деформирование — изменение относительного расположения частиц в материале. Наиболее простые его виды — растяжение, сжатие, изгиб, кручение, сдвиг. **Деформация** — изменение формы и размеров образца или его частей в результате деформирования.

Параметры деформирования — *относительное удлинение* $\epsilon = (l - l_0) / l_0$ (где l_0 и l — длина образца исходная и после деформирования), *угол сдвига* — изменение прямого угла между лучами, исходящими из одной точки в образце, при его деформировании.

Деформацию называют упругой, если она исчезает после снятия нагрузки, или пластической, если она не исчезает (необратима). Пластическими свойствами материалов при малых деформациях часто пренебрегают.

Значения прочности материалов, полученные экспериментально, в 400–1000 раз меньше значений теоретической прочности. Это обусловлено дефектами структуры материалов, из-за чего нагрузка при испытаниях распределяется неравномерно по сечению образца. Реальные материалы характеризуются технической прочностью, основные характеристики которой удобно рассмотреть с помощью диаграммы растяжения образца из пластичного материала.

Предел пропорциональности — напряжение, при котором отступление от линейной зависимости между напряжениями и деформациями достигает некоторого значения, установленного техническими условиями. Эта характеристика, обозначаемая $\sigma_{пл}$, является верхней границей области напряжений, где реализуется закон Гука.

Предел упругости — напряжение, при котором остаточные деформации (то есть деформации, обнаруживаемые при разгрузке образца) достигают значения, установленного техническими условиями. Обычно допуск на остаточную деформацию составляет $10^{-3} \dots 10^{-20}\%$. Предел упругости σ_y ограничивает область упругих деформаций материала.

Постоянной величиной, характеризующей упругость материалов при одностороннем растяжении, является коэффициент Пуассона

$$\nu = |\varepsilon| / \varepsilon,$$

где ε — относительное поперечное сжатие; ε — относительное продольное удлинение образца.

Для однородных изотропных тел модули упругости одинаковы по всем направлениям.

Предел текучести — напряжение, отвечающее нижнему положению площадки текучести на диаграмме $\sigma=f(\varepsilon)$ (рис. 8) для материалов, разрушению которых предшествует заметная пластическая деформация. Прочие материалы характеризуют **условным пределом текучести** — напряжением, при котором остаточная деформация достигает значения, установленного техническими условиями (большего, чем для σ_y). Обычно остаточная деформация образцов не превышает 0,2%. Тогда условный предел текучести обозначают $\sigma_{0,2}$.

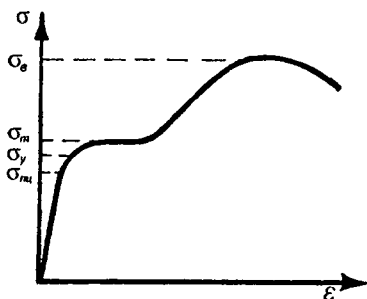


Рис. 8. Зависимость нормального напряжения σ в образце от его относительного удлинения ε при растяжении:

$\sigma_{ли}$ — предел пропорциональности;
 σ_y — предел упругости;
 σ_t — предел текучести;
 σ_* — предел прочности
 (временное сопротивление)

Предел текучести является основной характеристикой прочности пластичных материалов. В практике расчетов на прочность $\sigma_{\text{тц}}$ и σ_y часто принимают равными пределу текучести.

Предел прочности — напряжения или деформации, соответствующие максимальному (в момент разрушения образца) значению нагрузки. Отношение наибольшей силы, действующей на образец, к исходной площади его поперечного сечения называют условным пределом прочности, а также временным сопротивлением, разрушающим напряжением, и обозначают σ_B . При растяжении образцов из металлов и многих других материалов разрыву обычно предшествует образование шейки, то есть местное утоньшение образца. **Истинный предел прочности** — отношение растягивающей силы непосредственно перед разрывом к наименьшей площади поперечного сечения образца в шейке. **Удельная прочность** — отношение предела прочности материала к его плотности. **Относительное удлинение при разрыве** — отношение приращения длины образца в момент разрыва к его первоначальной длине.

Предел прочности — основная характеристика механических свойств хрупких материалов, которые разрушаются при малых пластических деформациях. Временное сопротивление материалов, разрушающихся без местного изменения площади поперечного сечения в зоне разрушения, обозначают $\sigma_{\text{тц}}$.

Правила определения характеристик технической прочности материалов при растяжении, сжатии, изгибе, кручении и других видах напряженного состояния установлены Государственными стандартами.

Динамическая прочность — сопротивление материалов динамическим нагрузкам, значение, направление и точка приложения которых быстро изменяются во времени.

При действии динамических нагрузок (удара, взрыва и т. п.) деформирование материалов имеет специфичес-

кие черты. *Запаздывание текучести* — явление, которое характеризуется тем, что при мгновенном (очень быстром) приложении нагрузки, вызывающей текучесть материала при статическом нагружении, пластическая деформация возникает не тотчас, а по истечении некоторого промежутка времени — так называемого периода запаздывания текучести. Если нагрузку снять до истечения этого периода, остаточная деформация не возникает, т. е. материал деформируется упруго. Вследствие запаздывания текучести пластичные при статическом нагружении материалы могут разрушаться хрупко под действием ударных нагрузок.

Для оценки склонности материалов к запаздыванию текучести введена специальная характеристика — *ударная вязкость*, измеряемая работой разрушения надрезанного образца при ударном изгибе на маятниковом копре. Полную работу удара относят к начальной площади сечения образца, снабженного концентратором напряжений (надрезом), и обозначают КС (или α_u).

В соответствии с ГОСТ 9454–78 и ГОСТ 4647–80 образцы по форме надреза подразделяют на U-, V- и Т-образные. Ударную вязкость обозначают, например, КСТ⁺¹⁰⁰ 150/3/7,5, где Т — вид образца; +100 — температура, °С (при испытаниях в комнатных условиях не указывается); 150 — энергия удара, Дж; 3 — глубина надреза и 7,5 — ширина образца, мм. Испытания на ударный изгиб в диапазоне температур –100...–269° С производят по ГОСТ 22848–77.

Усталость материалов — процесс постепенного накопления повреждений под действием переменных напряжений, приводящий к изменению свойств материалов, образованию и разрастанию трещин. Усталостное повреждение материала вначале проявляется в изменении плотности дислокаций и концентрации вакансий, образовании линий скольжения, локальных напряжений, искажении микрогеометрии свободной поверхности образца, изменении плот-

ности и др. На следующей стадии накопление повреждений оценивают скоростью прорастания микротрещин и уменьшением сопротивления материала статическому разрушению.

Свойство материалов противостоять усталости называется *выносливостью*.

Количественно усталостный процесс описывают зависимостью между накопленным повреждением и числом циклов или длительностью нагружения — так называемой кривой усталости. **Цикл напряжений** (деформаций) — совокупность последовательных значений напряжений (деформаций) за один период их изменения при регулярном нагружении. **База испытаний** — предварительно задаваемая небольшая продолжительность испытаний на усталость. **Предел выносливости** — максимальное по абсолютному значению напряжение цикла, при котором еще не происходит усталостное разрушение до базы испытаний. Напряжение σ_R (на рис. 9) — предел выносливости при симметричном цикле напряжений и базе испытаний N_σ . **Предел ограниченной выносливости** σ_{RN} — максимальное по абсолютному значению напряжение цикла, то есть то, которое материал может выдержать N_N раз ($N_N < N_\sigma$).

Характеристики усталости металлов зависят от напряженного состояния образцов, частоты нагружения, состояния поверхности и размеров образцов. Ускоренная оценка предела

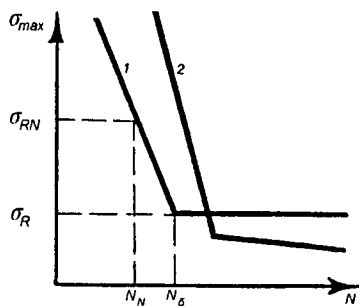
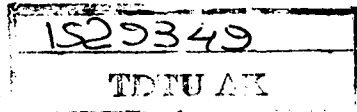


Рис. 9. Кривые усталости:
1 — образец из стали;
2 — из меди
($\sigma_{\max}$ — максимальное
напряжение цикла,
 N — число циклов нагружения)



выносливости материалов методом ступенчатого нагружения (метод Локати) регламентирована ГОСТ 19533–74.

Длительную прочность материалов характеризуют временем с момента нагружения образца до его разрушения при фиксированном напряженном состоянии и заданной температуре (рис. 10). **Предел длительной прочности** — напряжение, вызывающее разрушение материала при заданной температуре за определенное время. В обозначении предела длительной прочности, например $\sigma(700/10000) = 120$ МПа, зашифрована следующая информация: при температуре 700°C материал не разрушается при напряжении 120 МПа в течение 10000 ч. Предел длительной прочности меньше временного сопротивления, определенного при той же температуре. Правила испытания материалов на длительную прочность установлены ГОСТ 10145–81.

Ползучесть — непрерывное пластическое деформирование материалов под действием постоянной нагрузки. Любые твердые материалы в той или иной мере подвержены ползучести во всем диапазоне температур переработки и эксплуатации. Вредные последствия ползучести материалов особенно проявляются при повышенных температурах. **Предел ползучести** — наибольшее напряжение, при котором скорость или деформация ползучести за определенный промежуток времени не превышает значения, установленного техническими условиями. Ползучесть кристаллических материалов вызвана перемещением дефектов кри-

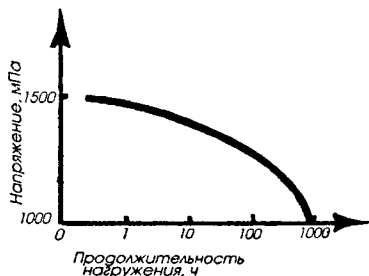


Рис. 10. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении образца из стали от продолжительности нагружения

сталлической решетки, вследствие чего локальные напряжения у краев трещины уменьшаются (релаксируют). **Релаксация** — процесс установления термодинамического равновесия в материалах — приводит к выравниванию напряжений в материале при постоянном деформировании.

Методика испытания материалов на ползучесть при растяжении изложена в ГОСТ 1497–84. Пример обозначения предела ползучести: σ (700 0,2/100), где 0,2 — заданное удлинение, %; 100 — продолжительность испытания, ч; 700 — температура, °С (или скорость ползучести на прямолинейном участке кривой ползучести).

Случайное распределение структурных неоднородностей по объему образца приводит к разбросу значений прочности. «Слабых» мест в образце тем больше, чем больше его объем.

Поэтому прочность малых образцов, например тонких нитей, выше, чем больших из того же материала (так называемый «масштабный эффект»).

Причиной неудовлетворительной прочности изделий может быть влияние поверхностных дефектов и напряжений, которые возникают из-за неравномерного распределения нагрузки, обусловленного особенностями конструкции. Поэтому прочность конструктивных элементов (сварных швов, болтов, лопаток турбин и т. д.) — **конструкционная прочность** — во многих случаях ниже технической прочности исходных материалов.

Твердость является механической характеристикой материалов, комплексно отражающей их прочность, пластичность, а также свойства поверхностного слоя образцов. Она выражается сопротивлением материала местному пластическому деформированию, возникающему при внедрении в образец более твердого тела — индентора. В зависимости от способа внедрения и свойств индентора твердость материалов оценивают по различным критериям (рис. 11), используя несколько методов. Наибольшее распространение

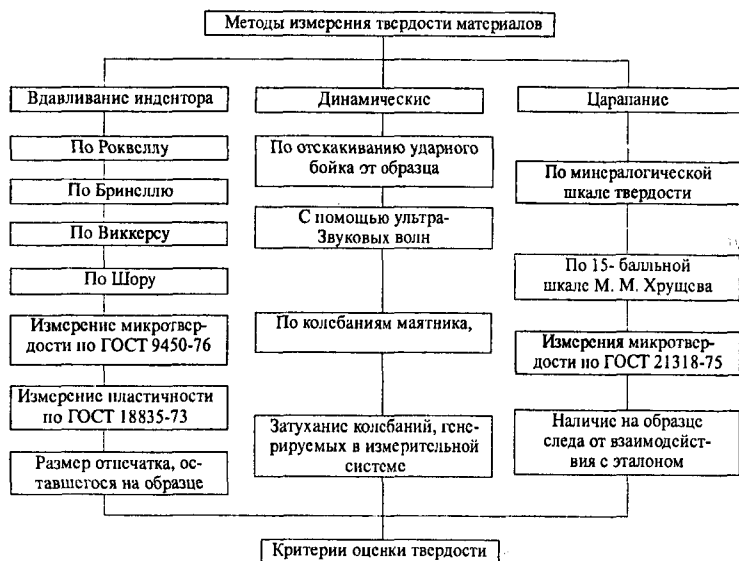


Рис. 11. Методы определения твердости материалов

получили три группы методов: вдавливание индентора, динамические методы, царапание.

Вдавливание индентора в образец с последующим измерением размеров отпечатка является основным технологическим приемом при оценке твердости материалов. В зависимости от особенностей приложения нагрузки, конструкции инденторов и определения чисел твердости различают методы Бринелля (ГОСТ 9012–59), Роквелла (ГОСТ 9013–59), Виккерса (ГОСТ 2999–75), Шора (ГОСТ 263–75 и ГОСТ 24621–81). При измерении микротвердости по ГОСТ 9450–76 на поверхности образца остаются отпечатки незначительной глубины, поэтому такой метод используют, когда образцы выполнены в виде фольги, пленок, покрытий малой толщины. Метод определения пластической твердости (ГОСТ 18835–73) заключается во

вдавливании в образец сферического наконечника путем последовательного приложения различных нагрузок.

Динамические методы измерения твердости не приводят к возникновению дефектов на поверхности образцов. Распространен способ определения этой характеристики в условных единицах по высоте отскакивания легкого ударника (бойка), падающего на поверхность образца с определенной высоты. В приборостроении один из наиболее точных сравнительных методов оценки твердости образцов с идентично обработанной поверхностью состоит в регистрации времени затухания колебаний маятника, который опирается на образец. Получает распространение метод измерения твердости с помощью ультразвуковых колебаний, основанный на регистрации изменения частоты колебаний измерительной системы в зависимости от твердости исследуемого образца.

Путем царапанья сравнивают твердость исследуемого и эталонного образцов. Для реализации этого метода предложена минералогическая шкала твердости. В качестве эталонов приняты 10 минералов, расположенных в порядке возрастания твердости: 1 — тальк, 2 — гипс, 3 — кальцит, 4 — флюорит, 5 — апатит, 6 — ортоклаз, 7 — кварц, 8 — топаз, 9 — корунд, 10 — алмаз. Существует еще и более точная 15-балльная шкала твердости материалов. Разработаны специальные измерительные приборы, позволяющие производить царапанье в нормированных условиях. По методу, установленному ГОСТ 21318–75, микротвердость определяют царапаньем образцов четырехгранной или трехгранной алмазной пирамидой, передающей нормированную нормальную нагрузку. Значение микротвердости вычисляют путем деления нагрузки на условную площадь контакта пирамиды с образцом.

Триботехнические характеристики материалов содержат информацию об эффективности их применения в узлах трения.

При рассмотрении триботехнических характеристик материалов использованы следующие термины триботехники. **Внешнее трение** — сопротивление относительно перемещению двух соприкасающихся тел в плоскости их касания, сопровождаемому рассеянием энергии. **Изнашивание** — процесс разрушения и отделения материала с поверхности твердого тела и (или) накопления его остаточной деформации при трении, проявляющийся в изменении размеров и (или) формы тела. **Износ** — результат изнашивания. **Смазывание** — действие смазочного материала, в результате которого между двумя поверхностями уменьшаются сила трения и (или) интенсивность изнашивания.

Основные триботехнические характеристики материалов — износостойкость, прирабатываемость и коэффициент трения.

Износостойкость — свойство материала оказывать сопротивление изнашиванию в определенных условиях трения. Значение износа выражают в единицах длины (линейный износ), объема или массы (объемный или массовый износ). Отношение значения износа u к интервалу времени τ , в течение которого он возник, или к пути L , на котором происходило изнашивание, представляет собой соответственно **скорость изнашивания** v и **интенсивность изнашивания** I : $v = u/\tau$, $I = u/L$. Износостойкость материалов оценивают величиной, обратной скорости и интенсивности изнашивания.

Прирабатываемость — свойство материала уменьшать силу трения, температуру и интенсивность изнашивания в процессе приработки. Обеспечение износостойкости связано с предупреждением катастрофического изнашивания, прирабатываемостью и уменьшением скорости установившегося изнашивания материалов.

Коэффициент трения — отношение силы трения двух тел к нормальной силе, прижимающей эти тела друг к дру-

гу. Его значения зависят от скорости скольжения, давления и твердости материалов трущихся образцов.

Коррозия — физико-химический процесс изменения свойств, повреждения и разрушения материалов вследствие перехода его компонентов в соединения с компонентами среды. Под коррозионным повреждением понимают любой дефект структуры материала, возникающий в результате коррозии. Если механические воздействия ускоряют коррозию материалов, а коррозия облегчает их механические разрушения, имеет место коррозионно-механическое повреждение материалов.

Электрохимическая коррозия — процесс взаимодействия материалов и среды посредством электродных реакций. Металлы наиболее подвержены этому виду коррозии вследствие высоких электрической проводимости и химической активности.

Коррозию материалов, происходящую без протекания электродных реакций, называют **неэлектрохимической**.

Коррозионное повреждение различных участков материала может быть неодинаковым. По характеру разрушения материалов различают *равномерную* и *местную* коррозии. Последняя возникает из-за химической или физической неоднородности среды и материала на отдельных участках поверхности образца. Разновидностями местной коррозии являются питтинговая, межкристаллитная, щелевая и контактная коррозии. Очаги питтинговой коррозии в начальной стадии имеют вид точек, а в развитом состоянии — коррозионных язв. Межкристаллитная коррозия локализована на границах микрокристаллов (зерен) материала. Склонность металлов к этому виду коррозии, как правило, появляется в результате нагревания, вызывающего микроструктурные превращения по границам зерен. Межкристаллитную коррозию металлов, происходящую вблизи сварных швов, называют *ножевой*. С конструктивными особенностями изделий связаны щелевая и контактная коррозии. Пер-

вая протекает внутри или в непосредственной близости от узкого отверстия или зазора в конструкциях. Вторая вызвана контактированием металлов, различающихся по электродному потенциалу.

К местной коррозии также относятся коррозионно-механические повреждения материалов. Коррозия под напряжением происходит при одновременном воздействии на материал среды и механических напряжений. Она приводит к остро локализованному разрушению материалов с образованием трещин, так называемому *коррозионному растрескиванию*. Последнее может возникнуть в результате *наводороживания* — поглощения материалом водорода, образования и развития трещин в результате скопления водорода в дефектах структуры. Воздействие на материал сред и циклических растягивающих напряжений приводит к *коррозийной усталости*. Фреттинг-коррозия — коррозионное повреждение контактирующих деталей при их малых повторных смещениях относительно друг друга. Кавитационная коррозия обусловлена электрохимическим и ударным воздействием на материал потока электролита, движущегося с большой скоростью. При этом повреждение материала имеет вид «струйного» износа, особенно сильного, если поток содержит абразивные частицы.

Для оценки сопротивления материалов коррозии используют следующие параметры. Поверхность, которая со стороны среды ограничивает объем материала, не имеющего коррозионных повреждений, называют *фронтом коррозии*. Фронт можно представить как фазовую границу, отделяющую материал от среды или продуктов коррозии, а также как воображаемую поверхность, отделяющую поврежденный материал от неповрежденного. *Скорость коррозии* — это скорость продвижения ее фронта, *техническая скорость коррозии* — ее наибольшая скорость, вероятностью (риском) превышения которой нельзя пренебречь в данных условиях. Скорость равномерной коррозии [мг/(м²с)] оце-

нивают потерей массы материала, отнесенной к площади образца, в единицу времени или уменьшением размера образца за определенный период времени. При местной коррозии степень коррозионного повреждения материала определяют по изменению его деформационно-прочностных параметров. *Коэффициент расхода* материала в коррозионной системе — отношение средней скорости коррозии на поверхности образца к технической скорости коррозии.

Наиболее часто сопротивление материалов коррозии характеризуют с помощью параметра *коррозионной стойкости* — величины, обратной технической скорости коррозии материала в данной коррозионной системе. Условность этой характеристики заключается в том, что она относится не к материалу, а к коррозионной системе. Коррозионную стойкость материала нельзя изменить, не изменив других параметров коррозионной системы. Противокоррозионная защита — это модифицирование коррозионной системы, ведущее к снижению скорости коррозии материала.

Для выбора материала по результатам коррозионных испытаний (лабораторных, стендовых, в том числе ускоренных, и эксплуатационных) необходимо определить техническую скорость коррозии (или коррозионную стойкость материала) и коэффициент расхода.

Основными температурными параметрами материалов являются следующие.

Жаростойкость — свойство материалов, заключающееся в том, что их механические параметры сохраняются или лишь незначительно изменяются при высоких температурах. Свойство металлов противостоять коррозионному воздействию газов при высоких температурах называют **жароупорностью**.

В качестве характеристики жаростойкости легкоплавких материалов используют *температуру размягчения*. Для пластмасс ее определяют по способу Вика (ГОСТ 15065–69, ГОСТ 15088–83) как температуру, при которой стандарт-

ный индентор под действием нагрузки внедряется в образец, нагреваемый с постоянной скоростью, на глубину 1 мм. По способу Мартенса (ГОСТ 21341–75) регистрируют температуру, при которой образец, нагреваемый с установленной скоростью, под действием постоянного изгибающего момента деформируется на заданную величину. ГОСТ 12021–84 регламентирует метод измерения температуры размягчения пластмасс при изгибе.

Для легкоплавких кристаллических материалов, подобных воскам, характеристикой жаростойкости служит температура плавления. Ее определяют по ГОСТ 4255–75.

Температура вспышки — температура, при которой пары жидкости или расплавленного органического материала образуют с воздухом смесь, вспыхивающую при контакте с источником зажигания, например, с газовой горелкой. Если продолжить нагревание после вспышки, происходит воспламенение материала, когда к нему подносят открытое пламя. Температуру, при которой материал воспламеняется и после удаления пламени горелки продолжает гореть не менее 5 с, считают *температурой воспламенения*.

Жаропрочность — свойство материалов длительное время сопротивляться деформированию и разрушению при высоких температурах. Это важнейшая характеристика материалов, эксплуатируемых при температурах $T > 0,3T_{пл}$. Такие условия имеют место в двигателях внутреннего сгорания, паросиловых установках, газовых турбинах, металлургических печах и др.

Развитие каждой стадии ползучести (рис. 12) существенно зависит от температуры. При ее повышении в образцах с одинаковыми напряжениями заметно сокращается продолжительность второй стадии ползучести и ускоряется разрушение.

Критерием жаропрочности являются предел ползучести и предел длительной прочности.

При низких температурах (в технике — от 0 до -269°C) увеличивается статическая и циклическая прочность материалов, снижаются их пластичность и вязкость, повышается склонность к хрупкому разрушению. **Хладноломкость** — возрастание хрупкости материалов при понижении температуры. Склонность материала к хрупкому разрушению определяют по результатам ударных испытаний образцов с надрезом при понижении температуры.

Структура их излома изменяется от волокнистой матовой при вязком разрушении до кристаллической блестящей при хрупком. Порог хладноломкости — интервал температур, в котором происходит переход от вязкого к хрупкому разрушению образцов.

Тепловое расширение материалов регистрируют по изменению размеров и формы образцов при изменении температуры. У газов оно обусловлено увеличением кинетической энергии частиц при нагревании, у жидкостей и твердых материалов связано с несимметричностью тепловых колебаний атомов, благодаря чему межатомные расстояния с ростом температуры увеличиваются.

Количественно тепловое расширение материалов характеризуют *температурным коэффициентом объемного расширения*, а твердых материалов — и *температурным коэффициентом линейного расширения*.

Экспериментально они определяют методами дилатометрии, изучающей зависимость изменения размеров тел

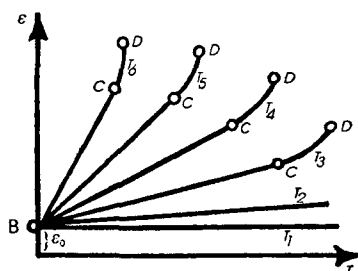


Рис. 12. Зависимость ползучести материалов от температуры при постоянном напряжении ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 < T_0$): BC — участок установившейся ползучести; CD — участок ускоренной ползучести; D — момент разрушения

при воздействии внешних факторов. Специальные измерительные приборы — дилатометры — различаются устройством датчиков и чувствительностью систем регистрации размеров образцов.

Теплоемкость — отношение количества теплоты, полученной телом при бесконечно малом изменении его состояния в каком-либо процессе, к вызванному последним приращению температуры.

По признакам термодинамического процесса, в котором определяют теплоемкость материала, различают теплоемкость при постоянном объеме и при постоянном давлении. В процессе нагревания при постоянном давлении (изобарический процесс) часть теплоты расходуется на расширение образца, а часть — на увеличение внутренней энергии материала. Теплота, сообщенная тому же образцу при постоянном объеме (изохорический процесс), расходуется только на увеличение внутренней энергии материала.

Удельная теплоемкость — отношение теплоемкости к массе тела. Различают удельную теплоемкость при постоянном давлении и при постоянном объеме. Отношение теплоемкости к количеству вещества называют *молярной теплоемкостью*.

Теплопроводность — перенос энергии от более нагретых участков тела к менее нагретым в результате теплового движения и взаимодействия микрочастиц. Эта величина обуславливает выравнивание температуры тела в отсутствие макроскопического перемещения его участков.

Коэффициент теплопроводности является мерой теплоизоляционных свойств материала.

Электропроводность — свойство материалов проводить электрический ток, обусловленное наличием в них подвижных заряженных частиц — носителей тока. **Электрическое сопротивление** — свойство материалов как проводников противодействовать электрическому току. Электрическое сопротивление зависит от температуры, и толь-

ко при $T \rightarrow 0$ оно полностью определяется структурой материалов. **Сверхпроводимость** — свойство некоторых веществ (сверхпроводников), состоящее в том, что их электрическое сопротивление скачком падает до нуля при охлаждении ниже характерной для данного материала критической температуры.

Электрическое сопротивление материалов характеризуют *удельным электрическим сопротивлением*.

Удельная электропроводность — величина, обратная удельному электрическому сопротивлению. Для проводников $\sigma = 10^5 \dots 10^8$ (Ом м)⁻¹, для диэлектриков $\sigma = 10^{-16} \dots 10^{-8}$ (Ом м)⁻¹, для полупроводников $\sigma = 10^{-8} \dots 10^5$ (Ом м)⁻¹.

Измерение электрического сопротивления и электропроводности — один из информативных методов изучения структуры материалов, в частности чистоты металлов и полупроводников. Правила измерения установлены стандартами: для металлов — ГОСТ 7229–76, диэлектрических твердых материалов — ГОСТ 6433.2–71, жидких диэлектриков — ГОСТ 6581–75.

Поляризация диэлектриков — смещение электрических зарядов в диэлектриках под действием внешнего электрического поля. Смещение электронов превращает атом или ион в *диполь*.

Диэлектрические потери — часть энергии переменного электрического поля, необратимо преобразующейся в теплоту в диэлектрике.

Количественно диэлектрические потери характеризуют величиной *тангенса угла диэлектрических потерь*.

Методы определения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь электроизоляционных материалов установлены ГОСТ 6433.4–71 и ГОСТ 22372–77.

Пробой диэлектрика — резкое возрастание его электропроводности в электрическом поле, напряженность которого превышает определенное значение. При пробое по-

что весь ток течет по узкому каналу в диэлектрике — так называемое шнурование тока. Напряженность однородного электрического поля, при которой наступает пробой, называют *электрической прочностью диэлектрика*, или *пробивной напряженностью*.

Вещества, помещенные в магнитное поле, намагничиваются.

Характеристикой намагничивания материалов служит *намагниченность*.

Величина, характеризующая связь намагниченности с магнитным полем в материале, называется *магнитной восприимчивостью*.

В зависимости от знака и значения магнитной восприимчивости материалы делят на диамагнетики, парамагнетики и ферромагнетики.

Диамагнетизм — свойство материалов намагничиваться во внешнем магнитном поле в направлении, противоположном полю. Диамагнетизм присущ всем веществам. *Диамагнетики* обладают отрицательной магнитной восприимчивостью ($k_m = -10^{-6} \dots -10^{-5}$). В отсутствие внешнего магнитного поля диамагнетики немагнитны.

Парамагнетики обладают положительной магнитной восприимчивостью ($k_m = 10^{-6} \dots 10^{-3}$). Они слабо намагничиваются по направлению поля, а в отсутствие поля — немагнитны.

Ферромагнетики характеризуются большим значением магнитной восприимчивости ($k_m \gg 1$) и ее нелинейной зависимостью от напряженности поля и температуры.

Антиферромагнетики — материалы, в которых намагниченность материалов в отсутствие магнитного поля равна нулю. У *ферромагнетиков* магнитные моменты не скомпенсированы, поэтому такие материалы имеют некоторый результирующий магнитный момент.

Магнитная восприимчивость, как правило, существенно зависит от температуры: у парамагнетиков — умень-

шается при нагревании, у ферромагнетиков — увеличивается скачком, достигая максимума вблизи точки Кюри — температуры фазового перехода II рода. В точке Кюри исчезает самопроизвольная намагниченность ферро- и ферромагнитных материалов, и они приобретают свойства обычных парамагнетиков.

Основной характеристикой магнитного поля является *магнитная индукция* — среднее результирующее магнитное поле в веществе.

Индукция связана с напряженностью магнитного поля и намагниченностью.

При намагничивании ферромагнетиков в изменяющемся магнитном поле обнаруживается *гистерезис* — неоднозначная зависимость намагниченности от изменения напряженности магнитного поля.

Напряженность магнитного поля, в котором ферромагнитный образец, первоначально намагниченный до насыщения, размагничивается, называют *коэрцитивным полем*, или *коэрцитивной силой*.

Правила проведения и средства измерений при определении магнитных характеристик материалов различного назначения определены ГОСТ 8.268–77, ГОСТ 17809–72, ГОСТ 20906–75, ГОСТ 12635–67, ГОСТ 12636–67, ГОСТ 12637–67, ГОСТ 12119–80 и др.

Технологические свойства материалов характеризуют податливость материалов технологическим воздействиям при переработке в изделия. Знание этих свойств позволяет обоснованно и рационально проектировать и осуществлять технологические процессы изготовления изделий. Основными технологическими характеристиками материалов являются обрабатываемость резанием и давлением, литейные параметры, свариваемость, склонность к деформации и короблению при тепловой обработке и др.

Обрабатываемость резанием характеризуют следующими показателями: качеством обработки материалов — ше-

роховатостью обработанной поверхности и точностью размеров образца, стойкостью инструмента, сопротивлением резанию — скоростью и силой резания, видом стружкообразования. Значения показателей определяют при обтачивании образцов и сравнивают с параметрами материала, принятого за эталон.

Обрабатываемость давлением определяют в процессе технологических испытаний (проб) материалов на пластическую деформацию. Методы оценки обрабатываемости давлением зависят от вида материалов и технологии их переработки. Например, технологические испытания металлов *на изгиб* (ГОСТ 14019–80) проводят, изгибая образцы до заданного угла (до появления первой трещины в растянутой зоне образца с фиксацией угла изгиба, до параллельности сторон или до их соприкосновения). Считают, что образец выдержал испытания, если в нем не появилось излома, расслоений, надрывов, трещин. Листы и ленты испытывают *на выдавливание* (метод Эриксона, по ГОСТ 10510–80) с помощью специального пресса. В образце формируют сферическую лунку, прекращая вытяжку в момент достижения текучести материала. Испытания сортового проката на осадку по ГОСТ 8817–82 состоят в том, что образцы под прессом или молотом осаживают до определенной высоты. Считают, что образец выдержал пробу, если в нем после осадки нет трещин, надрывов или излома.

Обрабатываемость давлением порошковых материалов характеризует их текучесть, уплотняемость и формуемость. Метод определения текучести по ГОСТ 20899–75 основан на регистрации времени истечения навески порошка в процессе его самопроизвольного просыпания через калиброванное отверстие воронки. От этого параметра зависит скорость заполнения порошковыми материалами форм для обработки под давлением.

Уплотняемость порошка характеризуют зависимостью объема навески порошка от давления — диаграммой прессования.

Формуемость — свойство порошкового материала сохранять форму, полученную в процессе прессования. Методы определения уплотняемости и формуемости порошковых материалов установлены ГОСТ 25280–82.

Литейные характеристики материалов — совокупность технологических показателей, характеризующих формирование отливок путем заливки расплавленных материалов в литейную форму.

Жидкотекучесть — свойство расплавленного материала заполнять литейную форму, зависит от вязкости расплава, температуры расплава и формы, степени смачивания расплавом стенок формы и т. д. Ее оценивают по длине заполнения расплавом прямолинейного или спирального канала в специальной литейной форме.

Усадка литейная — уменьшение объема расплава при переходе из жидкого состояния в твердое. Практически усадку определяют как отношение соответствующих линейных размеров формы и отливки в виде безразмерного коэффициента усадки, индивидуально для каждого материала.

Свариваемость — свойство материала образовывать сварное соединение, работоспособность которого соответствует качеству основного материала, подвергнутого сварке. О свариваемости судят по результатам испытания сварных образцов и характеристикам основного материала в зоне сварного шва. Установлены правила определения следующих показателей свариваемости металлов: механических свойств сварных соединений (ГОСТ 6996–66), допускаемых режимов дуговой сварки и наплавки (ГОСТ 13585–68), качества сварных соединений (ГОСТ 3242–79) и сварных швов (ГОСТ 7512–82), длительной прочности сварных соединений (ГОСТ 10145–81).

1.4. Классификация материалов

Классификация материалов — система соподчиненных понятий в области материаловедения, используемая для установления связей между группами материалов. Она отражает объективные закономерности, изучаемые материаловедением. Наибольшее значение в технике имеют классификации по структурным и функциональным признакам материалов. Главным критерием классификации **материалов по структурным признакам** является агрегатное состояние, в зависимости от которого их подразделяют на следующие типы: твердые материалы, жидкости, газы, плазма.

С позиций материаловедения наиболее интересна классификация твердых материалов по структурному признаку, критерием которого является порядок в расположении частиц. На рис. 13 приведена классификация твердых веществ, дополненная названиями и терминами из номенклатуры технических материалов.

Кристаллические материалы по типу связи между частицами подразделяют на атомные, ионные, металлические и молекулярные. Из атомно-кристаллических материалов, в структуре которых преобладают ковалентные связи, наибольшее значение в технике имеют полиморфные модификации углерода и полупроводниковые материалы на основе элементов IV группы периодической системы элементов. Типичными представителями первых являются алмаз — самый твердый минерал (твердость 10 по минералогической шкале) и графит — наиболее распространенная в земной коре и устойчивая модификация углерода со слоистой структурой. Полупроводниковые кристаллические германий и кремний являются основными материалами полупроводниковой электроники.

В обширную совокупность ионно-кристаллических материалов, имеющих кристаллическую структуру с ионным типом связей, входят оксиды металлов (соединения металлов

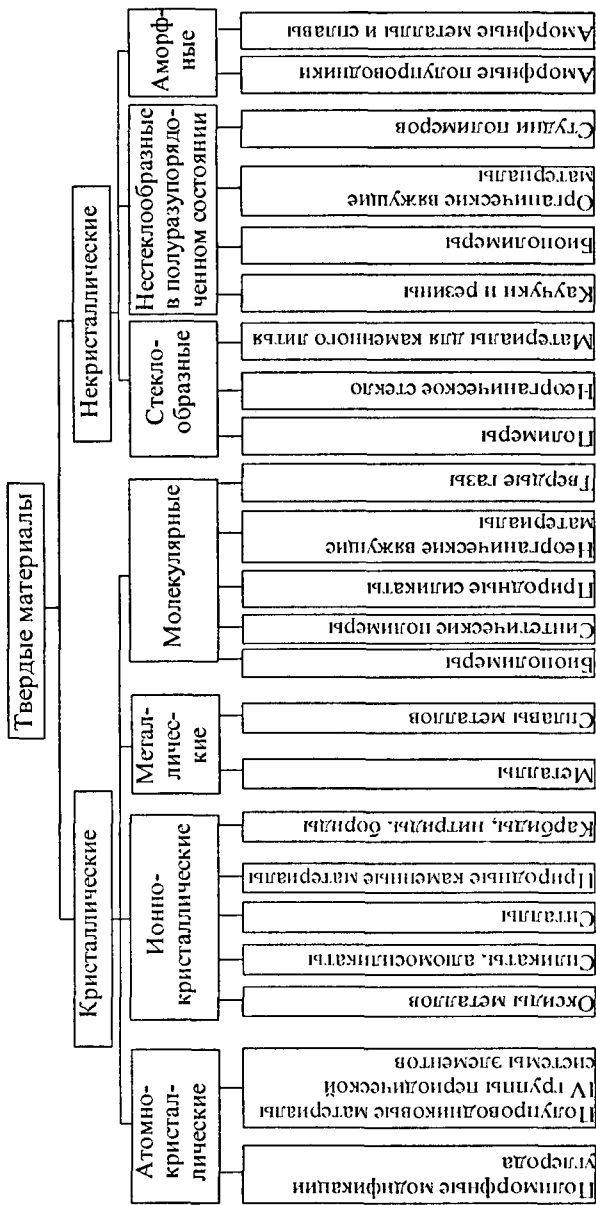


Рис. 13. Классификация твердых материалов по структурному признаку

с кислородом), которые являются составляющими важнейших руд, технологических присадок при плавке металлов, изделий, формируемых методами порошковой металлургии, и т. д., а также бориды, карбиды, нитриды (химические соединения металлов и некоторых неметаллов соответственно с бором, углеродом, азотом), которые используют как компоненты твердых сплавов.

Свойствами металлических кристаллов обладают более 80 химических элементов и множество сплавов.

Структура молекулярных кристаллов характерна для многих полимерных материалов, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев. Это биополимеры — высокомолекулярные природные соединения и их производные (в том числе древесина); синтетические полимеры, получаемые из простых органических соединений, молекулы которых имеют неорганические главные цепи и не содержат органических боковых групп. К числу неорганических полимеров относят силикаты и вяжущие. Природные силикаты — класс важнейших породообразующих минералов, составляющих около 80% массы земной коры. К неорганическим вяжущим материалам относятся цемент, гипс, известь и др. Молекулярные кристаллы инертных газов — элементов VIII группы периодической системы — испаряются при низких температурах, не переходя в жидкое состояние. Они находят применение в криоэлектронике, занимающейся созданием электронных приборов на основе явлений, которые имеют место в твердых телах при криогенных температурах.

Некристаллические твердые материалы разделяют по признаку упорядоченности и стабильности структуры на аморфные, стеклообразные и полуразупорядоченные нестеклообразные.

Типичными представителями аморфных материалов являются аморфные полупроводники, аморфные металлы и сплавы.

В группу стеклообразных материалов входят: ряд органических полимеров (полиметилакрилат при температурах ниже 105 °С, поливинилхлорид — ниже 82 °С и другие); многие неорганические материалы — неорганическое стекло на основе оксидов кремния, бора, алюминия, фосфора и т. д.; многие материалы для каменного литья — базальты и диабазы со стеклообразной структурой, металлургические шлаки, природные карбонаты с островной и цепочечной структурой (доломит, мергель, мрамор и др.).

В полуразупорядоченном нестеклообразном состоянии находятся студни (структурированные системы полимер — растворитель, образующиеся при затвердевании растворов полимеров или набухании твердых полимеров), многие синтетические полимеры в высокоэластическом состоянии, каучуки и резины, большинство материалов на основе биополимеров, в том числе текстильные и кожевенные материалы, а также органические вяжущие материалы — битумы, дегти, пеки и др.

Ограниченность рассмотренной классификации состоит в том, что технические материалы, как правило, неоднородны по структуре и включают несколько фаз. Принадлежность материала к той или иной структурной группе зависит от преобладания в нем соответствующей структуры, что в значительной мере обусловлено составом, технологической предысторией и другими индивидуальными признаками.

В зависимости от количества фаз и масштаба неоднородностей структуры материалы можно разделить на простые, композиционные и сплавы. Первые состоят из одного химического элемента или соединения и имеют однородную макроструктуру. **Сплав** — материал с однородной макроструктурой, образовавшийся в результате затвердевания расплава химически разнородных веществ. Веществами, образующими сплав, могут быть металлы, неметаллы, оксиды, органические соединения и др. **Композици-**

опные материалы (композиты) состоят из нескольких фаз и имеют неоднородную макроструктуру. Характерные типы композитов: 1) материалы из вещества-основы с распределенными в ней упрочнителями из другого вещества (например, бетон); 2) материалы, состоящие из одного химического элемента или соединения, которое распределено на макронеоднородные фазы (например, графит с включениями алмаза); 3) сплавы, состоящие из макронеоднородных фаз с направленной кристаллизацией, и другие.

По назначению технические материалы делят на следующие группы.

Конструкционные материалы — твердые материалы, предназначенные для изготовления изделий, подвергаемых механическому нагружению. Они должны обладать комплексом механических свойств, обеспечивающих требуемые работоспособность и ресурс изделий при воздействии рабочей среды, температуры и других факторов. Одновременно к ним предъявляют технологические требования, определяющие наименьшую трудоемкость изготовления деталей и конструкций, и экономические, касающиеся стоимости и доступности материала, что очень важно в условиях массового производства. Конструкционные материалы подразделяют на типы, основными из которых являются металлы, силикаты и керамика, полимеры, резина, древесина, многие композиционные материалы.

Электротехнические материалы характеризуются особыми электрическими и магнитными параметрами и предназначены для изготовления изделий, применяемых для производства, передачи, преобразования и потребления электроэнергии. К ним относятся магнитные материалы, проводники, полупроводники, а также диэлектрики в твердой, жидкой и газообразной фазах.

Триботехнические материалы предназначены для применения в узлах трения с целью регулирования параметров трения и изнашивания для обеспечения заданных работос-

пособности и ресурса этих узлов. Основными видами таких материалов являются смазочные, антифрикционные и фрикционные. Номенклатуру первых образуют смазки в твердой (графит, тальк, дисульфид молибдена и др., жидкой (смазочные масла) и газообразной фазах (воздух, пары углеводородов и другие газы). В совокупность антифрикционных материалов входят сплавы цветных металлов (баббиты, бронзы и др.), серый чугун, пластмассы (текстолит, материалы на основе фторопластов и др.), металлокерамические композиционные материалы (бронзографит, железграфит и др.), некоторые виды древесины и древесно-слоистых пластиков, резины, многие композиты. Фрикционные материалы имеют большой коэффициент трения и высокое сопротивление изнашиванию. К ним относятся некоторые виды пластмасс, чугунов, металлокерамики и других композиционных материалов.

Инструментальные материалы отличаются высокими показателями твердости, износоустойчивости и прочностю, они предназначены для изготовления режущего, мерительного, слесарно-монтажного и другого инструмента. В номенклатуру таких материалов входят инструментальная сталь и твердые сплавы, алмаз и некоторые виды керамических материалов, многие композиционные материалы.

Рабочие тела — газообразные и жидкие материалы, с помощью которых энергию преобразуют в механическую работу, холод, теплоту. Рабочими телами служат водяной пар в паровых машинах и турбинах; аммиак, уголекислота, фреон и другие хладагенты в холодильных машинах; масла в гидроприводе; воздух в пневматических двигателях; газообразные продукты сгорания органического топлива в газовых турбинах, двигателях внутреннего сгорания и т.п. В ракетной технике рабочим телом принято считать ракетное топливо.

Топливо — горючие материалы, основной частью которых является углерод, применяемые с целью получения

при их сжигании тепловой энергии. По происхождению топлива делят на природное (нефть, уголь, природный газ, горючие сланцы, торф, древесина) и искусственное (кокс, моторные топлива, генераторные газы и др.); по типу машин, в которых оно сжигается, — на ракетное, моторное, ядерное, турбинное и т. д.

Технологические материалы — обширная группа вспомогательных материалов, используемых для нормального протекания технологических процессов переработки основных технических материалов в изделия или обеспечения нормальной работы машин. В их номенклатуру входят клеи и герметики; лакокрасочные и вяжущие материалы; вспомогательные материалы, применяемые при сварке и пайке (флюсы, припой, сварочные электроды и т. д.); смазочно-охлаждающие жидкости; закалочные среды; консервационные материалы (смазки, пленки, ингибиторы коррозии и т. п.), обеспечивающие защиту изделий от коррозии при их хранении и транспортировании; антиадгезионные материалы, предохраняющие от приклеивания основных обрабатываемых материалов к технологической оснастке; моющие материалы; растворители и т. д.

В технике сложилась традиция группировать материалы по наиболее важным для определенных условий эксплуатации параметрам или их совокупностям: по электропроводности (проводники, полупроводники, диэлектрики), магнитной восприимчивости (диа-, пара-, ферромагнетики). В зависимости от тепловых параметров различают теплоизоляционные материалы, имеющие низкую теплопроводность ($\lambda = < 0,02 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$), и огнеупоры — материалы преимущественно на основе минерального сырья, не плавящиеся при высоких температурах (до 1580°C). Выделены коррозионно-стойкие материалы, не разрушающиеся под действием кислот, щелочей, солей, влаги, кислорода и др. Такая классификация не является строгой. Тем не менее ее термины и понятия приняты в технике.

Глава 2. Основы металловедения

2.1. Строение, свойства и превращения металлов и их сплавов.

Металлы (от греч. Metallon — руда, металл) — вещества, характеризующиеся в нормальных условиях высокими электропроводностью и теплопроводностью, способностью хорошо отражать электромагнитные волны, пластичностью. Их свойства обусловлены наличием в кристаллической решетке несвязанных электронов ($10^{22} \dots 10^{23}$ в 1 см^3). Согласно современным представлениям, металлы состоят из ионного кристаллического остова, окруженного «электронным газом», который компенсирует энергию электростатического отталкивания ионов, связывая их в твердое тело (*металлическая связь*).

Из известных в настоящее время 107 химических элементов более 80 обладают свойствами металлов. Характерные свойства присущи металлам при нормальных условиях: атмосферном давлении, комнатной температуре. Воздействие давлений, температур, электромагнитных излучений, активных сред приводит к изменению этих свойств.

Металлы отличаются высокой электропроводностью (около $10^{-8} \dots 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) при комнатной температуре. Носителями тока в них являются электроны проводимости, обладающие высокой подвижностью. Несовершенства кристаллической решетки, примеси, тепловые колебания атомов приводят к рассеянию электронов, обуславливающему электрическое сопротивление металла. При понижении температуры оно уменьшается до определенных значений и остается постоянным. Это значение остаточного сопротивления $\rho_{ост}$ характеризует концентрацию дефектов металлических решеток. Для сверхчистых и бездефектных

металлов $\rho_{ост}$ в 10^4 – 10^5 раз меньше их удельного сопротивления при комнатной температуре.

При повышенных температурах металлам свойственно явление испускания электронов — *термоэлектронная эмиссия*. Эмиссия электронов с поверхности металлов может наблюдаться при воздействии электрических полей ($E \approx 10^7$ В/см) — *автоэлектронная эмиссия*, электромагнитных излучений — *фотоэлектронная эмиссия*, при бомбардировке первичными электронами — *вторичная электронная эмиссия* и ионами — *ионно-электронная эмиссия*.

При перепаде температур в металлах возникают термоэлектрические явления. Теплоемкость металлов складывается из теплоемкости остова (решеточная теплоемкость) и электронов (электронная теплоемкость).

На свойства металлов специфическое воздействие оказывает электромагнитное поле, которое проникает в образец металла на глубину так называемого «скин-слоя». Для электромагнитных волн оптического диапазона металлы обычно не прозрачны.

Магнитные свойства металлов определяются периодическим пространственным расположением магнитных ионов и ориентацией их магнитных моментов в кристалле.

Механические свойства металлов определяются наличием и количеством дефектов, прежде всего дислокаций, в кристаллической решетке. Важнейшей особенностью металлов является малое сопротивление перемещению дислокаций в бездефектных кристаллах.

Все металлы подразделяют на две группы: *черные* — железо и его сплавы и *цветные* — остальные металлы и их сплавы.

Последние в зависимости от свойств и распространенности делят на легкоплавкие (Zn, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, Bi), тугоплавкие (Ti, Cr, Zr, Nb и др.), благородные (Au, Ag, Pt, Ph, Pd, Os, Ir и др.).

Атомно-кристаллическое строение металлов характеризуется относительным расположением элементарных частиц (ионов, атомов, молекул) в кристаллической решетке.

Полное представление о кристаллической решетке металла включает вид пространственной группы симметрии, параметры элементарной ячейки, координаты частиц в ячейке, плотность их упаковки. Последнюю характеризует *координационное число* — количество частиц, равноудаленных от данного атома. Металлы имеют сложные высокосимметричные кристаллические решетки с плотной упаковкой атомов. Объемно центрированная кубическая решетка (ОЦК) содержит атомы в узлах ячейки и один в центре куба. Ячейка ОЦК содержит 9 атомов. Она характерна для щелочных и тугоплавких металлов. В ячейке гранецентрированной кубической решетки (ГЦК) содержится 14 атомов. Они расположены в центре граней и узлах ячейки. Этот тип решетки имеют медь, свинец, никель, благородные и некоторые другие металлы. Гексагональная плотно упакованная ячейка (ГПУ) содержит 17 атомов. Они располагаются в узлах и в центре шестиугольных оснований, а три атома — в средней плоскости. Подобная упаковка атомов свойственна магнию, кадмию, цинку и другим металлам. Индий и протактиний имеют тетрагональную решетку. Координационные числа решеток ОЦК, ГЦК и ГПУ равны соответственно K8, K12, Г12.

Обычно металлы состоят из большого числа мелких монокристаллов, не имеющих четкой огранки, — *кристаллитов*. При механической обработке металлов возможно появление *текстуры* — преимущественной ориентации кристаллов. Различают осевые, плоские, полные и сложные текстуры. В металлах с осевой текстурой кристаллиты ориентированы относительно одного направления, с плоской — относительно одной плоскости. Полная текстура характеризуется осью и плоскостью текстурирования. В сложной текстуре присутствует несколько плоскостей ориентации.

Существуют различные методы образования заданной текстуры металлов и других кристаллических образований: кристаллизация, вакуумное и электролитическое осаждение, прокатка, протяжка, эпитаксиальное (ориентированное) наращивание и др.

Наличие текстуры влияет на прочность и твердость металлов, анизотропию их магнитных, оптических и электрических свойств.

Кристаллизация расплавов металлов — это фазовый переход вещества из состояния переохлажденной (перенасыщенной) маточной среды в кристаллическую фазу с меньшей свободной энергией. Различают первичную и вторичную кристаллизацию металлов: при первичной кристаллы образуются из веществ, находящихся в жидком и газообразном состоянии, вторичная протекает при распаде веществ в твердой фазе.

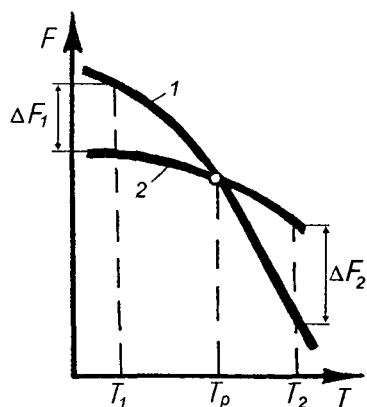


Рис. 1. Зависимость свободной энергии системы от температуры для металла в жидком (1) и твердом (2) состояниях

Движущей силой процесса кристаллизации является изменение термодинамического потенциала F (свободной энергии) системы. Закристаллизовавшаяся система характеризуется меньшим значением F , чем расплав (рис. 1). Существует температура T_p (рис. 1, 2), при которой значения F для металла в жидком и твердом состояниях одинаковы. Она называется равновесной температурой кристаллизации. При данной температуре в отсутствие внешних воздействий твердое и жидкое состояния вещества могут

сосуществовать неограниченное время. Процесс кристаллизации начинается при дополнительном охлаждении системы (переохлаждении) на ΔT_k , что вызывает изменение свободной энергии на ΔF .

Аналогичным образом для плавления кристаллического тела необходим дополнительный нагрев системы до температуры, на ΔT_n (перенагрев) превышающей T_p .

Разница между истинными температурами плавления и кристаллизации называется *температурным гистерезисом*. Его значение зависит от скорости нагрева (охлаждения), чистоты и природы металла. Хорошо очищенный от примесей расплав металла можно переохлаждать до температуры $0,5 T_{пл}$. Обычно для начала кристаллизации необходимо переохлаждение на $10 \dots 30^\circ$. В процессе кристаллизации избыточная энергия системы выделяется в виде скрытой теплоты. Этим обусловлено появление на кривых охлаждения металла горизонтальных площадок (рис. 2). Скрытая теплота кристаллизации уменьшает величину ΔT_k расплава и замедляет скорость кристаллизации.

При плавлении металла часть подводимой извне энергии расходуется на разрушение его кристаллической решетки, вследствие чего на кривых нагрева также присутствует горизонтальный участок (рис. 2). Переохлаждение системы до некоторой критической температуры T_k приводит к появлению *зародышей кристаллизации*. Существенное влияние на образование зародышей оказывают внешние воздействия — перемешивание, вибрации, ультразвуковые колебания, излучения.

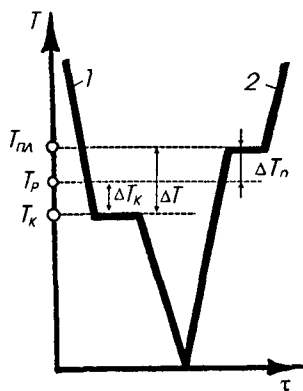


Рис. 2. Характерный вид кривых охлаждения (1) и нагрева (2) чистого металла

Кристаллизация металла сопровождается уменьшением его объема, что приводит к уменьшению свободной энергии системы. Чем меньше геометрические размеры кристаллических агрегатов (зерен, образовавшихся в результате роста зародышей кристаллизации), тем большее количество частиц находится на их поверхности, тем больше значение их поверхностной энергии. Для образования зародыша в расплаве требуется определенная энергия. Агрегат, для образования которого требуется минимальная энергия, называется кристаллическим зародышем, его обозначают $R_{кр}$. Чем меньше работа образования, тем вероятнее появление зародыша кристаллизации.

Различают гомогенное и гетерогенное зарождение зародышей первичной кристаллизации в расплаве металла. В расплавах металлов упорядоченное расположение атомов характерно для небольших областей (ближний порядок), в структурах металлов в газообразном состоянии атомы расположены хаотично. Для самопроизвольного образования зародышей кристаллизации необходимо обеспечение ряда условий. С понижением температуры в расплаве образуются области с расположением атомов, подобным расположению их в кристаллической решетке. Такие области представляют собой гетерофазные флуктуации плотности (неоднородные отклонения) в жидкофазной системе. При достижении достаточных размеров гетерофазные флуктуации могут стать зародышами кристаллизации — гомогенное зарождение зародышей. Устойчивость образовавшихся зародышей зависит от их размеров. При размерах, меньше $R_{кр}$, зародыш растворяется в расплаве, так как его свободная энергия выше, чем энергия расплава. Достижение зародышем размеров, больших $R_{кр}$, обуславливает его устойчивость благодаря уменьшению свободной энергии системы. Для образования зародышей с размерами $R_{кр}$ необходимы затраты энергии, источником которой являются флуктуации энергии атомов.

Количество образовавшихся зародышей и их размер существенно зависят от температуры расплава. С увеличением степени переохлаждения критический размер зародышей уменьшается, а их число возрастает. Миграция атомов из расплава металла к зародышу кристаллизации вызывает рост последнего и образование кристалла. Существуют различные механизмы роста кристаллов. В начале процесса кристаллизации образуется двухмерный зародыш. Кристалл растет за счет последовательного формирования растущего слоя θ послойно (рис. 3, *а*). Если растущий кристалл содержит винтовую дислокацию, его рост осуществляется присоединением атома к торцу, ступени, оканчивающейся на дислокации (рис. 3, *б*).

Рост кристалла на образовавшихся зародышах сопровождается динамическими процессами присоединения и отрыва атомов. При этом чем более упорядочена растущая система, тем большее число таких процессов реализуется. Поэтому в быстро кристаллизующихся системах большая вероятность образования дефектов. Реальные кристаллы всегда имеют дефекты на растущих гранях в виде

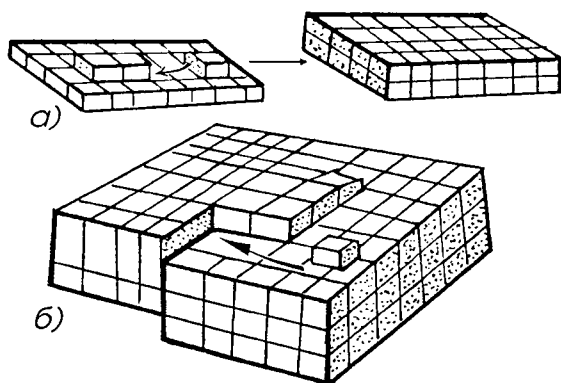


Рис. 3. Схемы роста кристаллов: *а* — послойного; *б* — на винтовой дислокации

ступенек, выступов, на которых может осуществляться дальнейший рост кристалла без образования двумерного зародыша. Скорость процесса кристаллизации системы зависит от скорости образования зародышей кристаллизации V_z и скорости их роста V_p . Увеличение степени переохлаждения расплава приводит к увеличению V_z и V_p (рис. 4). При больших степенях переохлаждения снижаются диффузионные перемещения атомов в расплаве, вследствие чего вероятность образования и роста зародышей уменьшается. Возможно создание таких условий, при которых кристаллизация металлов не протекает ввиду снижения диффузионной подвижности атомов. В таких случаях достигается аморфное твердое состояние металлов.

Аморфные металлы обладают прочностью, приближающейся к теоретическому пределу для кристаллов, в сочетании с большими пластичностью и коррозионной стойкостью.

Механические свойства металлов в значительной степени определяются размерами закристаллизовавшихся агрегатов. При увеличении V_z и уменьшении V_p размер кристаллов уменьшается. Размер зерна зависит и от степени переохлаждения. Небольшая степень переохлаждения обуславливает получение крупнозернистой структуры, увеличение степени переохлаждения приводит к образованию мелкого зерна.

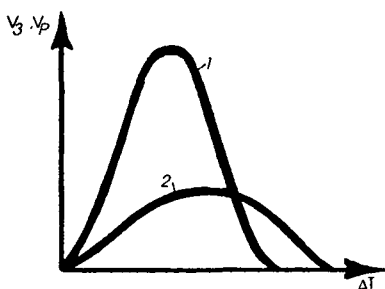


Рис. 4. Зависимость скорости роста кристаллов V_p (1) и образования зародышей V_z (2) от степени переохлаждения ΔT .

Механизм гомогенного образования зародышей кристаллизации реализуется только в объеме очень чистых расплавов при больших переохлаждениях. В реальных условиях кинетика процесса кристаллизации определяется наличием в системе готовых зародышей кристаллизации. Роль центров для таких зародышей выполняют примеси, окислы, загрязнения, присутствующие в расплаве. Кристаллизация в этом случае протекает на зародышах, образовавшихся по гетерогенному механизму. Если примеси близки по строению к кристаллической решетке металла (изоморфны), они являются готовыми зародышами кристаллизации. Неизоморфные примеси могут наследовать кристаллическое строение вещества, с которым находились в контакте. Введение таких примесей в расплав также вызывает кристаллизацию. Чем больше содержание примесей в расплаве, тем более мелкозернистой является структура закристаллизовавшегося металла.

На практике для управления процессами кристаллизации в расплав вводят *модификаторы* — поверхностно-активные вещества и тугоплавкие металлы (0,001 ... 0,2% Na, V, Ti, Zr, Mg, карбидов, графита и др.). Кристаллы, образующиеся при охлаждении расплава, имеют различный вид. Их простейшая форма — многогранник. В связи с неодинаковой скоростью кристаллизации на отдельных гранях многогранника могут образовываться кристаллы пластинчатой, игольчатой, нитевидной и других форм. Если в переохлажденном расплаве в качестве зародыша выступает кристалл, выступы на нем растут в различных кристаллографических направлениях и образуют многолучевую звезду. Дальнейший рост кристалла идет в направлениях, перпендикулярных к плоскостям с наиболее плотной упаковкой атомов. На отростках, называемых осями первого порядка (I), появляются боковые ответвления — оси второго порядка (II), на них — ответвления третьего порядка (III). В результате в расплаве металла формируются кристаллы *дендритной* (древовидной) формы (рис. 5).

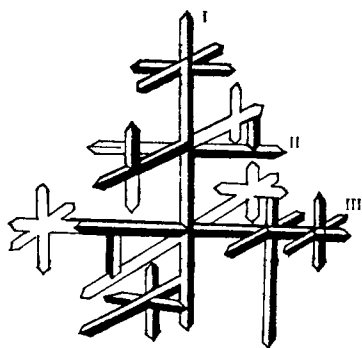


Рис. 5. Схема образования дендритных кристаллов металлов (светлым показаны возможные направления роста)

Одновременный рост множества дендритных кристаллов приводит к искажению их правильной формы в результате срастания частей дендрита, изгибания соприкасающихся частей. После прекращения роста дендритов заполняются пространства между осями и образуются *кристаллиты* (зерна). На границе зерен скапливаются примеси, загрязнения, растворенные в расплаве газы.

В зависимости от кинетики охлаждения расплава форма образующихся кристаллов различна. Они могут быть столбчатыми, глобулярными. Этот эффект отчетливо проявляется при охлаждении расплава в форме. Кристаллизация металла начинается в слое расплава, прилегающем к ее поверхности. Большая скорость охлаждения обуславливает формирование зоны мелких глобулярных кристаллов. Увеличение толщины закристаллизовавшегося слоя снижает теплоотвод и образует зону, состоящую из столбчатых кристаллов, ориентированных по направлению теплоотвода. В центре слитка металла вследствие низкой скорости охлаждения растут дендритные кристаллы больших размеров и различной ориентации. Скорость кристаллизации в центральной части слитка и размеры кристаллитов зависят от температуры расплава, скорости охлаждения, наличия примесей и модифицирующих добавок. Тугоплавкие модификаторы расширяют зону мелких равноосных кристаллитов. При перегреве расплава

металла высокой чистоты зона крупных равновесных кристаллов не образуется. Такие слитки состоят из столбчатых кристаллов, а их структуру называют *транскристаллической*. Слитки с транскристаллической структурой имеют высокую плотность, однако концентрирующиеся на границах кристаллов загрязнения, примеси, газы снижают прочность металла (особенно при обработке давлением).

Образовавшийся после окончания кристаллизационных процессов слиток металла имеет в верхней части усадочную раковину, окруженную рыхлой зоной с повышенным содержанием пор, раковин, примесей.

Полиморфизм (от греч. Polymorphos — многообразный) металлов — способность существовать в нескольких кристаллических состояниях с различной структурой. Такие состояния, представляющие собой термодинамические фазы, называют *полиморфными модификациями* и в соответствии с возрастанием температуры их существования обозначают буквами α , β , γ и т. д.

Полиморфизм свойствен простым и сложным веществам. Частным случаем его является *аллотропия* — существование химических элементов в виде двух или более простых веществ. Например, известны три аллотропические модификации углерода — графит, алмаз, сажа. Области существования полиморфных модификаций и температуры их перехода определяются термодинамическим состоянием системы. Переход менее стабильной модификации в более устойчивую связан с преодолением энергетического барьера посредством тепловых флуктуаций. Если последние незначительны, полиморфная модификация существует неограниченно долгое время. Обнаружены полиморфные модификации ряда металлов: Co α , Co β , Ti α , Ti β , Zr α , Zr β , Sn α , Sn β , Tl α , Tl β .

Полиморфные модификации металлов, как правило, различаются магнитными, электрическими, механическими, химическими и другими свойствами.

Полиморфные превращения лежат в основе вторичной кристаллизации, при которой новая кристаллическая фаза образуется из твердого вещества. Вторичная кристаллизация начинается с образования и роста центров кристаллизации. Различают нормальный и мартенситный механизмы роста кристаллов. Первый наблюдается при медленном охлаждении металлов с высокими температурами полиморфного превращения. Новая кристаллическая фаза в этом случае возникает на границах исходных зерен и растет благодаря последовательному перемещению атомов из высокотемпературной модификации. Для металлов с низкой температурой полиморфных превращений или при больших скоростях охлаждения характерен мартенситный механизм роста кристаллов. Низкие температуры обуславливают небольшую подвижность атомов, вследствие чего перестройка решетки металлов происходит путем совместного перемещения группы атомов на расстояния меньше атомных. Образующуюся новую фазу называют мартенситом. Кристаллы мартенсита когерентно (согласовано) связаны с исходными кристаллами, благодаря чему они растут с большой скоростью.

Полиморфное превращение в сплавах может протекать по диффузному механизму, сопровождающемуся перераспределением компонентов между растущей и исчезающей фазами. Установлено, что при наличии в кристаллической решетке некоторых металлов растворенного водорода принципиально изменяется механизм их полиморфного превращения. Растворенный водород накапливается на границе раздела растущих и исчезающих кристаллов, обуславливая образование зон (переходных слоев), обогащенных водородом. Благодаря этим переходным слоям создается возможность для формоизменения кристаллической решетки металла без приложения внешнего механического воздействия (подобно течению вязкой жидкости). Обнаруженный механизм полиморфного превращения зарегистрирован как «явление возникновения подвижных водородонасыщенных

метастабильных зон при полиморфном превращении металлов». На основе этого явления разработаны технологии изготовления изделий из металлов без применения традиционных способов деформирования, созданы принципиально новые способы формоизменения металлов и сплавов (в том числе хрупких), соединения металлов с керамикой, получения монокристаллов, скоростной диффузионной сварки, выявления внутренних дефектов в изделиях, разработаны эффективные процессы дегазации стальных деталей.

Согласно современным представлениям, коррозия металлических материалов есть переход компонентов металла или его сплава в соединение с компонентами среды. Обычно продуктом этого взаимодействия являются оксиды металла. Возможно также коррозионное разрушение металла вследствие неокислительных процессов, например, при проникновении в него водорода, при взаимодействии его с легкоплавкими металлами. Для металлов, эксплуатируемых при атмосферных условиях, характерна *электрохимическая коррозия* — окислительно-восстановительная реакция, протекающая с переносом электронов. Важнейшими характеристиками этого процесса являются потенциал коррозии $\varphi_{кор}$, скорость катодных j_k и анодных j_a реакций. При определенных условиях металлы способны переходить в пассивное, более устойчивое состояние. Физическая сущность этого явления (*пассивации*) заключается в резком торможении реакции растворения металла после достижения определенного уровня термодинамической вероятности (участок *CD* на рис. 6). Существует область значений $\varphi_{кор}$, в которой скорость коррозии минимальна для данной системы. Потенциал и скорость коррозии в данном случае называют *критическими параметрами пассивации*. Металлы можно пассивировать анодным внешним током (анодная пассивация) или путем окисления химическим реагентом (химическая пассивация).

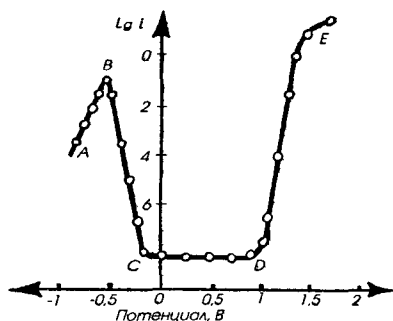


Рис. 6. Зависимость плотности тока анодного растворения (A/cm^2) хрома в однонормальном растворе H_2SO_4 при температуре 300 К от потенциала

Присутствие в эксплуатационной среде ионов Cl^- , Br^- , I^- и других может привести к нарушению пассивного состояния металлов и вызвать развитие питтинговой коррозии, при которой анионы-депассиваторы, адсорбируясь на поверхности, вытесняют пассивирующий кислород и образуют растворимый комплекс. Важным следствием этого процесса является локальное разрушение пассивирующего слоя на поверхности изделия. Для предотвращения питтинговой коррозии тщательно очищают эксплуатационную среду от ионов-активаторов и вводят доноры пассивирующего элемента — кислорода.

Одним из эффективных распространенных путей пассивации металлов и увеличения длительности их пассивного состояния является их *легирование*.

Например, легирование железа хромом резко снижает критический ток пассивации, смещает ее критический потенциал в сторону отрицательных значений, замедляет скорость растворения металла в пассивном состоянии.

Легирование может обеспечить самопроизвольный переход сплава в пассивное состояние за счет окислительных компонентов, присутствующих в коррозионной системе. Особый интерес в этом плане представляют сплавы, представляющие собой твердые растворы. Их наиболее уязвимыми участками являются места скопления примесей и дефекты поверхности. Присутствие в сплаве компонента,

легко переходящего в пассивное состояние, уменьшает скорость коррозии сплава. Например, атомы Mo, входящие в состав сплава Fe–Mo, блокируют выступы атомных ступеней, снижая скорость растворения сплава. В некоторых сплавах селективное растворение одного из компонентов повышает их коррозионную стойкость.

Широкие возможности в повышении коррозионной стойкости сплавов дает метод регулирования их состава технологическими примесями. Последние условно можно разделить на две основные группы: примеси, образующие твердые растворы (фосфор, бор, кремний, азот и др.), и примеси, образующие самостоятельные фазы (сульфиды, карбиды, нитриды, оксиды).

Влияние примесей разных групп на коррозионные процессы неоднозначно. Так, P, B, Si, концентрируясь по границам зерен, интенсифицируют *межкристаллическую коррозию*. Инициаторами транскристаллитного коррозионного растрескивания сплавов могут служить 0,01% примеси N₂, Mo, As, Pb, Bi.

Примеси, образующие самостоятельные фазы, могут как увеличивать, так и уменьшать скорость коррозии. Например, в коррозионно-стойких сталях карбиды способствуют достижению критического потенциала пассивации.

Вместе с тем карбиды Ti, Mo, Nb способны ускорять разряд ионов водорода, увеличивая скорость анодной реакции. Сульфиды и сульфидоксиды марганца, а также нерастворимые оксиды металлов служат центрами питтинга.

Окисление металла преимущественно обусловлено восстановлением ионов водорода или молекул воды (*водородная деполяризация*), а также взаимодействием с растворенным в среде кислородом воздуха (*кислородная деполяризация*). Определяющее влияние на скорость восстановления H₂ оказывает природа металла. Все металлы по потенциалу, который необходимо приложить, чтобы обеспечить выделение водорода, распределяются в так назы-

ваемый ряд напряжений. Чем большим потенциалом перенапряжения при прочих равных условиях обладает металл, тем меньше скорость выделения на нем водорода, тем меньше скорость его коррозии. При коррозии металлов в воде, почве, на воздухе с кислородной деполяризацией скорость коррозии определяется кинетикой диффузии кислорода к поверхности металла.

Современные методы защиты металлов от коррозии основаны на следующих принципах: увеличении химической стойкости конструкционного материала; снижении агрессивности технологической среды; предотвращении непосредственного контакта металла с агрессивной средой; электрохимической защите.

Стойкость металлических материалов к воздействию коррозионных сред увеличивают их легированием.

Широкое распространение получили методы поверхностного модифицирования конструкционных материалов — алитирование, диффузионное цинкование, диффузионное хромирование, плакирование, электрохимическое осаждение. Для снижения агрессивности технологической среды используют различные технологические приемы. Кислород и CO_2 удаляют из нее физической или химической дезактивацией. Широко распространены методы введения в состав среды ингибиторов коррозии анодного и катодного классов — гидроксидов, хроматов, нитритов, сульфатов цинка и магния.

Для снижения коррозионной активности атмосферы применяют методы ее фильтрации и кондиционирования. В открытой атмосфере эффективны летучие ингибиторы коррозии, создающие защитную адсорбционную пленку на поверхности металла.

Важным методом защиты металлов от коррозии является использование изолирующих покрытий, ингибированных упаковочных материалов, полимерных пленок, картона, смазок.

Методы электрохимической защиты металла от коррозии основаны на смещении его потенциала в сторону отрицательных (катодная защита) или положительных (анодная защита) значений. Потенциал, обеспечивающий допустимую скорость коррозии, называется защитным. Его создают катодной поляризацией изделий от внешнего источника тока (защита с внешним током) или за счет их контакта с массивными электродами из электроотрицательного металла (гальваническая защита). Метод катодной поляризации широко применяют для защиты трубопроводов, корпусов судов, эстакад, фундаментов, эксплуатируемых в нейтральных средах. В кислых средах этот вид защиты малоэффективен и может привести к наводораживанию металла.

Анодная защита эффективна для металлов, способных пассивироваться в агрессивных средах. Для поддержания пассивного состояния таких металлов требуется воздействие незначительных токов, меньших, чем при катодной защите. Этот метод применяют для защиты внутренних поверхностей сложных конструкций, емкостей в химической промышленности.

2.2. Теория металлических сплавов

В сплавах компоненты могут вступать во взаимодействие с образованием различных фаз. Различают следующие фазы металлических сплавов: жидкие растворы, твердые растворы, химические соединения. Рассмотрим основные свойства металлических сплавов.

Жидкий раствор — однородная смесь двух и более компонентов, которые равномерно распределены в виде отдельных атомов, ионов или молекул. **Твердым раствором** называют фазу, состоящую из двух и более компонентов, один из которых, сохраняя кристаллическую решетку, является растворителем, а другой (или другие) распределяется в решетке растворителя, не изменяя ее типа.

В зависимости от характера распределения компонентов различают твердые растворы внедрения и замещения. Если атомы растворенного компонента располагаются в междоузлиях кристаллической решетки растворителя, образуется *твердый раствор внедрения* (рис. 7, а). При этом атомы растворенного компонента располагаются в междоузлиях с максимальными размерами. При замещении части атомов растворителя на атомы растворяемого компонента образуется *твердый раствор замещения* (рис. 7, б). В обоих случаях исходные размеры кристаллической решетки металла, являющегося растворителем, изменяются. Искажение кристаллической решетки обуславливает изменение свойств сплавов по сравнению со свойствами исходных компонентов.

Образование твердых растворов в сплавах приводит к увеличению их электрического сопротивления, как правило, снижает пластичность и вязкость.

Твердые растворы внедрения образуют сплавы переходных металлов с неметаллами, имеющими атомы небольшого размера. Главным условием образования такого раствора является соответствие радиуса атома внедрения и радиуса поры кристаллической решетки растворителя. Эти

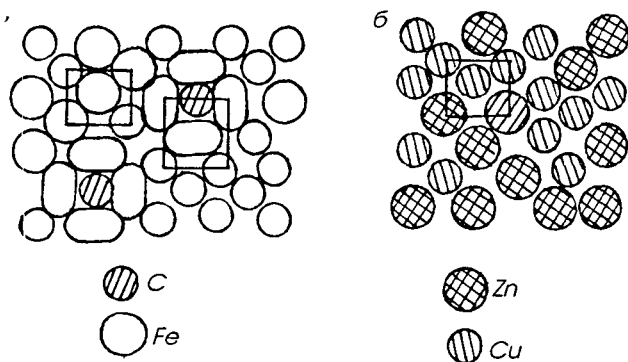


Рис. 7. Схемы твердых растворов внедрения (а) и замещения (б)

растворы образуются в сплавах металлов с решеткой ГПУ или ГЦК. Типичным примером растворов такого типа является твердый раствор углерода в $\text{Fe}\alpha$ и $\text{Fe}\gamma$. В $\text{Fe}\alpha$, углерод имеет незначительную растворимость — до 0,02 %, в $\text{Fe}\gamma$ — до 2,14%.

Металлы при сплавлении обладают свойством растворяться друг в друге в твердом состоянии. Установлены эмпирические правила такого растворения: 1) увеличение разности атомных радиусов компонентов сплава снижает их способность к образованию раствора (размерный фактор), 2) увеличение разности в валентностях компонентов при соответствии их атомных радиусов снижает растворимость (относительная валентность).

Для образования твердых растворов с неограниченной растворимостью необходимо выполнение следующих условий: 1) компоненты сплава должны обладать изоморфными (полностью подобными) кристаллическими решетками; 2) различие атомных размеров компонентов не должно превышать 8–15%; 3) внешние электронные оболочки атомов компонентов должны иметь одинаковое строение (равная валентность). Примерами таких сплавов являются сплавы Cu-Au , Cu-Ni , Ge-Si , Ag-Au , Mo-V .

Растворенные атомы в твердых растворах обоих типов распределены произвольно. Однако в некоторых случаях, например при медленном охлаждении сплава или длительной его выдержке при заданных температурах, могут образоваться кристаллические решетки с упорядоченным расположением атомов компонентов (рис. 8). Такие растворы называют упорядоченными, или *сверхструктурами*. Сверхструктуры образуют компоненты сплава, находящиеся в соотношении AB , AB_2 , AB_3 . Они занимают промежуточное положение между твердыми растворами и химическими соединениями. При изменении температуры происходит их разупорядочивание с соответствующим изменением свойств. Температуру разупорядочивания Θ_κ назы-

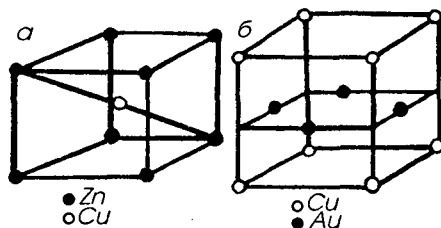


Рис. 8. Кристаллическая решетка упорядоченных твердых растворов $Zn + Cu$ (а) и $Cu + Au$ (б)

вают *точкой Курнакова*. Твердые растворы обозначают буквами α , β , γ и т. д., упорядоченные — α' , β' , γ' и т. д.

В сплавах возможно образование фаз постоянного состава, соотношение элементов в которых подчиняется правилу валентности. Такие фазы называют химическими соединениями сплавов, они имеют характерные особенности: 1) их кристаллическая решетка отличается от кристаллических решеток образующих элементов; 2) соотношение элементов в них кратно целым числам; 3) их свойства отличны от свойств образующих элементов; 4) тепловой эффект их образования положителен.

В сплавах существуют химические соединения переменного состава, не соответствующего правилу валентности, так называемые *промежуточные фазы*.

Наиболее распространенные химические соединения:

— с ионным типом связи — простые и сложные оксиды (FeO , CuO , Cu_2O , $MgO \cdot Al_2O_3$ и др.);

— с ионно-ковалентным типом связи — сульфиды, фосфиды металлов I–III групп и неметаллов V–VI групп (ZnS , AlP и др.);

— с металлическим типом связи — карбиды, гидриды, нитриды переходных металлов.

В зависимости от соотношения размеров атомов неметалла и металла образуются фазы внедрения Me_4X , Me_2X , MeX (Fe_4N , W_2C , TiC и др.) или сложные пространствен-

ные решетки. Если отношение радиусов атомов неметалла и металла превышает 0,59, образуются соединения типа Me_3X , Me_{23}X_6 , Me_7X_3 (Fe_3C , Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3) и др.; электронные соединения — соединения между одновалентными или переходными металлами и металлами с валентностью 2–5, называемые по имени первооткрывателя фазы Юм-Розери (CuBe , CuZn , Cu_5Zn_8 , $\text{Cu}_{38}\text{Sn}_8$, CuZn_3). Они имеют определенное отношение числа валентных электронов к числу атомов: 3/2, 21/13, 7/4;

— фазы Лавеса — соединения типа AB_2 , образующиеся между металлами с отношением диаметров атомов 1,1 ... 1,6 (NbFe_2 , MoFe_2 , TiCr_2 , AgBe_2 , TiMn_2 и др.);

— сигма-фазы — соединения, которые образуют переходные металлы, имеющие атомы близких размеров.

Для определения количества фаз в сплаве, их состава строят диаграммы фазового равновесия — диаграммы состояния. *Диаграмма состояния* — графическое изображение фазового состава сплава в состоянии равновесия или близком к нему в зависимости от содержания в нем компонентов и температуры.

Система, находящаяся в равновесии, обладает минимальной свободной энергией. Равновесное состояние достигается при небольших скоростях охлаждения или достаточно длительном нагреве сплава. Реальные сплавы находятся, как правило, в неравновесном (метастабильном) состоянии. В практике материаловедения исследование метастабильных состояний сплавов позволяет придать последним ценные эксплуатационные свойства.

Для обоснованного выбора технологических режимов создания в системе фаз данного состава необходимо построение диаграмм состояния, которые строят, используя правило фаз Гиббса. Оно выполняется при следующих допущениях: 1) фазы имеют достаточно большие размеры, что позволяет пренебречь поверхностными явлениями; 2) каждый компонент системы может переходить через поверхность раздела фаз.

Число параметров состояния C , называемое числом степеней свободы (вариантностью) системы, определяет количество параметров (p , T , содержание компонентов), которые можно изменять без изменения числа равновесных фаз. Если $C = 0$, систему называют безвариантной (нонвариантной), т. е. существующей при определенных значениях p , T , содержания каждой фазы. При $C = 0$ система включает максимально возможное число фаз. Система с $C = 1$ называется одновариантной (моновариантной). Изменение в ней одного из параметров (например, T) не выведет ее из равновесия, а другие переменные параметры будут зависеть от T . Для чистых компонентов C равно 0 или 1.

При кристаллизации элемента из сплава в системе существуют две фазы — жидкая и твердая, что возможно только при постоянной температуре. Поэтому процесс кристаллизации является изотермическим ($C = 0$). После полного исчезновения одной фазы в системе $C = 1$.

Параметр n характеризует внешние факторы (p , T), оказывающие влияние на систему. Таким образом, $n = 2$. В обычных условиях давление (атмосферное) не оказывает заметного влияния на состояние системы, поэтому принимают $n = 1$. Из этого следует важный практический вывод: при постоянном давлении, равном атмосферному, число фаз (Φ), находящихся в равновесии, не может превышать больше, чем на единицу, число компонентов (K), т. е. :

$$\Phi \leq K + 1.$$

Для построения диаграмм состояния можно применять расчетные зависимости изменения свободной энергии системы. Обычно для этих целей используют экспериментальные данные, полученные методами дифференциально-термического анализа (ДТА), рентгеноструктурного, дилатометрии, калориметрии и др.

Диаграмма состояния сплавов с полной растворимостью компонентов в твердом состоянии

В расплавленном состоянии металлы обычно неограниченно растворимы друг в друге. В твердом состоянии их взаимная растворимость может изменяться. Рассмотрим принципы построения диаграммы состояния для компонентов с полной растворимостью в твердом состоянии. Для построения диаграммы используем кривые охлаждения чистых металлов и нескольких сплавов различного состава, полученные методом термического анализа (рис. 9, а). По кривым охлаждения определяют температуру фазовых превращений — *критические точки*. Кривые охлаждения чистых металлов А и Б имеют характерный прямолинейный участок, параллельный оси τ , связанный с изотермическим процессом кристаллизации. Сохранение постоянной

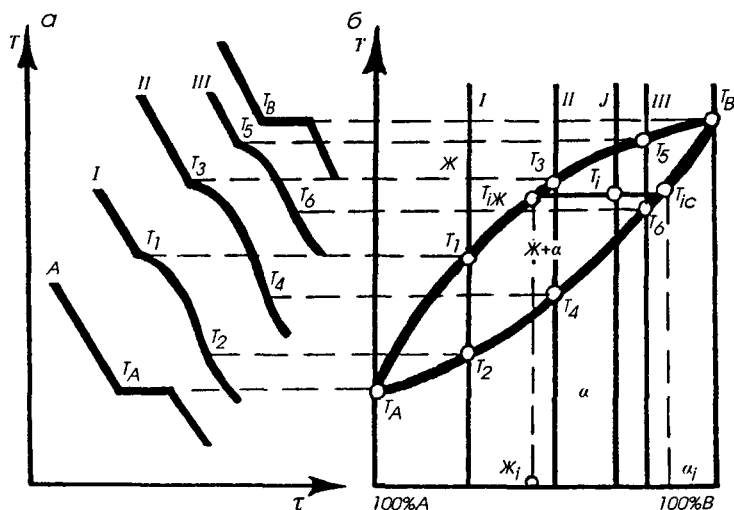


Рис. 9. Диаграмма состояния (б) и кривые охлаждения (а) сплава, компоненты которого полностью растворимы в твердом состоянии

температуры при кристаллизации обусловлено выделением скрытой теплоты ($C = 0$). Проекция полученных температур T_A и T_B на соответствующие оси температур в системе координат температура — состав позволяют получить две точки диаграммы состояния (рис. 9, б). Процесс кристаллизации сплава I протекает с понижением температуры. Число степеней свободы системы $C = 1$ определяет взаимосвязь температуры и содержания компонентов, поэтому изменение последнего сопровождается изменением температуры. Температура начала кристаллизации сплава T_p , окончания — T_2 . Ниже температуры T_a существует только α -твердый раствор, выше T_l — жидкий раствор (Ж). В диапазоне температур T_l – T_2 одновременно существуют две фазы — Ж + α . Проекция температур T_l и T_a на ось, соответствующую сплаву I, дают точки для построения диаграммы состояния. Аналогичным способом можно получить семейство точек T_3 , T_4 , T_5 , T_6 , для сплавов II и III. Соединяя полученные критические точки T_A , T_p , T_3 , T_5 , T_6 и T_A , T_2 , T_4 , T_6 , T_b кривыми, получим линии, ограничивающие одинаковые температурные процессы. Кривая, замыкающая критические точки начала кристаллизации компонентов A, B сплавов I, III (T_A , T_p , T_3 , T_5 , T_6), называется *линией ликвидус* («ликва» — жидкость, лат.). Семейство критических точек, соответствующих температуре окончания кристаллизационных процессов в системе (T_A , T_2 , T_4 , T_6 , T_b), образует *линию солидус* («солид» — твердый, лат.). Кривые ликвидус и солидус образуют диаграмму состояния сплава.

Диаграмма состояния сплава позволяет количественно оценить состав любой фазы при любой температуре. Для этого используют *правило концентрации* (состава): состав жидкой фазы при температуре T_i определяется проекцией точки $T_{i\text{ж}}$ на ось концентраций (Ж); состав твердой фазы при температуре T_i — проекцией точки $T_{i\text{с}}$ на ось концентрации (α).

Для реализации правила концентраций необходимо провести из точки T_i линию, параллельную оси концентраций. Отрезок, соединяющий точки пересечения ее с линиями ликвидус $T_{\text{жс}}$ и солидус T_c , называют **конодой**.

Соотношение фаз при кристаллизации в системе устанавливают с помощью **правила отрезков**: массовые (объемные) соотношения твердой и жидкой фаз в сплаве пропорциональны отношению отрезков, примыкающих к линиям ликвидус и солидус. Количественное соотношение фаз в сплаве (по правилу отрезков определяют по соотношению отрезков $T_{\text{жс}} \cdot T_i$ и $T_i \cdot T_c$. Так, содержание твердой фазы в сплаве $\alpha_i = (T_{\text{жс}} \cdot T_i) / (T_i \cdot T_c) \cdot 100$, содержание жидкой фазы — $\mathcal{J}_i = (T_i \cdot T_c) / (T_{\text{жс}} \cdot T_c) \cdot 100$.

Приведенная выше диаграмма характеризует состояние системы, которое фиксируется при медленном охлаждении, обеспечивающем протекание диффузионных процессов. Закристаллизовавшийся в идеальных условиях сплав будет однородным по составу. В реальных условиях вследствие небольших по сравнению со скоростью охлаждения скоростей диффузионных процессов образуются неоднородные по составу кристаллы твердого раствора. Поэтому линия солидус сплавов, кристаллизующихся при более высоких скоростях охлаждения, не совпадает с линией равновесного солидуса, а лежит несколько ниже.

Диаграмма состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов

В твердом состоянии металлы обычно ограниченно растворимы один в другом. Существует три принципиально отличных типа таких сплавов: 1) сплавы с ограниченной растворимостью компонентов и эвтектическим превращением; 2) сплавы компонентов, практически не растворимых в твердом состоянии, с эвтектическим превращением; 3) сплавы с ограниченной растворимостью компонентов и перитектическим превращением.

Эвтектикой («легкоплавящейся», греч.) называют высокодисперсную механическую смесь нескольких твердых фаз, одновременно кристаллизующихся при постоянной температуре из расплава. **Эвтектическим превращением** называют процесс одновременной кристаллизации из расплава нескольких твердых фаз при постоянной температуре. На диаграмме состояния сплава с ограниченной растворимостью компонентов и эвтектическим превращением (рис. 10) видно, что предельная растворимость компонента *A* в компоненте *B* соответствует точке *G*, компонента *B* в *A* — точке *F*. Сплав, соответствующий проекции точки *B* (сплав Э), является самым легкоплавким — эвтектическим. Сплавы, относящиеся к области левее точки *B* до точки *E*, называют доэвтектическими, правее точки *B* до точки *D* — заэвтектическими. При температурах выше линии *ABC* (ликвидус) система находится в жидком состоянии; при температурах, соответствующих точкам на линии *AEBDC* (солидус) — в твердом.

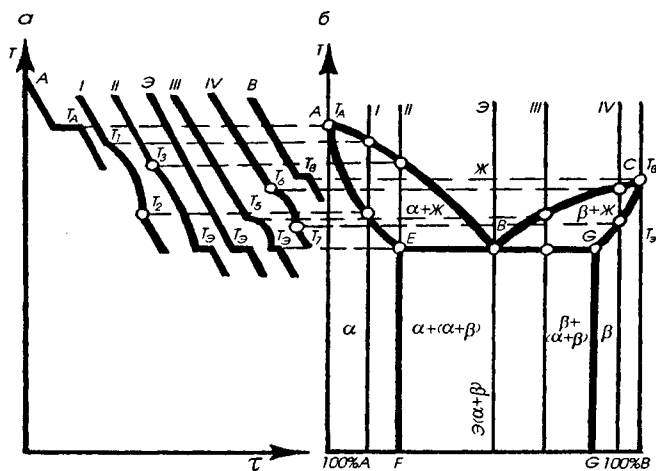


Рис. 10. Диаграмма состояния (б) и кривые охлаждения (а) сплава, компоненты которого ограниченно растворимы в твердом состоянии, с эвтектическим превращением

Кристаллизация сплава I протекает с понижением температуры, так как система в данном случае является моновариантной. После окончания процесса кристаллизации (температура T_2) сплав состоит из кристаллов α -твердого раствора. При охлаждении доэвтектического сплава II в диапазоне температур T_3 – T_5 кристаллизуется α -твердый раствор. После достижения системой температуры эвтектического превращения T_5 одновременно начинают кристаллизоваться α - и β -фазы. В данном случае вариантность системы $C = 0$ ($C = 2 + 1 - 3$) и эвтектическое превращение протекает при постоянной температуре. На кривой охлаждения такого сплава появляется горизонтальный участок. После выпадения эвтектики система не подвергается никаким превращениям. Состав сплава после охлаждения — $\alpha +$ эвтектика ($\alpha + \beta$). При охлаждении эвтектического сплава (Э) до температуры T_5 на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок, связанный с выделением теплоты кристаллизации. Закристаллизовавшаяся эвтектика состоит из механической смеси кристаллов $\alpha + \beta$. Согласно теории кристаллизации эвтектик, процесс начинается с зарождения кристаллов одной из фаз. Выпадение кристаллов, например α -раствора, вызывает смещение равновесного содержания компонентов в пользу компонента В. Избыток последнего вызывает кристаллизацию β -раствора, что, в свою очередь, обуславливает появление избыточного содержания компонента А в системе. Поочередная кристаллизация α - и β -растворов способствует образованию гомогенной мелкодисперсной смеси.

Кристаллизация сплавов III и IV протекает по аналогии с кристаллизацией сплавов II и I. Таким образом, в каждом доэвтектическом и заэвтектическом сплаве имеется некоторое содержание эвтектики, определяемое правилом отрезков. Примером сплава с подобным типом диаграммы состояния является сплав Pb–Sn.

Существуют сплавы, компоненты которых практически не растворимы в твердом состоянии и образуют механическую смесь в результате эвтектического превращения. Характерный вид диаграммы состояния таких сплавов приведен на (рис. 11): кристаллические фазы — компоненты A и B , состав эвтектики — $A + B$. Диаграммы состояния этого вида характерны для сплавов $Pb-Sn$, $Sn-Zn$.

Для некоторых типов сплавов с ограниченной растворимостью компонентов (например, $Cu-Zn$, $Cu-Sn$) характерно **перитектическое превращение**, заключающееся в образовании одной из кристаллических фаз вследствие взаимодействия другой кристаллической фазы с расплавом. Вид диаграммы состояния для сплава с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии и перитектическим превращением приведен на (рис. 12). Линия ACB — ликвидус, линия $ADEB$ — солидус, CDE — линия перитектического превращения. Общее уравнение перитектического превращения можно записать в виде $Ж_c + \beta_E \rightarrow \alpha_D$. В результате взаимодействия жидкой фазы, состав которой оп-

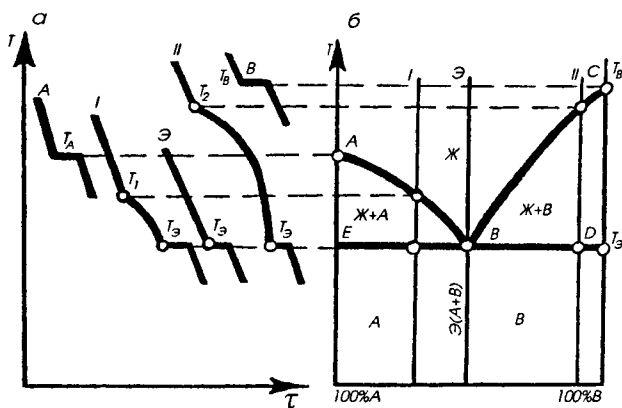


Рис. 11. Диаграмма состояния (б) и кривые охлаждения (а) сплава, компоненты которого практически не растворимы в твердом состоянии, с эвтектическим превращением

ределяется проекцией точки C на ось концентраций, с кристаллами β -раствора состава E образуются кристаллы α -раствора состава D .

При перитектическом превращении в системе существуют три фазы — жидкая и два твердых раствора. Вследствие неинвариантности системы перитектическое превращение протекает при постоянной температуре T_{Π} . На кривых охлаждения сплавов I и II и перитектического сплава появляется горизонтальный участок. Понижение температуры сплава I до T_{Π} приводит к образованию кристаллической фазы α -раствора. После окончания перитектического превращения в сплаве находятся кристаллы α -раствора. Охлаждение сплава II ниже температур линии ликвидус вызывает кристаллизацию β -раствора. Перитектическое превращение приводит к образованию α -раствора. Ввиду того, что не весь β -раствор израсходован на образование α -раствора, после перитектического превращения сплав будет содержать α - и β -фазы.

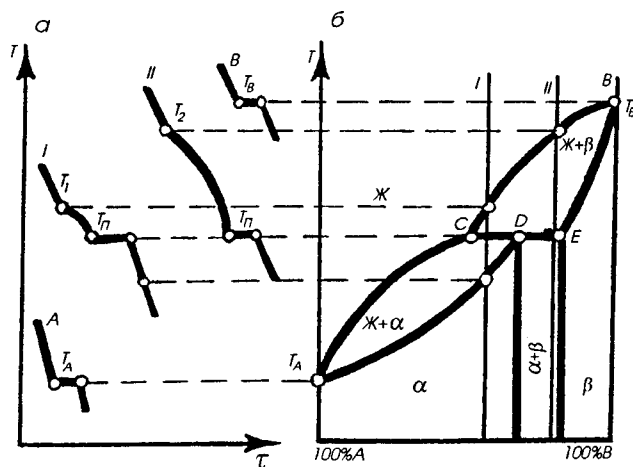


Рис. 12. Диаграмма состояния (б) и кривые охлаждения (а) сплава, компоненты ограниченно растворимы в твердом состоянии, с перитектическим превращением

В сплаве металлов, ограниченно растворяющихся в твердом состоянии, могут образовываться *ликвации* — неоднородности химического состава. Для устранения этого вредного эффекта сплавы охлаждают с высокими скоростями, перемешивают.

Диаграмма состояния сплавов, образующих химические соединения, с полиморфным и эвтектоидным превращениями

Известны сплавы, компоненты которых образуют устойчивые химические соединения постоянного и переменного состава, неустойчивые промежуточные фазы. Вид диаграмм состояний таких сплавов представлен на рис. 13, 14. Фаза устойчивого химического соединения обозначена $A_m \cdot B_n$. Каждая диаграмма включает по два эвтектических превращения. Состав эвтектик: $\alpha + A_m \cdot B_n$ (эвтектика I) и $\beta + A_m \cdot B_n$ (эвтектика II) для диаграммы состояния химического соединения с переменным составом (рис. 13). Неустойчивая промежуточная фаза химического соединения $A_m \cdot B_n$ обра-

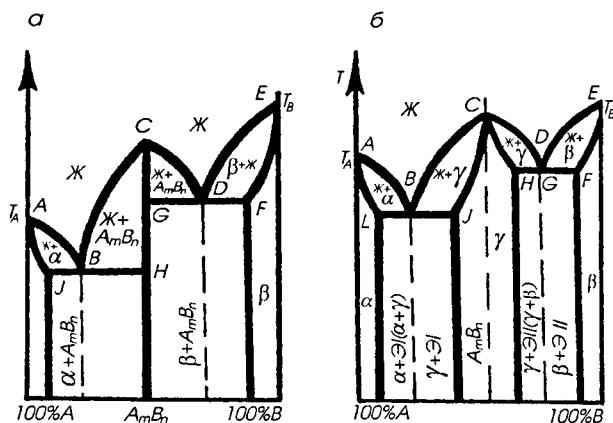


Рис. 13. Диаграммы состояния сплавов, компоненты которых образуют устойчивые химические соединения:

а — постоянного состава; б — переменного состава

зуется при перитектической реакции взаимодействия расплава состава $Ж_A$ с твердой фазой состава B : $Ж_A + B \rightarrow A_m \cdot B_n$. Эта фаза неустойчива и при нагреве сплава до температуры, соответствующей точке T_n , распадается.

В ряде сплавов фазовые превращения протекают в твердом состоянии. Сплавы такого типа, широко распространенные в практике, изменяют механические свойства и структуру при специальной термической обработке. Превращения в твердом состоянии могут быть обусловлены полиморфизмом компонентов, их переменной растворимостью в твердом состоянии при изменении температуры, частичным распадом твердого раствора при понижении температуры. Рассмотрим характерные типы диаграмм состояния для каждого случая фазовых превращений в твердых сплавах.

Как отмечалось ранее, полиморфные превращения обуславливают процесс вторичной кристаллизации. Изменение типа кристаллической решетки одного из компонентов приводит к изменению растворимости в нем другого компо-

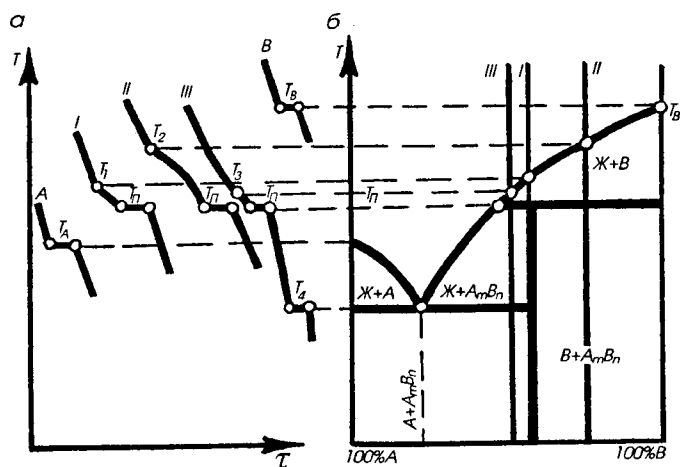


Рис. 14. Диаграмма состояния (б) и кривые охлаждения (а) сплава, компоненты которого образуют неустойчивые химические соединения

нента. На рис. 15 приведена диаграмма состояния сплава, компоненты которого неограниченно растворимы в твердом состоянии, причем компонент A имеет полиморфные модификации A_α и A_β . Температура полиморфного превращения — T_H . При охлаждении сплава I ниже температуры T_2 он кристаллизуется с образованием твердого раствора β . В диапазоне температур T_3 – T_4 компонент A изменяет кристаллическую решетку, вследствие чего образуется α -твердый раствор. Ниже температуры T_4 сплав состоит из твердого α -раствора.

Полиморфное превращение протекает при понижении температуры, вследствие чего на кривой охлаждения появляется характерный участок T_3 – T_4 . Сплавы, соответствующие области правее точки B (сплав II), не испытывают полиморфного превращения. После охлаждения такой сплав содержит кристаллы твердого β -раствора.

В некоторых сплавах с понижением температуры изменяется растворимость компонентов в твердом состоянии. Характерный вид диаграмм состояния таких сплавов при-

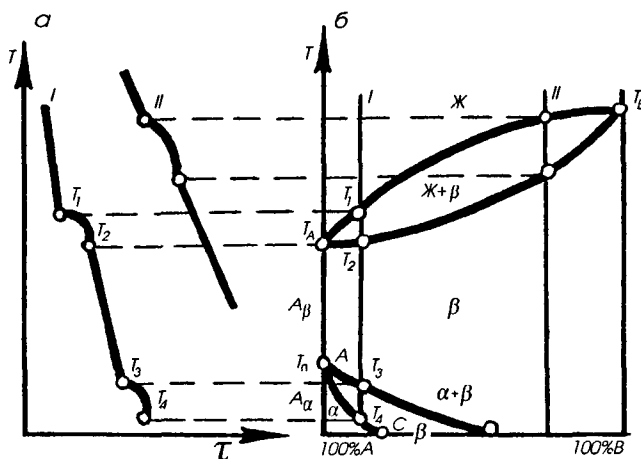


Рис. 15. Диаграмма состояния (б) и кривые охлаждения (а) сплава с полиморфным превращением компонентов

веден на рис. 16. На диаграмме линия ABC — ликвидус, $AEBDC$ — солидус, EBD — линия эвтектического превращения, EF и DG — линии предельной растворимости компонентов B в A и A в B соответственно.

Максимальная растворимость компонента B в A соответствует проекции точки E на ось концентраций, компонента A в B — проекции точки D . При достижении сплавом I температуры T_3 из твердого α -раствора будет выделяться избыток компонента B в виде кристаллов твердого β -раствора.

Образующиеся из твердой фазы кристаллы обозначают β_{II} . Аналогичные превращения происходят при охлаждении сплава IV. Выделяющиеся из твердой фазы β -раствора кристаллы обозначают α_{II} . Кристаллизация сплавов II и III также имеет свои особенности. Твердые α - и β -растворы в сплавах с понижением температуры распадаются с образованием β_{II} - и α_{II} -растворов соответственно. Состав β_{II} -раствора соответствует точке G , состав α_{II} -раствора — точке F .

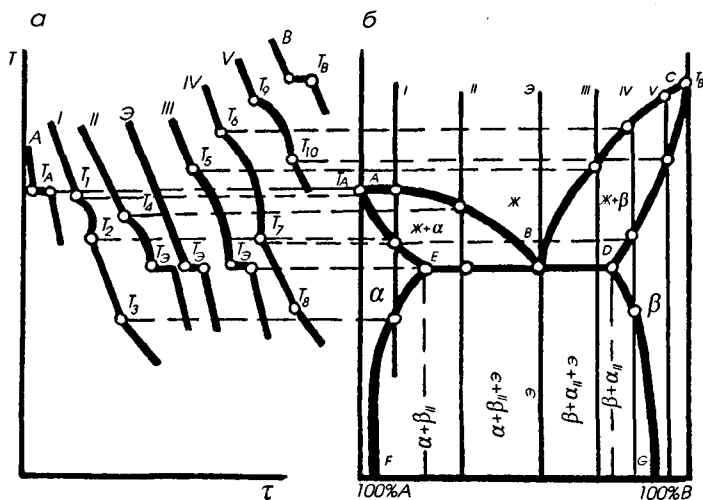


Рис. 16. Диаграмма состояния (б) и кривые охлаждения (а) сплава, компоненты которого имеют переменную растворимость в твердом состоянии

Существуют сплавы, компоненты которых обладают различной растворимостью при высоких и низких температурах. Характерный вид диаграммы состояния сплава, у которого β -раствор устойчив, а α -раствор распадается при понижении температуры, приведен на рис. 17. При охлаждении сплава I до температуры T_2 в системе образуется твердый β -раствор, который при понижении температуры ниже T_3 распадается вследствие уменьшения растворимости компонентов. В этом температурном диапазоне существует две фазы $\alpha + \beta$. Дальнейшее понижение температуры приводит к распаду β -раствора с выделением фаз α и α' . Превращение, при котором из одной твердой фазы образуется две, называется *эвтектоидным*. Общее уравнение эвтектоидного превращения $\beta \rightarrow \alpha + \alpha'$. Механическую смесь кристаллов, образующихся в результате эвтектоидного превращения, называют *эвтектоидом*. Соответственно сплавы, лежащие в диапазоне концентраций GB , — *доэвтектоидные*, в диапазоне концентраций BD , — *заэвтектоидные*.

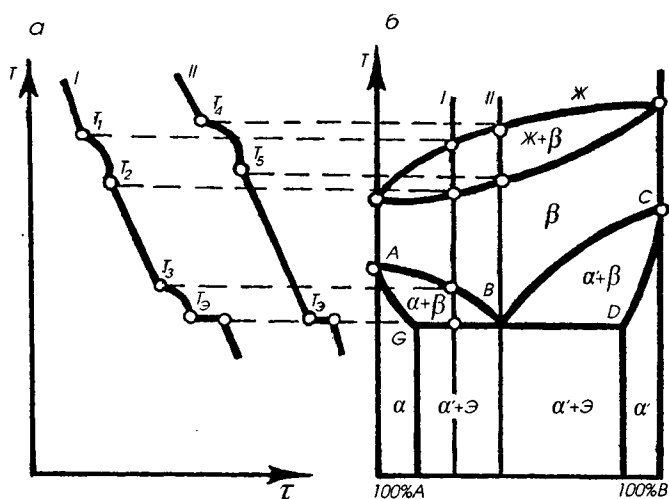


Рис. 17. Построение диаграммы состояния сплава с эвтектоидным превращением

Одним из основоположников физико-химического анализа Н. С. Курнаковым установлена взаимосвязь диаграммы состояния и свойств сплавов от их состава. При образовании механической смеси в сплавах компонентов, практически не растворяющихся в твердом состоянии, механические, электрические, магнитные свойства сплавов изменяются линейно (рис. 18, а). Неограниченно растворяющиеся в твердом состоянии металлы в сплавах образуют непрерывный ряд твердых растворов, свойства которых изменяются по криволинейной зависимости (рис. 18, б). Изменение размеров кристаллической решетки компонентов при образовании твердых растворов обуславливает увеличение электрического сопротивления, твердости и коэрцитивной силы сплавов, уменьшение их пластичности. При образовании в сплаве с ограниченной растворимостью компонентов эвтектик функциональная зависимость свойство —

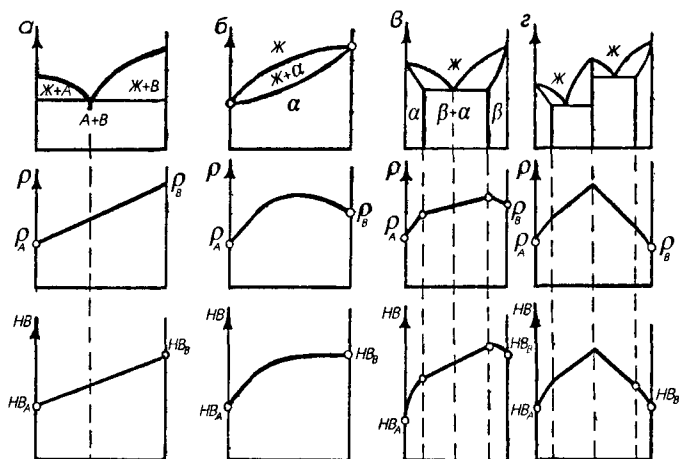


Рис. 18. Корреляция типа диаграммы состояния и свойств сплавов с компонентами: а — практически не растворимыми в твердом состоянии; б — неограниченно растворимыми в твердом состоянии; в — ограниченно растворимыми в твердом состоянии; г — образующими химическое соединение

состав приобретает более сложный вид (рис. 18, в). В области однофазных твердых растворов α и β она криволинейна. Присутствие в сплаве высокодисперсной механической смеси $\alpha + \beta$ приводит к адекватному изменению свойств в зависимости от состава.

Химические соединения типа $AmBn$, образующиеся в сплавах, обладают свойствами, резко отличающимися от свойств исходных компонентов A и B . Вследствие этого на кривых свойство — состав в месте *сингулярной точки* (точки образования химического соединения постоянного состава) появляется характерный перелом (рис. 18, г).

Отмеченные закономерности позволяют создавать промышленные сплавы с заданными свойствами.

Широкое техническое применение нашли сплавы, состоящие из трех и более компонентов. Для их графического описания используют тройные диаграммы состояния. Последние имеют вид сложных пространственных фигур, основанием которых является равносторонний треугольник (рис. 19), называемый *концентрационным*. В его углах указывают компоненты, образующие сплав. Координаты любой точки M , лежащей внутри треугольника, соответствуют составу сплава. Например, сплав точки D содержит 30% компонента A , 60% компонента B и 10% компонента C . Со-

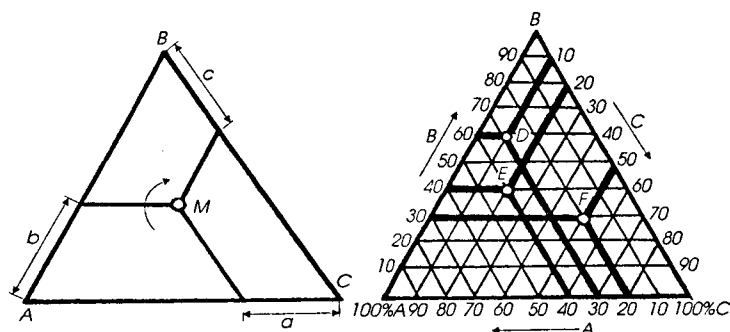


Рис. 19. Концентрационный треугольник тройного сплава

ответственно сплав, соответствующий точке E , — 40% A ; 40% B ; 20% C . Концентрацию сплавов определяют по ходу часовой стрелки. Содержание компонента A пропорционально длине отрезка a , B — отрезка b и C — отрезка c . При построении тройной диаграммы значения температуры откладывают по граням призмы.

Для получения общей диаграммы состояния тройного сплава пользуются кривыми охлаждения. Экспериментально определенные критические точки переносят на перпендикуляры, восстановленные из точек концентрационного треугольника, соответствующих данным сплавам. Полученные семейства критических точек соединяют криволинейными поверхностями. Таким образом создаются поверхности ликвидуса и солидуса. При температурах ниже солидуса система находится в твердом состоянии, выше ликвидуса — в жидком.

Боковые грани диаграммы состояния тройного сплава представляют собой диаграммы состояния двойных систем AB , BC , AC .

2.3. Механические свойства металлов и сплавов

Под действием механических сил в металлах и сплавах возникает напряженно-деформированное состояние, характеризующееся напряжениями. Оно может быть вызвано также неравномерным нагревом материала, неоднородными структурными превращениями в нем или действием различных физических полей.

По масштабу действия напряжения подразделяют на макронапряжения I рода, уравнивающиеся в объеме всего тела, микронапряжения II рода, уравнивающиеся в объеме кристаллитов (зерен) или их частей (субзерен), и микронапряжения III рода, локализованные в объеме кристаллической ячейки при нарушении ее порядка.

С возрастанием механических нагрузок напряженно-деформированное состояние материала непрерывно изменяется. При этом вначале наблюдается упругая деформация, затем пластическая и, наконец, при превышении определенного порога напряжений наступает разрушение материала. Такое поведение материала хорошо описывается диаграммой, построенной в координатах нагрузка — деформация или напряжение — деформация.

Механизм упругой деформации металла объясняется незначительным и полностью обратимым смещением его атомов, при котором нарушается баланс сил их взаимодействия. Часть упругой деформации реальных металлов вызвана обратимой ориентацией блоков кристаллической решетки, т. е. их разворотом относительно друг друга.

Пластическая деформация монокристаллов металла связана с необратимыми смещениями атомов в его кристаллической решетке, в результате которых части кристалла сдвигаются относительно друг друга (*скольжение*), или происходит перестройка одной из них в зеркально симметричную относительно неискаженной части (*двойникование*). Схемы деформации металла приведены на рис. 20. Наиболее распространен механизм скольжения, которое развивается по плоскостям и направлениям максимальной упаковки ато-

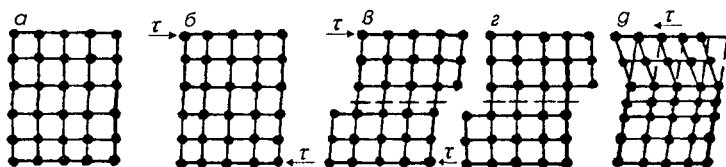


Рис. 20. Схемы деформации металла при сдвиге:

а — исходный кристалл; б — упругая деформация;
в — скольжение после достижения предела упругости;
г — появление сдвига; д — двойникование (пунктиром показана плоскость скольжения, сплошной линией — плоскость двойникования)

мов. Для металлов с ГЦК решеткой (Fe, Cu, Al и др.) это плоскости (111) и направления (110), с ОЦК решеткой (Fe α , Mo, V и др.) — плоскости (110), (112), (123) и направления (111), с ГПУ решеткой (Zn, Be, Mg и др.) — базисные плоскости и три эквивалентных направления. Плоскость скольжения и направление скольжения, принадлежащее ей, образуют *систему скольжения*. Чем больше число таких систем в кристалле металла, тем выше его пластичность. Это число составляет для ГЦК решеток 12, а для ОЦК — 48, поэтому металлы с ОЦК решеткой более пластичны. Металлы с ГПУ решеткой менее пластичны, так как число их систем скольжения, как правило, равно 3. При пластической деформации таких металлов большее значение имеет не скольжение, а двойникование.

В идеальном кристалле, не имеющем дефектов структуры, для реализации скольжения на одно межатомное расстояние требуются очень большие касательные напряжения, так как необходим одновременный разрыв связей у всех пар атомов в плоскости скольжения. Это критическое напряжение соответствует теоретической прочности кристалла.

Однако в реальных кристаллах для сдвига на одно межатомное расстояние требуется напряжение в 1000 раз меньшее, чем в идеальных, что объясняется дефектами структуры первых. Участие дислокации в скольжении частей реального кристалла можно пояснить рисунком 21, из которого видно, что в присутствии краевой дислокации перемещение одной части кристалла относительно другой сопровождается перестройкой структуры только в непосредственной близости от дислокации. Чтобы верхняя неоконченная атомная полуплоскость, образующая дислокацию, соединилась с нижней частью ближней справа плоскости, а дислокация передвинулась на одно межатомное расстояние, атом I должен сместиться на одно межатомное расстояние, атомы 2–4 — на расстояние, меньшее межатомного. Процесс продолжается до тех пор, пока при смещении впра-

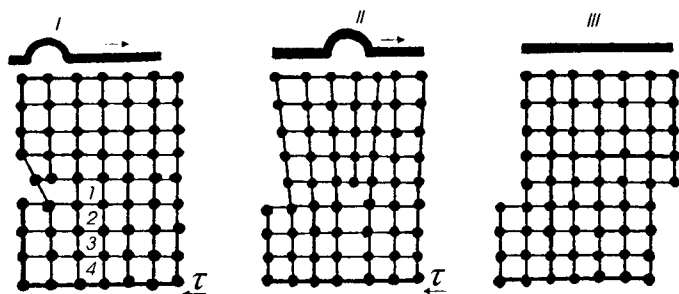


Рис. 21. I...III стадии скольжения;
вверху — схема перемещения дислокации

во дислокация не окажется на поверхности, образовав ступеньку, и верхняя часть кристалла сместится относительно нижней на одно межатомное расстояние.

Поскольку в реальном кристалле плотность дислокаций имеет порядок $10^7 \dots 10^8 \text{ см}^{-2}$, в каждой плоскости скольжения находится не одна, а десятки дислокаций, и их перемещение в результате приводит к пластическому течению материала. Это течение сопровождается выходом дислокаций на поверхность с образованием видимых под микроскопом ступенек — линий скольжения, высота которых зависит от числа дислокаций, вышедших из объема материала вдоль данной плоскости скольжения. Так как перемещение дислокаций не связано с диффузией атомов, оно практически не зависит от температуры материала.

Процесс скольжения не ограничивается только перемещением имеющихся в кристалле дислокаций, но и сопровождается ростом их плотности на несколько атомных рядов. Такое смещение дислокаций, называемое переползанием, позволяет им обходить включения в структуре кристалла частиц второй фазы и облегчает его деформирование. При скольжении дислокаций в кристалле создается большое число вакансий и дислоцированных атомов.

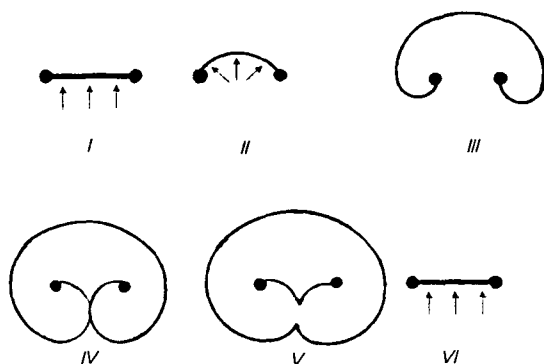


Рис. 22. Схема образования новой дислокации при действии источника Франка — Риды

Особенности деформирования реальных металлов и сплавов обусловлены тем, что они, как правило, имеют поликристаллическую структуру относительно друг к другу. Границы зерен действуют как препятствия для дислокаций, и вблизи них происходит накопление последних. Различие в ориентации зерен приводит к тому, что зерна деформируются неоднородно, поскольку плоскости и направления наиболее легкого скольжения по-разному ориентированы относительно приложенных нагрузок.

При деформировании поликристаллических металлов и сплавов стадия легкого скольжения отсутствует, и деформирование зерен, протекая сразу по нескольким системам скольжения, сопровождается изгибом и поворотом плоскостей скольжения. С ростом степени деформации различие в ориентации зерен уменьшается, и они вытягиваются вдоль направления действующих нагрузок, образуя *текстуру деформации* (рис. 23), на вид которой влияют условия деформирования, структура металла и наличие в нем примесей. В случае, когда сплав имеет двухфазную структуру, наличие второй фазы приводит к усложнению вида текстуры. Внутри зерен металла при формировании текстуры происходят дробление и разориентация блоков, что приводит к

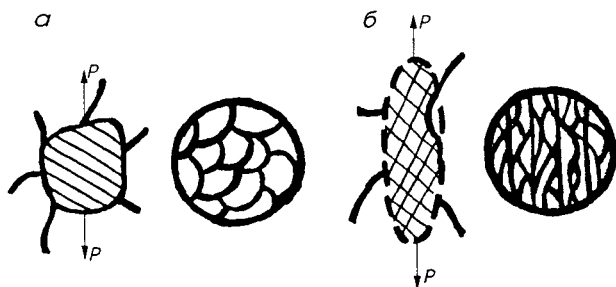


Рис. 23. Изменение формы зерна в результате скольжения:

а — исходная форма зерна и структура металла;

б — форма зерна и структура металла после деформирования

возникновению напряжений II рода, а в искаженной по границам зерен и блоков кристаллической решетке, кроме того, возникают напряжения III рода.

Множественное скольжение в зернах поликристаллического металла или сплава, увеличение плотности дислокаций и точечных дефектов кристаллического строения приводят при обычных температурах к упрочнению материала, которое называется **наклепом**. Наклеп наиболее характерен для металлов с ГЦК решеткой. В наклепанном металле за счет повышения плотности дефектов решетки и возникновения ее упругих искажений запасается до 10% энергии, затраченной на его деформирование. Формирование текстуры и наклеп способствуют проявлению анизотропии свойств металлов и сплавов.

При наклепе растет предел текучести металла и понижается его пластичность (наиболее интенсивно в начальной стадии деформирования), стремясь к предельным значениям с ростом степени деформации.

После достижения предельной степени наклепа попытки дальнейшего деформирования приводят к разрушению образца. Процесс разрушения начинается с зарождения микротрещин и протекает при их развитии в объеме материала. В металлах и сплавах микротрещины зарождаются обыч-

но возле дислокационных скоплений, которые, в свою очередь, образуются в зонах неоднородности структуры (границы зерен, блоков, включения других фаз и т. д.). В этих зонах концентрируются напряжения, что приводит к образованию микротрещин.

Вид возникших микротрещин и характер их распространения зависят от того, какой материал подвергается разрушению — хрупкий или пластичный. При *хрупком разрушении* микропластическая деформация имеет место только в вершине трещины, а сама трещина отличается острой, часто ветвящейся формой. При *вязком разрушении* зона пластической деформации перед трещиной велика, и вершина трещины имеет форму тупого угла. Скорость раскрытия трещин в первом случае близка к скорости звука и намного превышает скорость раскрытия трещин при вязком разрушении. Поликристаллическое строение реальных металлов и сплавов обуславливает проявление двух видов их разрушения: *транскристаллитного* — трещины распространяются в объемах зерен, и *интеркристаллитного* — трещины проходят по границам зерен. Первый вид разрушения может быть хрупким и вязким, тогда как интеркристаллитное разрушение всегда хрупкое.

На практике вид и характер разрушения металла или сплава можно определить, анализируя структуру поверхности разрушения при визуальном наблюдении, а также с помощью оптического или электронного микроскопа.

Если визуальное наблюдение дает лишь приблизительное представление о характере разрушения, то снимки, полученные в растровом микроскопе, выявляют микроструктуру до мельчайших деталей и позволяют точно идентифицировать характер и вид разрушения материала.

Характер разрушения в сильной мере зависит от температуры и скорости деформирования, наличия концентраторов напряжений в изделии и его размеров. Многие металлы, в частности Fe, Mo, W и др., в зависимости от температуры

могут разрушаться как хрупко, так и вязко. Явление перехода от вязкого к хрупкому разрушению с падением температуры носит название *хладноломкости*.

Переходу от вязкого разрушения к хрупкому способствует повышение скорости деформирования, поскольку при этом сокращается время, в течение которого пластическая деформация может способствовать снижению концентрации напряжений в материале. Присутствие концентраторов напряжений и увеличение отношения их длины к радиусу кривизны приводят к увеличению вероятности хрупкого разрушения, так же как и увеличение размеров изделия. Поэтому все вышеперечисленные факторы должны учитываться при прогнозировании конструкционной прочности металла или сплава в тех или иных условиях применения. Для выполнения такого прогноза пользуются прежде всего данными механических испытаний.

К статическим методам механических испытаний относят испытания на растяжение, сжатие, изгиб, кручение, а также измерение твердости.

Напряженное состояние образцов при различных видах статических испытаний различно, поэтому вводят *коэффициент жесткости испытаний*, под которым понимается отношение наибольшего касательного напряжения к наибольшему приведенному нормальному (растягивающему) напряжению: $\tau_{max} / \sigma_{max}$.

Для испытаний на растяжение $\alpha = 0,5$; на кручение — 0,8; на сжатие — 2. Чем меньше значение α , тем более жесткие условия испытаний. Жесткость испытаний, кроме того, зависит от вида испытуемого материала. Например, для пластичных материалов даже испытание на растяжение является мягким, в то время как для хрупких оно считается жестким.

Испытания на растяжения выполняют на стандартных образцах и по методике, регламентированной ГОСТ 1497–84. При этом в процессе испытаний строят диаграмму рас-

тяжения образца (рис. 24), по которой определяют сразу несколько важнейших механических характеристик металла или сплава, необходимых в конструировании.

По кривой истинных напряжений 2 (см. рис. 24, а) можно определить истинное сопротивление разрушению $S_k = P_k/F_k$, которое при хрупком разрушении равно пределу прочности: $S_k = \sigma_B$. По этой кривой можно также оценить степень упрочнения (наклепа) образца в процессе его испытания по росту истинного напряжения, необходимого для деформации (см. рис. 24, б). Считая участок упругой деформации малым по сравнению с участком пластической деформации, можно выразить коэффициент упрочнения следующим образом:

$$K = (S_k - \sigma_{0,2}) / e_k,$$

где e_k — истинное удлинение образца, определяемое как отношение приращения длины к длине образца в данный момент времени:

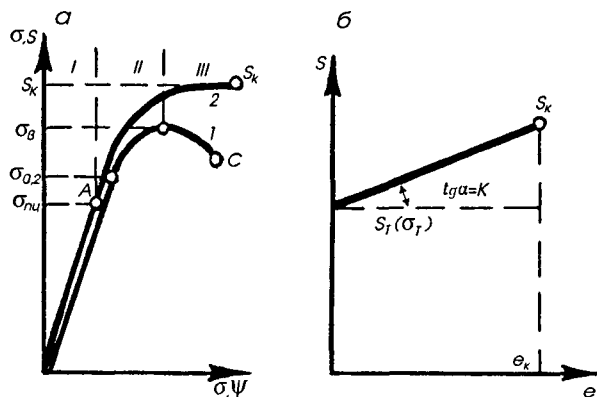


Рис. 24. Диаграмма растяжения металлов (а) и схема к определению его упрочнения (б): I — область упругой деформации; II — область пластичности; III — область образования трещин; 1 — условные напряжения; 2 — истинные напряжения; σ , ψ — соответственное относительное удлинение и сужение образца

$$e_{\kappa} = \int_{l_0}^{l_{\kappa}} \frac{dl}{l} = \ln \frac{l_{\kappa}}{l_0}.$$

Испытания на сжатие проводят на стандартных образцах по ГОСТ 25.503–80 в основном для хрупких материалов, в частности инструментальных сталей, белых и малопластичных серых чугунов, у которых трудно определить предел текучести напряжения.

Испытания на кручение применяют для пластичных и малопластичных металлов и сплавов. Они имеют преимущества по сравнению с испытаниями на растяжение, в частности большую точность определения деформаций и напряжений, возможность определения характера разрушения по виду излома и т. д. Образцы для испытаний и методика их соответствуют ГОСТ 3565–80.

Испытания на изгиб выполняют для малопластичных металлов и сплавов, определяя их прочность при изгибе по ГОСТ 14019–80.

Важнейшей характеристикой сопротивления металлов динамическим нагрузкам является ударная вязкость, определяемая в испытаниях на ударный изгиб по методике, регламентированной ГОСТ 9454–78.

Измерение твердости металлов и сплавов проводят при вдавливании инденторов определенной формы в поверхностный слой образца с целью определения его сопротивления пластической деформации (табл. 1).

Испытаниями на усталость определяют предел выносливости металлов, то есть — характеристики их сопротивления усталости, в соответствии с ГОСТ 23207–78, ГОСТ 25.502–79. Наиболее распространены испытания по симметричному циклу при вращении образца. В них используют серию образцов, каждый из которых испытывают при фиксированном напряжении до разрушения или достижения базы испытаний. База испытания N обычно равна 10^7 циклам для

Таблица 1

Характеристика методов измерения твердости металлов и сплавов

Метод измерения	Вид индентора	Диапазон нагрузок, Н	Измеряемый параметр	Объекты измерения	ГОСТ
По Бринеллю HB	Стальной шарик диаметром, мм				
	10	2500...30000			
	5	625...7500			
	2,5	156...1875	Площадь отпечатка	Образцы металлов толщиной не менее 10 глубин вдавливания и твердостью до 4500 HB	9012 - 59
По Роквеллу: HRC	Алмазный конус	1500	Глубина отпечатка	Закаленные стали, покрытия	9013-59
HRA	То же	600	То же	Твердые стали, покрытия	
HRB	Стальной шарик	1000	То же	Мягкая сталь, цветные металлы и сплавы	
По Виккерсу HV	Четырехгранная алмазная пирамида с углом 136°	10...1200	Площадь отпечатка	Образцы металлов с покрытиями малой толщины	2999 - 75
Микротвердость	То же	0,5...5	То же	Структурные составляющие металлов и сплавов	9450 - 76

образцов из сталей и 10^8 — из легких сплавов и цветных металлов. У последних горизонтальный участок на кривой усталости часто отсутствует, и поэтому для них находят предел ограниченной выносливости, соответствующий заданному числу циклов испытания. В ряде случаев предел выносливости определяют при повышенных температурах или в специальных средах (влажная атмосфера, коррозионно-активная среда и т. д.).

Конструкционную прочность материала определяют критериями, которые выбирают в зависимости от условий работы материала по данным механических испытаний. При статистических или кратковременных циклических нагрузках для оценки прочности пользуются величинами σ_{σ} или $\sigma_{0.2}$ (σ_T), а также значением твердости НВ, которое во многих случаях принимают равным $3\sigma_B$. В случае длительных циклических нагрузок в качестве критерия прочности выбирают предел выносливости σ_R .

Для целого ряда изделий в машиностроении (станины, корпуса и т. д.) важна не только прочность, а и сопротивление упругой деформации (жесткость), которое оценивается модулем упругости. В то же время для других изделий (пружины, рессоры и т. д.) требуется сочетание малой жесткости с высоким пределом упругости. При прочностном расчете изделий, работающих в специфических условиях применения (высокие влажность и температура), необходимо знать прочностные характеристики материала для данных условий.

В большинстве случаев эксплуатации машин для оценки их конструкционной прочности недостаточно данных статических механических испытаний. Причиной этого является развитие в динамических условиях даже в пластичных металлах и сплавах хрупкого разрушения при напряжениях, значительно меньших предела прочности и даже предела текучести. Поскольку скорость развития трещин при хрупком разрушении очень высока, оно является главной причиной разрушения машин, и для его оценки используются дополни-

тельные критерии прочности. Эти критерии позволяют определить надежность — свойство материала противостоять внезапному хрупкому разрушению, и долговечность — свойство материала сохранять работоспособность в течение заданного времени (*ресурса изделия*).

Основные характеристики, определяющие надежность, включают, кроме пластичности и порога хладноломкости, ударную вязкость и трещиностойкость.

Трещиностойкость характеризуется сочетанием показателей надежности, основанных на оценке работ зарождения трещины α_z и распространения ее в материале α_p , а также вязкости разрушения. Для определения первых двух факторов используют данные ударных испытаний образцов с различными радиусами надреза. Показатель их определяют вычитанием α_p из α_z (КСУ). Кроме того, работа распространения трещины может быть оценена путем проведения ударных испытаний образцов с трещиной, образовавшейся в процессе предварительного усталостного испытания.

Расчет характеристик надежности, перечисленных выше, проводят для высокопрочных материалов, используемых в наиболее нагруженных ответственных конструкциях (деталях ракет и самолетов, крупных сварных узлах, сосудах высокого давления и др.). Это стали с $\sigma_B > 1200$ МПа, титановые сплавы с $\sigma_B > 800$ МПа.

Долговечность металла определяют по его сопротивлению усталостному разрушению (*усталостная долговечность*) и изнашиванию (*износостойкость*). Первую из этих характеристик находят обычно по данным испытаний образца при циклических нагрузках на усталость. По построенным кривым усталости определяют циклическую прочность (предел выносливости) и циклическую долговечность (число циклов, выдержанных нагруженным объектом до образования усталостной трещины определенной протяженности или до усталостного разрушения).

Кроме того, в ряде случаев применяют испытания на малоцикловую усталость при напряжениях выше $\sigma_{0,2}$.

Развитие общего процесса усталостного разрушения металла можно представить диаграммой, на которой выделяются стадии накопления повреждений ($\delta, \varphi = 5...7\%$) и долома ($\delta, \varphi = 40...50\%$) (рис. 25, а). На поверхности усталостного излома можно выделить участки, соответствующие данным стадиям разрушения (рис. 25, б). Поведение образца на стадии распространения трещины дает возможность оценить живучесть металла или его способность работать в поврежденном состоянии. Живучесть определяется скоростью роста трещины усталости при заданном уровне напряжений и может быть найдена по разности значений точек кривых начала образования усталостной трещины и окончательного разрушения (область II, рис. 25, а).

Усталостная долговечность деталей из металла в большой степени зависит от качества поверхности, напряженно-го состояния детали, присутствия концентраторов напряжений, действия среды, формы детали. Совместное влияние этих

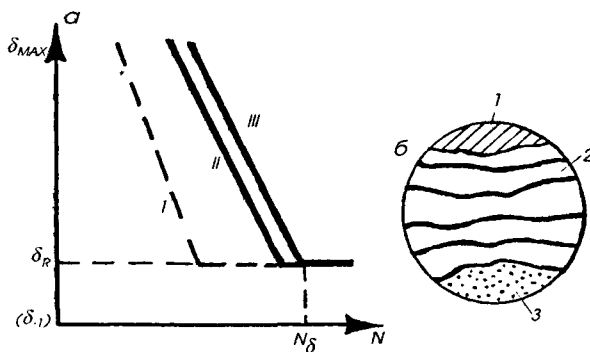


Рис. 25. Схематическая диаграмма (а) усталостного разрушения образца и характерный вид излома (б):

I — стадия накопления повреждений; II — стадия развития трещины; III — стадия долома; 1 — очаг зарождения трещины; 2 — зона усталости; 3 — зона долома

факторов учитывается коэффициентом $(K\sigma)_D = \sigma_{-1}/(\sigma_{-1})_D$, показывающим, во сколько раз предел выносливости гладкого образца диаметром 10 мм больше предела выносливости детали:

$$(K\sigma)_D = (K\sigma/\varepsilon_\sigma + 1/\beta - 1)/\beta_{\text{упр}},$$

где $K\sigma = \sigma_{-1}/\sigma_{-1\text{к}}$ — отношение пределов выносливости образцов одних размеров, но без концентраторов напряжений и с ними; ε_σ — масштабный фактор уменьшения несущей способности детали при увеличении ее сечения; β — коэффициент влияния шероховатости (в коррозионной среде заменяется на $\beta_{\text{кор}}$); $\beta_{\text{упр}}$ — коэффициент эффективности поверхностного упрочнения.

Из приведенного соотношения видно, что для повышения долговечности материала необходимо снижать влияние концентраторов напряжений, масштабного фактора, среды, увеличивать коэффициент поверхностного упрочнения.

Износостойкость машиностроительных материалов, оцениваемая величиной, обратной интенсивности их изнашивания, играет очень важную роль в обеспечении долговечности изделий. Интенсивность установившегося изнашивания металлических материалов в сильной мере определяется внешними условиями работы сопряжения и может на несколько порядков различаться для одного и того же материала при различных видах изнашивания.

Оценку износостойкости конструкционных материалов проводят по результатам испытаний, регламентируемых стандартами для разных видов изнашивания (ГОСТ 23. 001–77, 23. 002–78, 23. 204–78, 23. 207–79, 23. 208–79 и др.). В этих испытаниях необходимо обеспечить соответствие их условий реальным условиям работы материалов в эксплуатации.

2.4. Рекристаллизационные процессы в металлах и сплавах

На первой стадии восстановления искаженной кристаллической структуры после наклепа ($0,3T_{пл}$) протекает процесс возврата, который не сопровождается заметными изменениями микроструктуры упрочненного металла, т. е. изменением размеров и формы его зерен. При возврате можно выделить два этапа. Первый — *отдых* — характеризуется интенсивным перераспределением линейных и точечных дефектов в материале. При этом часть их аннигилирует, а общая плотность дефектов в материале снижается. При отдыхе прочность металла снижается на 10–15% от значения, соответствующего наклепу, а пластичность возрастает. Линии на рентгенограммах металла после отдыха становятся более четкими.

Второй этап возврата — *полигонизация* — наблюдается не у всех металлических материалов и, как правило, только после небольших деформаций. Он сопровождается упорядочиванием дислокаций, распределенных в материале, в сетку по границам субзерен — полигонов (рис. 26), которые при этом освобождаются от дислокаций. Структура металла, сформировавшаяся в ходе полигонизации, характерна для сплавов железа, алюминия, молибдена и практически не наблюдается в сплавах меди. В процессе ее продолжается снижение прочности и твердости наклепанного металла или сплава.

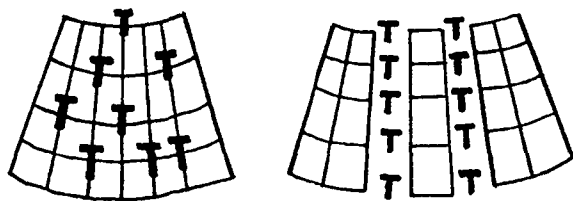


Рис. 26. Образование сетки дислокаций (полигонизация)

Вторая стадия структурных превращений при дальнейшем нагреве упрочненного деформацией материала носит название *рекристаллизации*. Она отличается от возврата зарождением и ростом зерен, в значительной мере свободных от дефектов. При этом новые зерна обычно имеют равноострую форму.

Их зарождение при рекристаллизации происходит на участках наибольшего искажения структуры, а рост приводит к формированию однородной структуры. Данный этап рекристаллизации называется обычно первичной рекристаллизацией, или рекристаллизацией обработки. Для его осуществления требуется соблюдение определенных условий. Прежде всего это определенная степень наклепа, которая называется критической степенью деформации (обычно 2...8 %). Если степень деформации ниже критической, зарождения и роста новых зерен в металле не будет. Второе условие протекания рекристаллизации — достижение температуры порога рекристаллизации $T_{пр}$ (для металлов технической чистоты $T_{пр} \sim 0,4 T_{пл}$, с повышением степени чистоты металла $T_{пр}$ может снизиться до $0,1 T_{пл}$ и, наоборот, для сплавов достигать $0,6 T_{пл}$). Этот параметр снижается с повышением длительности нагрева и степени наклепа металла и повышается со снижением размера исходного зерна перед наклепом.

При первичной рекристаллизации прочность наклепанного металла снижается до исходных значений перед наклепом, что объясняется резким снижением плотности дислокаций (на несколько порядков).

Окончание первичной рекристаллизации соответствует тому моменту, когда весь объем металла заполняется новыми зернами. При этом наклеп полностью снимается, а металл имеет структуру, характерную для отжига. Изменение механических свойств металла при нагреве представлено на рис. 27, на котором также показаны характерные изменения микроструктуры наклепанного металла при нагреве.

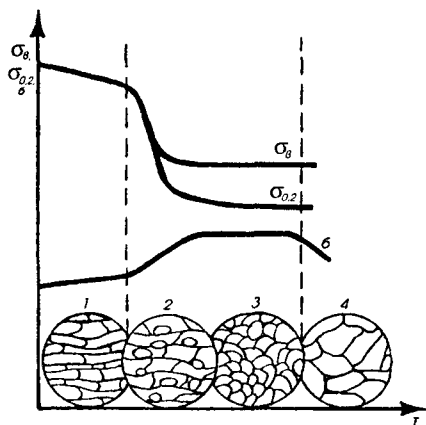


Рис. 27. Зависимость механических свойств и структуры наклепанного металла от температуры нагрева

Если продолжать выдержку материала при температуре порога рекристаллизации или повышать температуру, начинается следующий этап рекристаллизации, характеризующийся преимущественным ростом отдельных зерен за счет соседних и укрупнением зерен. Этот процесс осуществляется в соответствии с термодинамическим принципом снижения поверхностной энергии в системе за счет сокращения общей поверхности раздела между зернами. Процесс роста рекристаллизованных зерен носит название собирательной рекристаллизации. На стадии собирательной рекристаллизации может дополнительно снизиться предел текучести металла, а также пластичность металла из-за разнотекучести его структуры (поскольку скорость роста отдельных новых зерен превышает скорость роста остальных). Быстрый рост новых зерен получил название вторичной рекристаллизации.

Одним из путей повышения конструкционной прочности металлических материалов является уменьшение размера их зерна и получение мелкозернистой структуры. Но в некоторых случаях эксплуатации материала требуется крупнозернистая структура. Сочетание деформационного упрочнения и рекристаллизационного отжига позволяет управлять

размером зерна, а следовательно, и свойствами многих металлических материалов. Весьма важными для характеристики рекристаллизационных процессов являются механизмы роста зерен материала. Наиболее вероятные из этих механизмов — движение границ зерна за счет направленной диффузии и растворение этих границ при аннигиляции дефектов со слиянием зерен.

Характер рекристаллизации в сильной мере зависит от температуры (при более низких зерна растут в основном за счет слияния, при более высоких — за счет движения границ), продолжительности нагрева и степени предварительной деформации (рис. 28). При низких температурах рост зерна начинается после некоторого инкубационного периода (τ_n , τ'_n). Степень предварительной деформации оказывает более сложное влияние на размер зерна (рис. 28, в). При степенях деформации ниже критической (f_{kp} , f'_{kp}) образование новых зерен энергетически невыгодно, так как плотность дефектов в материале низка.

Поэтому первичная рекристаллизация тормозится и идет только при высокой температуре, а при вторичной рекристаллизации зерно практически не растет. Критическая степень деформации (2...8%) характеризуется ростом плотности дефектов, и они располагаются в основном по границам зерен, где с повышением температуры наиболее ин-

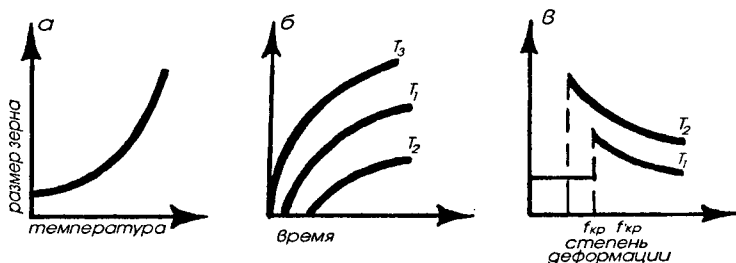


Рис. 28. Зависимость размера рекристаллизационного зерна от температуры (а), продолжительности деформирования (б) и степени деформации (в) ($T_1 < T_2 < T_3$)

тенсивно аннигилируют дефекты, происходит растворение границ и слияние зерен до очень больших размеров. Когда степень деформации выше критической, плотность дефектов повышается настолько, что механизм слияния зерен играет незначительную роль в их росте, который происходит за счет движения границ.

Однако в данном случае окончательный размер зерна ниже, чем при слиянии мелких зерен. Взаимосвязь температуры рекристаллизации, степени деформации и конечного размера зерна может быть наглядно представлена так называемой диаграммой рекристаллизации. На рис. 29 такая диаграмма построена для жаропрочного никелевого сплава при различных температурах и скоростях нагрева. Из этой диаграммы видно, что размер зерна уменьшается по мере увеличения степени деформации и снижения температуры. Сильный рост зерна наблюдается при температурах выше T_{nr} (для данного случая около 950°C) и степенях деформации около 5%. Однако этот процесс имеет место только при быстром нагреве, в случае же медленного нагрева происходит процесс полигонизации на стадии воз-

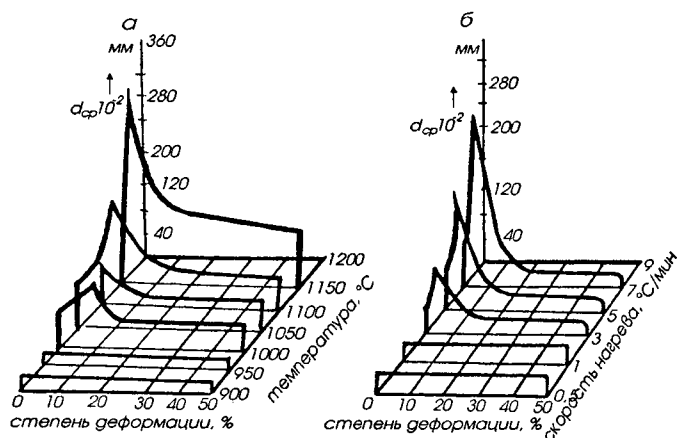


Рис. 29. Диаграмма рекристаллизации жаропрочного никелевого сплава

врата, и последующего роста зерен за счет слияния не наблюдается (рис. 29 б).

Как правило, рекристаллизованные материалы имеют изотропную структуру. Но в некоторых случаях после предварительной деформации с высокой степенью алюминий, железо, медь и другие металлы имеют анизотропную структуру, называемую текстурой рекристаллизации. При низких температурах отжига она подобна текстуре деформации. На практике температуру рекристаллизации получают, например в электротехнических сталях, для придания листам из них требуемых анизотропных магнитных свойств.

Кроме перечисленных выше факторов (степени деформации, температуры, длительности и скорости нагрева), значительно влияют на рекристаллизацию содержание примесей в металле, химический состав сплава и его фазовая однородность. Это положение можно наглядно иллюстрировать примером рекристаллизации двухфазного сплава с различным размером частиц второй фазы (рис. 30).

Мелкие частицы этой фазы ($d < 0,1$ мкм) не влияют на рекристаллизацию при их малом содержании (расстояние между частицами велико) и тормозят ее в случае больших содержаний. Более крупные частицы ($d > 0,1 \dots 0,5$ мкм) также тормозят рекристаллизацию при их большом содержании в сплаве, но ускоряют ее при снижении содержания (увеличении расстояния между частицами). Это объясняется

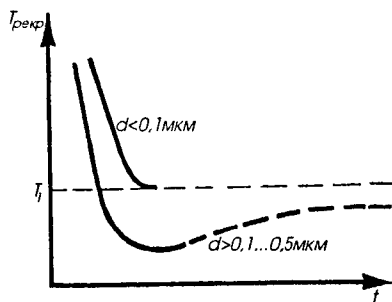


Рис. 30. Зависимость температуры рекристаллизации двухфазного сплава от расстояний l между частицами второй фазы (T_1 — температура рекристаллизации однофазного сплава)

зависимостью движения границ зерен от структуры и объемных соотношений фаз. При плотной упаковке частиц второй фазы движение частиц тормозится, рекристаллизация замедляется. При редком расположении крупных частиц их поверхность служит дополнительным фактором ускорения зародышеобразования, что способствует протеканию рекристаллизации.

В последнее время изучение процессов рекристаллизации приобретает важное значение в связи с все более широким применением высокоэнергетических методов обработки поверхностей металлических материалов, например, лазерного отжига или закалки. Использование этих методов позволяет менять температуру и скорость нагрева в очень широких пределах, что обеспечивает новые возможности в управлении рекристаллизацией и получении материалов с новым сочетанием свойств.

Рекристаллизационные процессы имеют важное практическое значение для процессов механической и термической обработки металлических материалов. В частности, рекристаллизационный отжиг широко применяется для восстановления структуры и свойств наклепанного металла перед последующей обработкой давлением.

В зависимости от соотношения между температурой обработки металла, давлением и температурой порога рекристаллизации различают холодное и горячее деформирование металла. Первый вид деформирования проводят при температурах ниже порога рекристаллизации, он сопровождается деформационным упрочнением (наклепом) металла. Горячее деформирование проводят при температурах выше $T_{пр}$, и деформационное упрочнение при такой обработке снимается полностью или частично. В производственных условиях обычно температуру горячей обработки выбирают значительно выше $T_{пр}$, так как при этом обеспечиваются высокие скорости рекристаллизационных процессов. Значения температур порога рекристаллизации, рек-

Таблица 2

Температура рекристаллизации и горячей обработки металлов давлением (по А. П. Гуляеву)

Металл	Температура, °С		
	рекристаллизации (теоретической при 0,4 Тпл)	рекристалли- зационного отжига	горячей обработки давлением
Железо	450	600...700	1300...800
Сталь	450	600...700	1300(1100)...800
Медь	270	450...500	800...600
Латунь	250	400...500	750...600
Алюминий	50	250...350	460...250
Молибден	900	1400...1600	1400...2000

ристаллизационного отжига и горячего деформирования (обработки давлением) представлены в табл. 2.

Поскольку при горячем деформировании процессы деформационного упрочнения чередуются с идущими с большой скоростью рекристаллизационными процессами, последние называют динамической рекристаллизацией. Она может быть искусственно прервана (например, быстрым охлаждением ниже температур порога рекристаллизации), в результате чего материал и после горячего деформирования может остаться наклепанным.

Некоторые материалы с ультрадисперсной зернистостью (0,5...10 мкм) при горячем деформировании находятся в так называемом сверхпластичном состоянии. Оно реализуется при скоростях деформирования около $10^{-5} \dots 10^{-1}$, относительные удлинения образца в данном состоянии достигают $10^2 \dots 10^{30}\%$, при этом отсутствует деформационное упрочнение материала. Состояние сверхпластичности обусловливается скольжением дислокаций по границам зерен, а также направленным диффузионным переносом атомов под воздействием напряжений и скольжением внутри зерен.

Напряжение течения σ при сверхпластичности сильно зависит от скорости деформирования ε :

$$\sigma = k\varepsilon^m,$$

где k — коэффициент; m — показатель чувствительности сопротивления деформации и скорости деформирования.

Для сверхпластичного состояния металлов $m = 0,5...0,7$, для обычного $m = < 0,3$. В однофазных системах ультрадисперсная структура с очень мелкими зернами при характерных для проявления сверхпластичности температурах (около $0,6...0,85 T_{пл}$) неустойчива и не сохраняется при деформировании. Поэтому сверхпластичные материалы в технике обычно имеют двухфазную структуру (эвтектики, эвтектоиды и т. д.). Оптимальное соотношение объемов фаз, при котором поверхность раздела фаз максимальна и происходит торможение роста зерен, равно $1 : 1$. Тормозящее действие на рост зерен оказывает также введение в основу сплава дисперсных включений. Примерами материалов, используемых для горячего деформирования в условиях сверхпластичности, являются сплавы цинка с алюминием (22% Al), титановые сплавы цинка с алюминием (22% Al), титановые сплавы с α - и β -фазами, латуни с ($\alpha + \beta$)- фазами, сплавы алюминия с включениями (Al_3Zr и др.).

Сверхпластичное состояние проявляется также у сталей при температурах несколько ниже температуры фазового превращения ($680...720^\circ C$) и в момент сдвигового мартенситного превращения. Это используют, например, при ступенчатой закалке изделий, склонных к короблению, их правят под прессом сразу же после закалки.

Из материалов в сверхпластичном состоянии получают изделия сложной формы при помощи объемного прессования или пневматического формирования листов. При этом степень их деформации более 200...300%.

Глава 3. Положения теории сплавов железа с углеродом

3.1. Свойства железа и фаз в сплавах железа с углеродом

Железо (Fe) — элемент VIII группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева, располагающийся в триаде Fe, Co, Ni. Его содержание в земной коре составляет около 4,5%. Это четвертый по распространенности в природе элемент. Температура плавления железа составляет 1539 °C (± 5 °C). Ниже температуры 911 °C оно существует в форме Fe α (ОЦК решетка), выше 911 °C — в форме Fe γ (ГЦК решетка), выше 1392 °C — снова в форме Fe α . Высокотемпературную модификацию Fe α обозначают также Fe σ . Точке 768 °C на кривой кристаллизации соответствует плато, обусловленное изменением магнитных свойств железа (точка Кюри), при более высоких температурах оно немагнитно, при более низких — магнитно. Немагнитное α -железо при температурах в интервале 768...911 °C иногда обозначают Fe β .

Кривая охлаждения железа построена на рис. 1, а. Наличие двух температурных областей существования аллотропической модификации α -железа объясняется особенностью зависимости свободной энергии α - и γ -железа от температуры (рис. 1, б). При температурах 911 °C и 1392 °C значения этой энергии для Fe α и Fe γ равны, а при $t < 911$ °C и $t > 1392$ °C $G_{\text{Fe}\alpha} < G_{\text{Fe}\gamma}$.

Плотность железа 7680 кг/м³, предел прочности при растяжении 200...250 МПа, относительное удлинение 50...60%, твердость 70...80 НВ. Однако следует отметить, что указанные данные относятся к технически чистому железу, со-

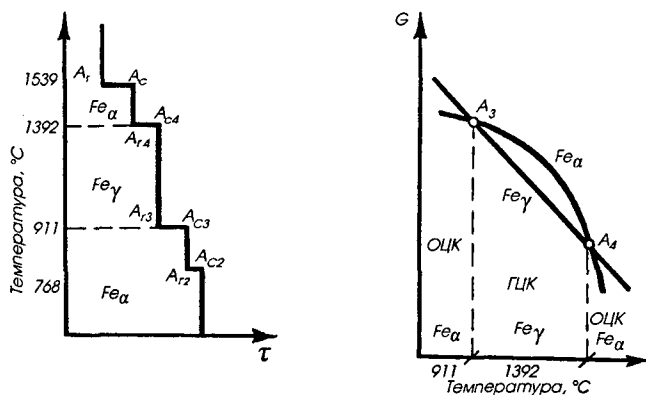


Рис. 1. Кривая охлаждения чистого железа (а) и зависимость его свободной энергии от температуры (б)

державшему около 0,1% примесей. Повышение степени очистки приводит к снижению прочности и твердости железа.

Кристаллические решетки α - и γ -железа имеют периоды 0,286 и 0,364 нм соответственно. Размеры пор в ОЦК решетке α -железа около 0,06 нм, в ГЦК решетке γ -железа около 0,1 нм. Различие в геометрии решеток существенно для понимания различной растворимости углерода, диаметр атома которого равен 0,154 нм, в α - и γ -железе. Растворимость углерода в α -железе очень мала и в основном обусловлена размещением атомов углерода в дефектах решетки, так как диаметр пор по граням ОЦК решеток меньше, чем диаметр атома углерода. В γ -железе углерод растворяется в значительно большем количестве, так как атомы углерода с обобществленными электронами размещаются в порах ГЦК решетки.

В системе железо–углерод существуют следующие фазы: жидкий сплав, твердые растворы (феррит и аустенит), химическое соединение (цементит) и свободный углерод в виде графита. Кроме того, к структурным составляющим относят перлит и ледебурит — механические смеси.

Феррит — твердый раствор внедрения углерода в α -железе. У него ОЦК решетка, и поэтому растворимость углерода в феррите очень мала. Низкотемпературный α -феррит содержит до 0,02% углерода, высокотемпературный α -феррит (или δ -феррит) — до 0,1% углерода. Техническое железо имеет структуру феррита, который вытравливается на шлифах в виде однородных зерен. Феррит высокопластичен ($\delta = 40 \dots 50\%$) и мягок (80...120 НВ), хорошо обрабатывается давлением в холодном состоянии. На диаграмме состояния обозначается буквой Ф или α .

Аустенит — твердый раствор внедрения углерода в γ -железе с содержанием углерода до 2,14%. Микроструктура — однородные зерна, существует при $t > 911$ °С. Высокопластичен, но более тверд, чем феррит (160...200 НВ). Кроме углерода, растворяет другие элементы. На диаграмме состояния обозначается буквой А или γ .

Цементит — химическое соединение Fe_3C , содержит 6,67% углерода. Самая твердая (800 НВ) и хрупкая составляющая сплавов железа с углеродом. Решетка сложная ромбическая, плотноупакованная. Температура плавления равна 1250 °С. До $t = 210$ °С цементит магнитен. При высоких температурах разлагается на графит и аустенит. Образует твердые растворы замещения, в которых углерод замещается неметаллами (кислородом, азотом), а железо — металлами (марганцем, хромом, вольфрамом и т. д.). Сплавы на основе цементита в чистом виде не используют. Чем больше цементита в железоуглеродистом сплаве, тем твердость последнего выше. Обозначают на диаграмме состояния буквой Ц.

Графит — аллотропическая модификация углерода со слоистой гексагональной решеткой и слабой связью между слоями. Графит мягок, прочность его очень низкая. Температура плавления около 3800 °С, плотность 2500 кг/м³. Химически стоек и электропроводен. На диаграмме состояния обозначается буквой Г.

Перлит — механическая смесь феррита и цементита, содержащая 0,83% углерода. Образуется при перекристаллизации (распаде) аустенита при $t = 723\text{ }^{\circ}\text{C}$. Этот распад называется эвтектоидным, а перлит — эвтектоидом. Перлит обладает высокими прочностью ($\sigma_{\text{в}} = 800\text{ МПа}$), твердостью 200 НВ) и повышает механические свойства сплава. Структура перлита — чередующиеся пластинки феррита и цементита. На диаграмме состояния обозначается буквой П.

Ледебурит — механическая смесь аустенита и цементита, образуется при кристаллизации сплава с 4,3% углерода при $t = 1147\text{ }^{\circ}\text{C}$. При температурах ниже $727\text{ }^{\circ}\text{C}$ аустенит в ледебурите превращается в перлит, и после охлаждения ледебурит представляет собой смесь перлита с цементитом. Ледебурит–эвтектика. Он тверд (700 НВ). Имеет сотовое или пластинчатое строение и содержится во всех белых чугунах. На диаграмме состояния обозначается буквой Л.

Для сплавов железа с углеродом строят две диаграммы состояния: неравновесную (метастабильную), которая характеризует превращения в системе железо–цементит, и стабильную, характеризующую превращения в системе железо — графит. Эти диаграммы совмещены на общей диаграмме состояния, приведенной на рис. 2. Она имеет две оси концентраций, соответствующие содержаниям углерода и цементита. Часть диаграммы, имеющая практическое значение, расположена в диапазоне концентраций углерода до 6,67%, что соответствует химическому соединению Fe_3C , или цементиту.

На практике точки перехода при нагреве и охлаждении не всегда совпадают, поэтому для них используют разные символы.

Для охлаждения используют индекс r , для нагрева s . Поэтому на кривых охлаждения и нагрева железа (см. рис. 1, а) по четыре характерные температурные точки: $\text{Ar}(\text{Ac})$ —

плавления, $Ar_4(As_4)$ — перехода $Fe\alpha-Fe\gamma$; $Ar_3(As_3)$ — перехода $Fe\gamma-Fe\alpha$; $Ar_2(As_2)$ — магнитного превращения железа. Точки на линии PSK обозначают Ar_1 , As_1 и Ae_1 (равновесное состояние системы), на линии магнитного превращения $MO- Ar_2$, As_2 и Ae_2 , на кривой $GS- Ar_3$, As_3 и Ae_3 , на кривой $ES- Ar_{ст.}$, $As_{ст.}$ и $Ae_{ст.}$, на линии $NH- Ar_4$, As_4 и Ae_4 . На диаграмме область первичной кристаллизации находится между линиями ликвидус $ABCD$ и солидус $АНJECF$. Линия ABC определяет температуру начала кристаллизации аустенита из жидкости, CD — температуру начала кристаллизации первичного цементита из жидкости. $АН$ — граница области, соответствующей смеси кристаллов феррита и жидкости, ниже нее область феррита, HJB — линия перитектического превращения феррита и жидкого сплава в аустенит. Линия ECF соответствует кристаллизации эвтектики-ледебурита, PSK — эвтектоидному

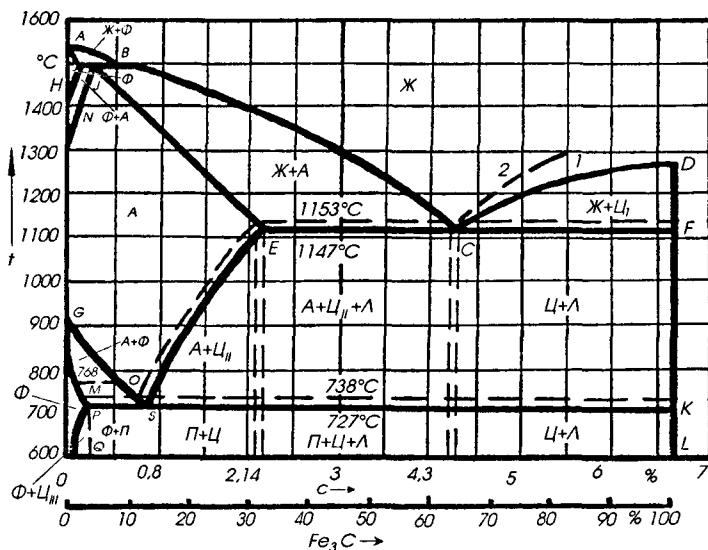


Рис. 2. Диаграмма состояния системы железо-углерод:
1 — метастабильная система; 2 — стабильная система

превращению аустенита в феррит и цементит. Точка А на диаграмме системы железо-цементит соответствует температуре плавления чистого железа, D — температуре плавления цементита, N и G — температурам аллотропических превращений железа.

Точки H и P определяют предельное содержание углерода в высокотемпературном и низкотемпературном ферритах, E — предельное содержание углерода в аустените. Остальные точки характеризуют эвтектические (C, F), эвтектоидные (S, K) и перитектические (J, B), превращения.

Сплавы, содержащие менее 0,02% углерода, называются техническим железом, от 0,02 до 2,14% — сталями, более 2,14% — чугунами. Стали, содержащие 0,02...0,8% углерода, называют доэвтектоидными, 0,8% — эвтектоидными, 0,8–2,14% углерода — заэвтектоидными. Чугуны, содержащие 2,14...4,3% углерода, — доэвтектические, более 4,3% — заэвтектические, 4,3% — эвтектические.

Рассмотрим верхнюю левую часть диаграммы, где происходит перитектическое превращение (рис. 3). Сплав I, содержащий менее 0,1% углерода, такого превращения не испытывает. Между точками 1–2 он кристаллизуется с образованием феррита, между точками 3–4 феррит перекристаллизуется в аустенит. Сплав II между точками 1 и 2

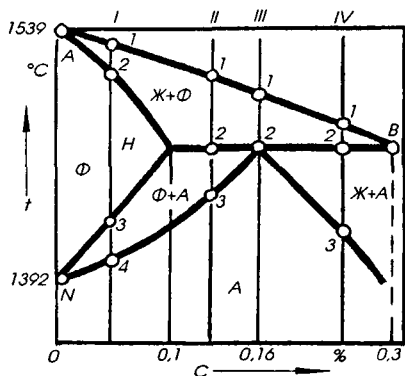


Рис. 3. Область перитектического превращения диаграммы состояния системы железо — углерод

кристаллизуется также в феррит, в точке 2 происходит перитектическое превращение при 1499 °С: $\Phi_n + \text{Жв} \rightarrow \text{А}\gamma + \text{остаток } \Phi_n$.

В интервале точек 2–3 остаток феррита перекристаллизуется в аустенит. Сплав III (0,16% углерода) в интервале 1–2 образует кристаллы феррита. При температуре 1499 °С (точка 2) кристаллы феррита с составом, соответствующим точке Н, изотермически взаимодействуют с жидким сплавом, образуется аустенит $\Phi_n + \text{Жв} \rightarrow \text{А}\gamma$. Сплав IV (0,16...0,51% углерода) в точке 2 содержит избыток жидкой фазы, и перитектический процесс идет по формуле $\Phi_d + \text{Жв} \rightarrow \text{А}\gamma + \text{остаток Жв}$. В интервале между точками 2–3 остаток жидкости затвердевает с образованием аустенита. Таким образом, все сплавы, содержащие до 0,51% углерода, в конечном итоге образуют в верхней части диаграммы аустенит.

Чтобы определить, что происходит при охлаждении аустенита, рассмотрим нижнюю часть диаграммы (рис. 4). Если в сплаве содержание углерода меньше 0,0002% (сплав I), при охлаждении между точками 1 и 2 аустенит перекристаллизуется в феррит, а затем феррит остывает без изме-

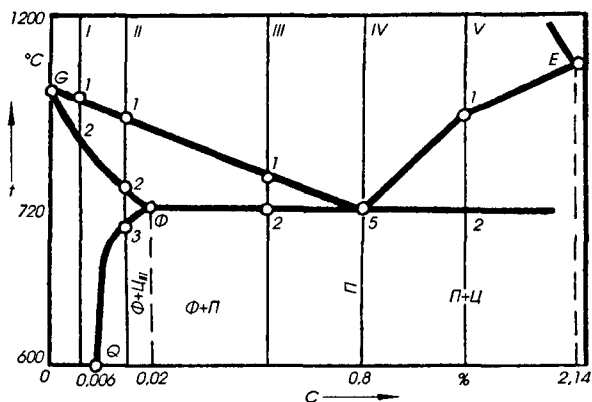


Рис. 4. Область эвтектоидного превращения диаграммы состояния системы железо — углерод

нений. Конечная структура сплава I (феррит) определяет структуру технического железа. При содержании углерода более 0,0002% (сплав II) из феррита ниже точки 3 начинает выделяться цементит, так как содержание углерода в феррите уменьшается при охлаждении, конечная структура двухфазна ($\Phi + \Pi_{III}$), причем цементит располагается в виде прослоек между зернами феррита. Цементит, выделившийся из феррита, называют третичным (Π_{III}), в отличие от первичного (Π_I), выделяющегося из расплава, и вторичного (Π_{II}), выделяющегося из аустенита. Сплав III с содержанием углерода менее 0,8% является доэвтектоидным. В интервале между точками 1–2 из аустенита выделяется феррит, а затем на линии PS в точке 2 остаток аустенита превращается в перлит (смесь кристаллов феррита и цементита).

Чем ближе точка 2 к эвтектоидной точке S, тем больше перлита в конечной структуре. Сплав с содержанием углерода 0,8% называют эвтектоидным (IV), содержащий более 0,8% (V) — заэвтектоидным. В последнем из аустенита (между точками 1 и 2) выделяется вторичный цементит (Π_{II}).

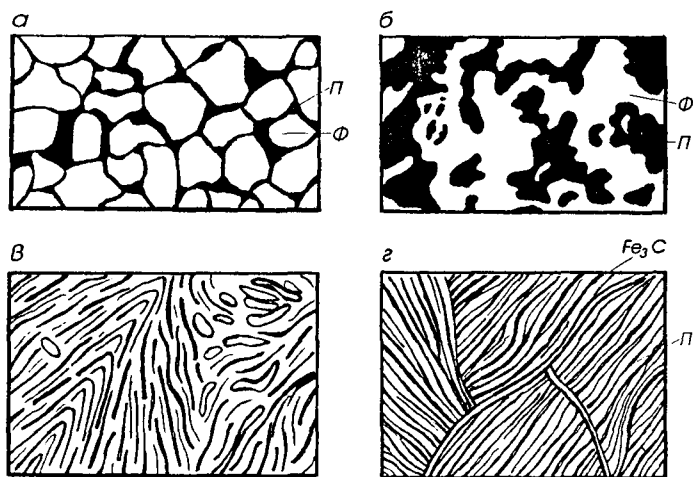


Рис. 5. Микроструктура сталей: а — содержание углерода 0,01%; б — 0,4%; в — 0,8%; г — 1,3%

Этот процесс обусловлен снижением растворимости углерода в аустените с понижением температуры. Вторичный цементит образуется в виде сетки по границам зерен перлита. Микроструктура зерен перлита представляет собой чередующиеся тонкие пластинки феррита и цементита.

Характерные микроструктуры сталей с разным содержанием углерода приведены на рис. 5. Их структурный состав определяется присутствием перлита, феррита и цементита, а фазовый состав — сочетанием феррита с цементитом.

В сплавах, содержащих более 2,14% углерода, при кристаллизации идет эвтектическое превращение. Их называют белыми чугунами. Рассмотрим правую часть диаграммы состояния (рис. 6). Здесь сплав II — эвтектический белый чугун (4,3% углерода) кристаллизуется в точке С при температуре 1147 °С с выделением двух фаз — аустенита (состава, соответствующего точке Е) и цементита. Смесь этих фаз называют ледебуритом. При дальнейшем охлаждении до точки 3 из аустенита выделяется вторичный цементит, а в точке 3 происходит эвтектоидное превращение с образованием перлита из оставшегося аустенита, и леде-

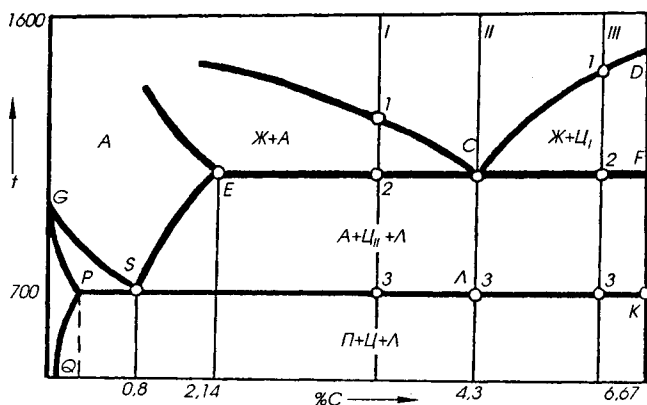
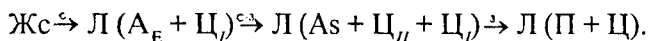


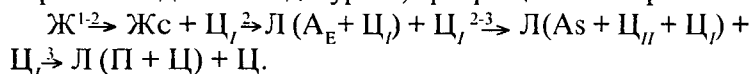
Рис. 6. Область эвтектического превращения диаграммы состояния системы железо — углерод

бурит в окончательном виде содержит смесь перлита с цементитом. Для сплава II весь цикл превращений имеет следующий вид:

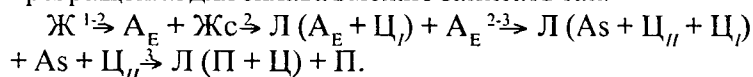


Сплав III — заэвтектический белый чугун (содержание углерода более 4,3%). В интервале температур между точками 1–2 из него выделяется первичный цементит (Ц_I). В точке 2 происходит эвтектическое превращение с образованием ледебурита.

При дальнейшем охлаждении из аустенита выпадает часть вторичного цементита, а ниже точки 3 аустенит, который находится в ледебурите, превращается в перлит:



Сплав I — доэвтектический белый чугун (содержит углерода менее 4,3%). Кристаллизация идет в интервале температур между точками 1 и 2 с выделением аустенита из жидкого раствора, в точке 2 остаток жидкости переходит в ледебурит. В интервале температур между точками 2 и 3 из аустенита выделяется часть вторичного цементита. При дальнейшем охлаждении из аустенита выпадает часть вторичного цементита, а ниже точки 3 аустенит, который находится в ледебурите, превращается в перлит. Полный цикл превращения для сплава I можно записать так:



Микроструктуры чугунов, отвечающих трем вышеуказанным характерным составам (I–III), представлены на рис. 7. Их конечный структурный состав определяется присутствием перлита и ледебурита, а фазовый состав включает феррит и цементит.

Как отмечено выше, в зависимости от внешних условий углерод в равновесии с жидкой фазой и твердым раствором может находиться в виде цементита (нестабильное рав-

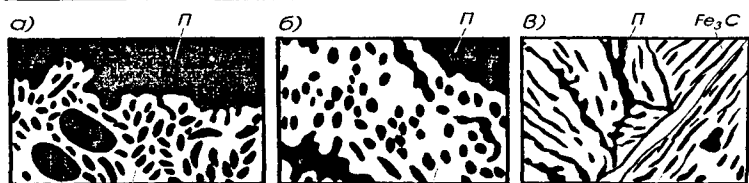


Рис. 7. Микроструктура чугунов: а — доэвтектического; б — эвтектического; в — заэвтектического

новесие) и графита (стабильное равновесие). Этим двум случаям соответствуют фактически две диаграммы: Fe-FeC (цементит) и Fe-C (графит).

Линии диаграммы железо — графит чуть смещены в сторону более высоких температур. Кроме того, из-за меньшей растворимости графита в железе линии CD и SE сдвинуты влево. Диаграмма стабильного равновесия обычно изображается штриховыми линиями. Существование двух видов диаграмм объясняется двумя факторами: первый — большее сходство кристаллического строения аустенита и цементита, чем аустенита и графита (оно облегчает кристаллизацию цементита из расплава и из аустенита), второй — термодинамически большая стабильность графита, чем цементита, так как смеси А + Г и Ф + Г обладают меньшей свободной энергией, чем смеси аустенита и феррита с цементитом (рис. 8). В связи с действием вышеука-

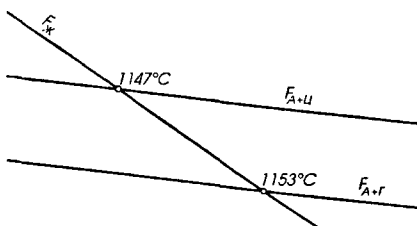


Рис. 8. Изменение свободной энергии жидкого сплава ($F_{ж}$) и смесей аустенит — цементит (F_{A+II}) и аустенит — графит ($F_{A+Г}$) в зависимости от температуры

занных факторов для образования графита сразу из расплава или аустенита необходимо, чтобы кинетические условия кристаллизации соответствовали условиям термодинамического состояния в полосе между линиями свободной энергии смесей $A + C$ и $A + G$.

Графит выделяется в узком интервале температур между линиями диаграмм стабильного и метастабильного состояний. Поскольку этот интервал мал (около 10°C), графит образуется при малых скоростях охлаждения и малых степенях переохлаждения. При переохлаждении же ниже 1147°C сразу выделяется цементит. Процесс образования графита называется графитизацией и идет легче, если в расплаве есть различные включения (SiO_2 , Al_2O_3 и т. д.). Зародыши графита, образуясь из жидкости, растут из одного центра, формируя характерные звездочки с изогнутыми лепестками. Если графит кристаллизуется из аустенита, самостоятельных центров он не образует, а выделяется по имеющимся включениям первичного графита.

Графитизация белого чугуна может быть проведена с помощью термообработки. Так, ковкий чугун получают, проводя отжиг белого чугуна, который включает медленный нагрев (20–25 ч) до $950\ldots 1000^\circ\text{C}$ и длительную выдержку (10...15 ч) при этой температуре. В процессе выдержки происходит первая стадия графитизации, заключающаяся в распаде эвтектического и избыточного вторичного цементита. К концу выдержки эта стадия заканчивается, чугун состоит из аустенита и включений углерода отжига. Затем температуру снижают до $720\ldots 740^\circ\text{C}$ и снова выдерживают чугун в течение 25...30 ч. В это время происходит вторая стадия графитизации, в процессе которой распадается цементит перлита.

3.2. Влияние углерода, постоянных примесей и легирующих элементов на свойства железоуглеродистых сплавов

Структура и свойства сталей в большей степени зависят от содержания в них углерода и так называемых постоянных примесей. Наиболее отчетливо влияние углерода проявляется в изменении механических свойств сталей (рис. 9). Структура стали после медленного охлаждения состоит из двух фаз — *феррита* и *цементита*. Содержание цементита в ней прямо пропорционально содержанию углерода в сплаве. Поскольку феррит пластичен, а цементит тверд и хрупок, прочность (σ_B) и твердость (HB) стали с ростом содержания углерода растут, а ударная вязкость (КСУ), характеристики пластичности (δ , φ), плотность стали, электропроводность, теплопроводность и маг-

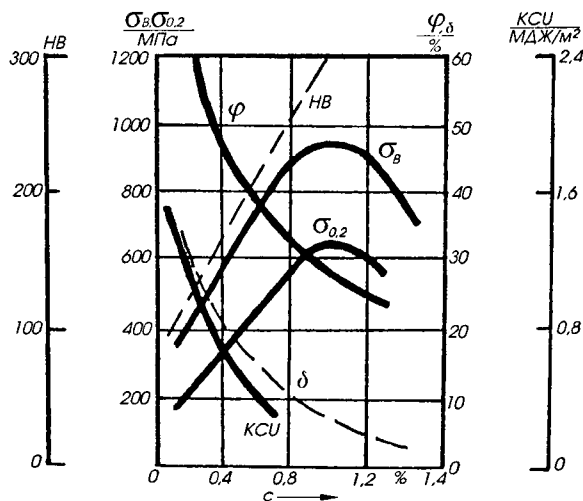


Рис. 9. Зависимость механических свойств стали от содержания в ней углерода

нитная проницаемость снижаются. При этом повышается хладноломкость стали. При содержании углерода выше 1% прочность вновь начинает снижаться, так как выделяющийся на границах зерен вторичный цементит образует сплошную сетку, которая становится очагом хрупкого разрушения из-за концентрации напряжений на границах зерен.

Постоянными примесями сталей являются марганец, кремний, фосфор и сера, а также газы — кислород и водород. Обычно содержание первых в технической стали не выше 0,8% (Mn), 0,5% (Si), 0,05% (P и S). Полезными примесями считают марганец и кремний. Марганец, в частности, вводят в сталь для ее «раскисления», т. е. устранения вредной закиси железа: $Mn + FeO \rightarrow MnO + Fe$. Кроме того, он связывает и вредные соединения серы: $Mn + FeS \rightarrow MnS + Fe$, заметно повышает прочность стали, не снижая ее пластичности, устраняет хрупкость при высоких температурах (красноломкость), обусловленную присутствием в ней FeS. Кремний вводят в сталь также в качестве «раскислителя»: $2 FeO + Si \rightarrow 2 Fe + SiO_2$.

Он повышает предел текучести стали, что снижает ее способность к холодной обработке давлением, поэтому в сталях для штамповки содержание кремния стремятся уменьшить. Фосфор и сера являются вредными примесями. Фосфор уменьшает пластичность и вязкость стали, увеличивает ее хладноломкость, поэтому его содержание стремятся ограничить (0,025...0,045%). Иногда, однако, добавление его полезно, так как при этом улучшается обрабатываемость резанием и коррозионная стойкость стали в присутствии меди. Сера содержится в сталях в виде сульфида FeS, который образует с железом эвтектику с температурой плавления 988 °С. Эвтектика располагается по границам зерен и делает сталь хрупкой при температурах горячей обработки давлением (эвтектика плавится, и связь между зернами ослабевает). При введении марганца сульфид железа превращается в пластичный сульфид марганца с тем-

пературой плавления 1620 °С. Сера снижает ударную вязкость, пластичность, предел выносливости, свариваемость и коррозионную стойкость сталей.

Азот и кислород присутствуют в сталях в виде хрупких оксидов и нитридов (FeO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_4N и др.) или в свободном виде, располагаясь в дефектах (раковинах, трещинах). Эти элементы повышают хладноломкость стали и могут снизить пределы ее выносливости. Повышенное содержание азота вызывает деформационное старение стали, так как азот мешает движению ее дислокации и снижает пластичность.

Водород находится в твердом растворе или в порах и сильно охрупчивает сталь. При повышенном содержании его образуются «*флокены*» — трещины овальной формы, имеющие на изломе вид белых пятен. Их появление — свидетельство внутренних разрывов металла. Для предотвращения флокенов сталь после горячего деформирования медленно охлаждают или длительно выдерживают при 250 °С.

Углерод в структуре машиностроительных чугунов держится в виде графита. Поскольку содержание графита значительно (до нескольких процентов), а его механические свойства хуже, чем свойства окружающей металлической фазы, включения графита образуют как бы сетку пустот и трещин в ней.

Чем больше углерода в виде графита в чугуне и чем менее компактны его включения, тем ниже прочность чугуна, в особенности при растягивающих напряжениях. Однако в некоторых случаях графит выступает как положительно действующий фактор — он способствует повышению обрабатываемости чугунов резанием, придает им антифрикционные свойства при трении и гасит влияние вибраций и ударов.

Наиболее существенно структура и свойства чугуна зависят также от кремния (0,3...5%), который усиливает его графитизацию. В чугунах имеются обычно примеси мар-

ганца (0,5...0,8%), которые повышают их механические свойства и препятствуют их графитизации. Фосфор (обычно не более 0,2...0,3%) находится в чугунах в растворенном состоянии. Он повышает жидкотекучесть и износостойкость, а также хрупкость чугунов, так как при содержании 0,5...0,7% образует хрупкую фосфидную эвтектику ($\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{P} + \text{Fe}_3\text{C}$) с температурой плавления 950 °С, но ухудшает их обрабатываемость. Сера ухудшает свойства чугуна. Ее содержание ограничивается 0,12%, в высокопрочных чугунах — 0,03%.

Элементы, специально вводимые в сплав с целью изменения его строения и свойств, называют *легирующими*, а данный сплав *легированным*.

Наиболее существенное влияние эти элементы оказывают на свойства сталей, воздействуя на полиморфизм железа. Температура полиморфных превращений железа зависит от всех растворенных в нем элементов. В их присутствии расширяется область существования γ -железа (повышаются температуры, соответствующие точке A_4 , и снижаются — соответствующие A_3), либо данная область сужается (снижаются температуры, соответствующие точке A_4 , и повышаются — соответствующие точке A_3 , см. табл. 1, рис. 10). Первая группа элементов (Ni, Mn и др.) при введении вышеопределенного содержания расширяет область γ -состояния от комнатной температуры до температуры плавления. Такие сплавы называются *аустенитными*. Другие элементы (V, Si, Mo и др.) делают феррит устойчивым до температуры плавления. Такие сплавы называют *ферритными*. При нагреве и охлаждении в них не происходит эвтектоидное превращение.

Легирующие элементы могут находиться в сталях в свободном состоянии, в форме химических соединений с железом или между собой, в виде оксидов, сульфидов и других неметаллических примесей, в карбидной фазе, а также в виде твердых растворов в железе. Наиболее часто они растворяются в основных фазах сплавов железа с углеро-

Таблица 1

**Наиболее распространенные легирующие элементы
и их влияние на структуру и свойства стали**

Легирующий элемент	Растворимость и влияние на свойства твердых растворов		Влияние на температуры критических точек диаграммы Fe - C	Влияние на свойства стали
	феррита	аустенита		
Марганец	Ограничена. Повышает твердость, пределы текучести и текучести, сопротивление отрыву. Понижает пластичность при содержании более 3%.	Ограничена (50...60%). Увеличивает степень переохлаждения аустенита. При содержании выше 15 % аустенит сохраняется до 20°C. Способствует росту зр-на при перегреве.	Смещает вверх точку А4, вниз – точки А3 и А1. Смещает точку перлитного эвтектоидного превращения влево. Понижает температуру начала мартенситного превращения.	Увеличивает прокаливаемость, повышает механические свойства, особенно упругие. Увеличивает склонность к хрупкости при отпуске, при содержании более 1,5%.
Никель	Ограничена, но растет с понижением температуры. При 700 °С – 5% при 400 °С – 10%. Повышает твердость, прочность, сопротивление отрыву. Понижает порог хладноломкости.	Не ограничена. Увеличивает устойчивость аустенита и снижает растворимость в нем углерода. Повышает вязкость, снижает твердость и прочность.	Смещает вверх точку А4, вниз – точки А3 и А1, точку перлитного эвтектоидного превращения сдвигает влево. Понижает температуру мартенситного превращения.	Увеличивает прокаливаемость, жаропрочность, жаростойкость, уменьшает хрупкость, измельчает зерно, способствует повышению прочности, пластичности и вязкости.

Продолжение табл. 1

Кобальт	Достигает 75 % при 700 °С. Повышает порог рекристаллизации.	Не ограничена. Уменьшает устойчивость аустенита и увеличивает скорость его превращения.	Смещает вверх точку А4, вниз – точку А3. Повышает температуру мартенситного превращения.	Способствует измельчению структуры перлита. Ускоряет рост и коагуляцию частиц цементита и специальных карбидов.
Хром	Не ограничена. Увеличивает устойчивость феррита и повышает его механические свойства.	Ограничена (10 %) при 1000 °С. Понижает растворимость углерода в аустените. Повышает устойчивость аустенита.	При содержании до 7 % смещает вниз точки А4 и А3, более 7 % – смещает вверх точку А3. Повышает температуру перлитного превращения.	Повышает стойкость к отпуску, прокаливаемость, износо- и коррозионную стойкость (выше 13 %), а также окислительную стойкость. Способствует увеличению хрупкости при отпуске.
Молибден	До 37,6 % при 1450 °С, 9 % при 700 °С, 4 % при 20 °С. Уменьшает растворимость углерода, повышает прочность феррита, его устойчивость, снижает вязкость.	Ограничена (5 %). Повышает устойчивость аустенита.	Смещает вниз точку А4, вверх – точки А3 и А1. Повышает температуру мартенситного превращения.	Сильный карбидообразователь. Снижает критическую скорость закалки, повышая прокаливаемость даже при 0,5...0,8 %. Измельчает зерно, увеличивает вязкость, стойкость к отпуску, снижает ползучесть и хрупкость при отпуске.
Вольфрам	15 % при 1500 °С, 4,5 % при 700 °С. Повышает устойчивость феррита, твердость, пределы прочности и текучести, снижает ударную вязкость, снижает пластичность.	Ограничена (6 %). В области твердого раствора отсутствуют полиморфные превращения во всем диапазоне температур. Повышает устойчивость аустенита. Снижает способность зерна к росту.	Смещает точку А4 вниз и незначительно вверх точки А3 и А1.	Способствует равномерному распределению карбидов, повышению твердости и прокаливаемости.

Продолжение табл. 1

Ванадий	Непрерывна. Увеличивает устойчивость феррита, повышает его прочность, снижает вязкость	Ограничена (1,5%). Подавляет превращение аустенита в перлитной области	Смещает вниз точку A ₄ , вверх – A ₃ и A ₁ . Повышает содержание углерода в перлите	Сильный карбидообразователь. Повышает прокаливаемость при закалке от высоких температур и стойкость к отпуску, предел текучести. Способствует измельчению зерна. Улучшает свариваемость стали
Титан	6,3% при 1298 °С, снижается при понижении температуры. Увеличивает устойчивость феррита	Ограничена (1%)	Смещает вниз точку A ₄ , вверх – точки A ₃ и A ₁	Сильный карбидообразователь. Повышает твердость, стойкость к отпуску, способствует измельчению зерна
Алюминий	До 30%. Повышает устойчивость феррита и температуру рекристаллизации	Ограничена (1%). Снижает растворимость углерода в аустените	Смещает вниз точку A ₄ , вверх – точку A ₃ , снижает содержание углерода в эвтектике. Повышает температуру мартенситного превращения	Усиливает склонность к графитообразованию. Измельчает зерно, снижает хрупкость, повышает ударную вязкость при низкой температуре
Кремний	До 15% при 1250 °С, 5% при 20 °С. Повышает твердость и предел пропорциональности, при растворимости от 2% и ниже снижает пластичность, вязкость при 20 °С	Ограничена (2,5%) при 1170 °С. Снижает растворимость углерода в аустените	Смещает вниз точку A ₄ , вверх – точки A ₃ и A ₁ . Сдвигает точку эвтектичного превращения влево	Способствует графитизации. Понижает чувствительность к закалке и повышает стойкость к отпуску, износостойкость, упругость
Бор	До 0,15% при 1381 °С	Не растворяется. Снижает скорость аустенитного превращения		Повышает прокаливаемость тем сильнее, чем меньше углерода в стали при содержании до 0,0012%. При содержании выше 0,07% вызывает краснопломкость

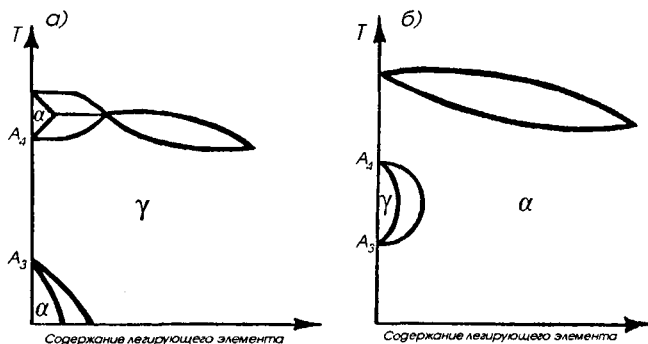


Рис. 10. Зависимость полиморфных превращений железа от содержания в сплаве легирующих элементов:
 а) — *Mn, Ni, Pt*; б) — *Si, Al, P, Be, W, Sn, Mo, Sb, V, Ti*

дом (феррит, аустенит, цементит) или образуют специальные карбиды.

Карбидообразующие элементы (молибден, ванадий, вольфрам, титан) задерживают выделение карбидов при отпуске и увеличивают конструкционную прочность стали.

Влияние легирующих элементов на свойства сталей проявляется прежде всего в изменении свойств феррита, дисперсности карбидной фазы, устойчивости мартенсита при отпуске, прокаливаемости, размера зерна и т. д. (табл. 1). По объему (более 90%) феррит — основная составляющая конструкционных сталей. Легирующие элементы растворяются в нем, замещая атомы железа в решетке и искажая ее, что приводит к возрастанию прочности и твердости феррита. Увеличению последней наиболее сильно способствует введение кремния, марганца и никеля. Большинство легирующих элементов, однако, снижают вязкость феррита и повышают порог его хладноломкости (рис. 11). Исключением является никель, оказывающий наиболее благоприятное влияние на свойства стали.

Влияние легирующих элементов на свойства чугунов проявляется в основном в их графитизации, которая определяет структуру, а следовательно, и свойства. Наиболее час-

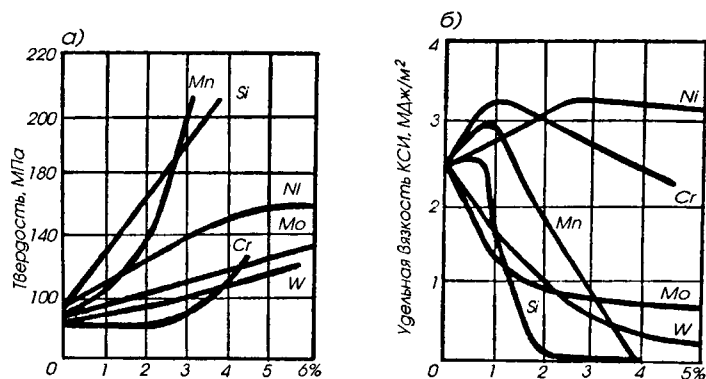


Рис. 11. Зависимость твердости (а) и ударной вязкости (б) феррита от содержания легирующих элементов

то чугуны легируют хромом, никелем, медью, алюминием и титаном для придания специальных свойств (жаростойкость и др.).

3.3. Термическая обработка и превращения при нагреве и охлаждении стали

Можно выделить четыре основных вида термической обработки: **отжиг первого рода** — нагрев, выдержка и охлаждение сплава с целью снятия остаточных напряжений и искажений кристаллической решетки после предшествующей обработки; **отжиг второго рода** — нагрев выше температуры фазового превращения и медленное охлаждение, приводящее сплав в равновесное состояние. Цель такого отжига — получение устойчивого фазового состава сплава; **закалка** — нагрев до температуры более высокой, чем температура фазового превращения, выдержка при этой температуре и быстрое охлаждение, после которого фиксируется состояние сплава, соответствующее более высокой температуре; **отпуск** — нагрев закаленного сплава

до температуры ниже критической температуры фазового превращения и охлаждение. Это приводит к снятию остаточных напряжений после закалки. Если отпуск проводится при комнатной температуре или несколько ее превышающей, он называется *старением*.

Наиболее важное практическое значение имеет термическая обработка стали, которая широко применяется в машиностроении и включает наибольшее разнообразие методов. Такая обработка основана на протекании фазовых превращений в системе железо — углерод, результат которых — образование равновесных и неравновесных фазовых и структурных составляющих стали в зависимости от температурного диапазона обработки и кинетики охлаждения металла. Главной целью термической обработки стали является получение требуемого ее сочетания механических свойств, обеспечивающего высокую конструкционную прочность и другие эксплуатационные характеристики.

Основой для рассмотрения видов термической обработки стали является часть диаграммы железо — углерод, соответствующая содержанию углерода до 2,14% и расположенная ниже линии солидус. Для этой части диаграммы характерны структуры аустенита (твердый раствор углерода в γ -железе), феррита (твердый раствор углерода в α -железе, который из-за малого содержания углерода можно считать почти чистым α -железом), цементита (карбид железа Fe_3C) и перлита (смесь феррита с цементитом). В неравновесных условиях может также образоваться мартенсит (пересыщенный твердый раствор углерода в α -железе).

При термической обработке стали происходят четыре основных превращения: 1) перлита в аустенит выше точки A_1 : $\text{Fe}\alpha + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Fe}\gamma(\text{C})$; 2) аустенита в перлит ниже точки A_1 : $\text{Fe}\gamma(\text{C}) \rightarrow \text{Fe}\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$; 3) аустенита в мартенсит при температурах ниже температуры метастабильного равновесия этих фаз: $\text{Fe}\gamma(\text{C}) \rightarrow \text{Fe}\alpha(\text{C})$; 4) мартенсита в перлит при любых температурах: $\text{Fe}\alpha(\text{C}) \rightarrow \text{Fe}\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$.

Преобразование перлита в аустенит и рост зерна аустенита при нагреве. Полное превращение перлита в аустенит при температуре A_1 происходит только при медленном нагреве. В обычных условиях оно запаздывает и соответствует более высоким температурам. Для определения длительности превращения используют диаграмму изотермического образования аустенита (рис. 12), из которой видно, что чем выше температура, тем быстрее идет превращение. Лучи на диаграмме соответствуют нагреву с различными скоростями — $v_2 > v_1$. Кривые асимптотически приближаются к линии $T = A_1$ при $\tau \rightarrow \infty$. Реальное превращение перлита в аустенит идет в определенном диапазоне температур, причем, чтобы получить однородный аустенит, необходим перегрев.

Начало превращения сопровождается образованием зародышей аустенита. Они возникают в перлите на границе раздела пластинок феррита и цементита, где есть много дефектов (рис. 13). Поскольку большое количество зародышей образуется в каждом перлитном зерне, превращение перлита в аустенит ведет к снижению размера зерна в стали. Размер зерна аустенита по окончании превращения соответствует размеру так называемого начального зерна. Различают два типа сталей: наследственно мелкозернистую и наследственно крупнозернистую. Нагрев сталей

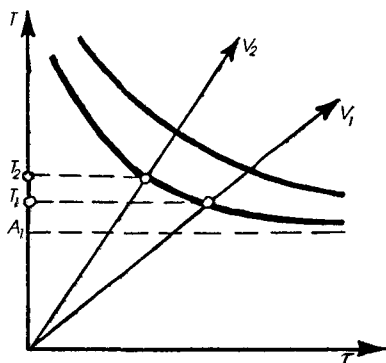


Рис. 12. Диаграмма изотермического образования аустенита из перлита (T_1 и T_2 — температура начала превращения)

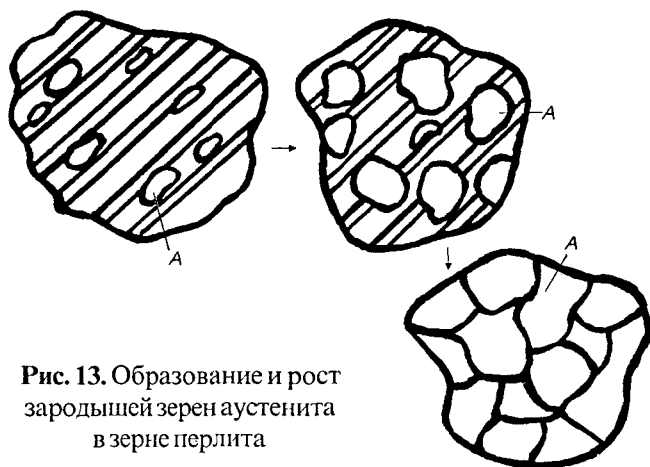


Рис. 13. Образование и рост зародышей зерен аустенита в зерне перлита

первого типа до 950...1000 °С не сопровождается ростом их зерна, который происходит интенсивно при более высоких температурах (рис. 14).

В стали второго типа размер зерна увеличивается сразу же после образования аустенита. Однако, как видно из диаграммы, при некоторых $T > T_k$ размер зерна сталей первого типа становится большим, чем второго. В связи с этим имеется три понятия: начальная зернистость (размер зерна сразу после перехода перлита в аустенит), наследственная зернистость (размер зерна аустенита при нагреве до 950...1000 °С) и действительная зернистость (размер зерна, соответствующий данной температуре).

Размер перлитных зерен в стали при комнатной температуре определяется размером зерна аустенита. Поэтому важно знать наследственную зернистость стали, которая оценивается в момент, когда в наследственно мелкозернистой стали рост зерна еще не наблюдается, а в крупнозернистой имеет место (рис. 14). Размер зерна измеряют с помощью специальных металлографических микроскопов с вакуумной камерой, сравнивая его с эталоном по балльной шкале согласно ГОСТ 5639–82. При этом пользуются

формулой $n = 2^{n+3}$, где $n + 3$ — балл зернистости; n — количество зерен в шлифе площадью 1 мм^2 .

Стали с зернистостью 1–5 баллов считаются крупнозернистыми, 6–15 — мелкозернистыми. В конечном счете на свойства стали влияет размер только действительного зерна.

В зависимости от наследственной зернистости в сталях по-разному протекают процессы горячего деформирования. В частности, наследственно мелкозернистые стали не чувствительны к перегреву (интенсивный рост зерен начинается значительно выше температуры A_3), и интервал их закалочных температур более широк, чем для наследственно крупнозернистых. Кроме того, эти стали можно деформировать при более высоких температурах, не опасаясь роста их зерна.

Наследственно мелкозернистыми являются в основном спокойные стали (раскисленные алюминием, марганцем и кремнием), что объясняется наличием в них частиц нитрида алюминия, тормозящих рекристаллизацию в стали до температур около 1100°C . К ним относятся также стали, легированные карбидообразующими элементами — ванадием и титаном. Кипящие стали имеют наследственно круп-

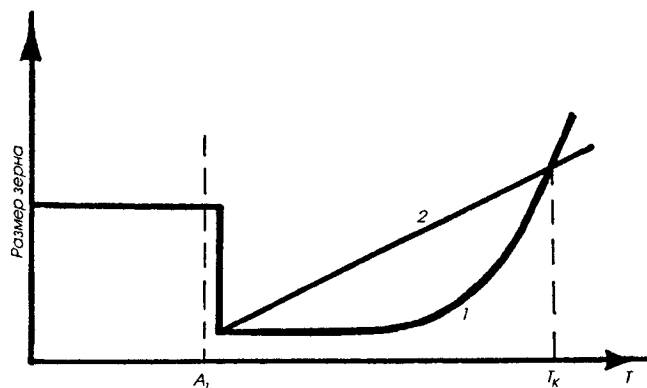


Рис. 14. Рост зерна аустенита при нагреве наследственно мелкозернистых (а) и наследственно крупнозернистых (б) сталей

ное зерно, поскольку они раскисляются только марганцем, что ускоряет рост аустенитного зерна.

Превращения переохлажденного аустенита. Превращение аустенита в перлит происходит при охлаждении ниже температуры A_1 . Чем больше степень переохлаждения, тем быстрее идет превращение. С другой стороны, в процессе превращения происходит диффузия углерода из аустенита в цементит, которая ускоряется с ростом температуры. Кинетика превращения аустенита зависит от этих противоположно действующих факторов, и на температурной зависимости скорости превращения имеется оптимум. При температурах $t = 727^\circ\text{C}$ и $t = 200^\circ\text{C}$ превращения нет, так как в первом случае степень переохлаждения равна нулю, во втором — коэффициент диффузии равен нулю.

Накопление перлита в объеме аустенита в зависимости от времени описывается кинетической кривой, приведенной на рис. 15. Ее крутизна максимальна в середине превращения, при содержании перлита около 50%, когда максимальна и скорость превращения. Построив кинетические кривые для различных температур (рис. 16), можно получить диаграмму изотермического превращения аустенита. Для этого отрезки времени, соответствующие началу (a_1, a_2, a_3) и концу распада аустенита (b_1, b_2, b_3) и

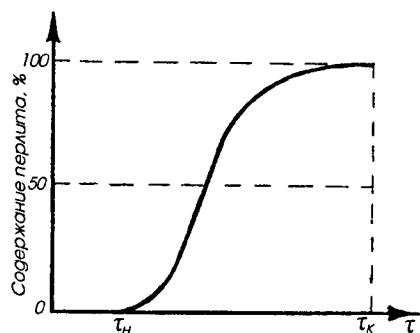


Рис. 15. Кривая превращения перлита в аустенит

какой-либо его степени (c_1, c_2, c_3), для каждой температуры (t_1, t_2, t_3), переносят на график температура — время (рис. 16). Кривая 1 показывает начало распада аустенита, 2 — время полного распада. Область левее кривой 1 соответствует инкубационному периоду, длитель-

ность которого характеризует устойчивость переохлажденного аустенита. При охлаждении его устойчивость сначала падает до минимума (при этом минимально и время до начала превращения — 1...1,5 с), затем снова растет.

При переохлаждении до температуры начала мартенситного превращения (M_n) диффузия подавляется, и переход аустенита в перлит невозможен, а аустенит превращается в мартенсит (перенасыщенный раствор углерода в α -железе) по бездиффузионному механизму. Кривые на диаграмме имеют вид буквы С, поэтому их часто называют С-образными. Они построены для эвтектоидной стали.

В доэвтектоидной и заэвтектоидной сталях образование избыточных фаз (феррита в доэвтектоидной стали и цемента в заэвтектоидной) происходит в верхнем интервале температур. Образование этих фаз на диаграмме превращения отмечается кривой 3. При снижении температуры количество выделяющейся избыточной фазы снижается, и при некоторой температуре (t_2 на рис. 16) распад начинается непосредственно с образования эвтектоида, который в равновесных условиях содержит 0,8% углерода. Это объясняется тем, что при переохлаждении ниже температур, соответствующих линии PSK, эвтектоид имеет состав, соответствующий значениям точек в интервале между продолжениями линий GS и ES. Этот состав (так называемый квазиэвтектоид) не обязательно соответствует равновесному. Чем больше

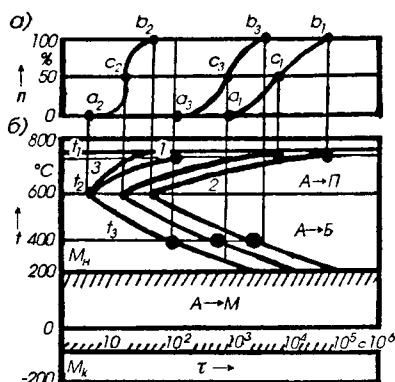


Рис. 16. Диаграмма изотермического превращения аустенита: А — аустенит; П — перлит; Б — бейнит; М — мартенсит

степень переохлаждения, тем шире область существования квазиэвтектоида. Поэтому выделения избыточных фаз при больших степенях переохлаждения не наблюдается, и начало превращения определяется кривой 1 (рис. 16).

Перлитное превращение. Перлитное превращение переохлажденного аустенита имеет кристаллизационный характер, а по механизму является диффузионным. Образование зародышей цементита происходит на границе зерен аустенита, и при этом аустенит, прилегающий к зародышам, обедняется углеродом, что приводит к образованию зародышей феррита. Рост кристаллов феррита и цементита идет совместно, и образуется перлитная колония пластинчатого вида (рис. 17, а). Чем больше переохлаждение, тем тоньше ее пластинки. Эта закономерность отражается графиком (рис. 17, б).

При малых степенях переохлаждения (высоких температурах превращения аустенита в перлит) образуется грубодисперсный пластинчатый перлит. При средних степенях переохлаждения (температура превращения около 600 °С) пластинки тоньше (сорбит), а при высоких степенях пере-

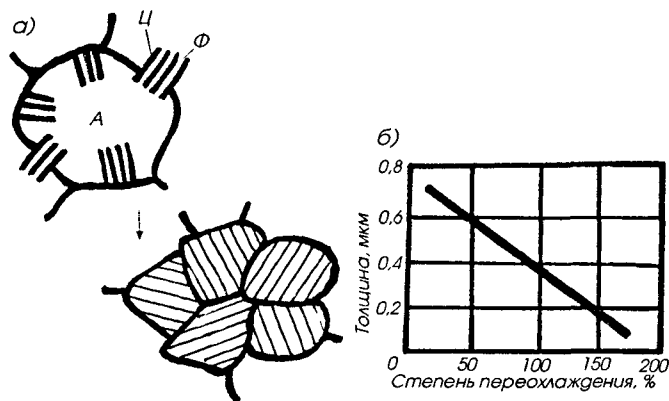


Рис. 17. Схема роста перлитных колоний в зернах аустенита (а) и зависимость толщины пластинки перлита от степени переохлаждения расплава (б)

охлаждения (температура превращения 500°C) — совсем тонкие (троостит), и чтобы их увидеть, необходимо пользоваться электронным микроскопом. Сорбит и троостит — квазиэвтектоиды, т. е. неравновесные структуры ($C \neq 0,8\%$).

Однородный аустенит всегда превращается в пластинчатый перлит, поэтому получению последнего способствует предварительный прогрев аустенита до высоких температур, выше A_3 . Неоднородный аустенит, в котором имеются дополнительные центры кристаллизации, способствующие образованию зернистых выделений, превращается в зернистый перлит. Поскольку однородность аустенита зависит от степени его нагрева выше температуры фазового превращения, вид структуры перлита также определяется температурой нагрева аустенита (температурой аустенизации), а дисперсность этой структуры (рис. 17, б) зависит от температуры, при которой распадается аустенит (степени переохлаждения).

Выше был рассмотрен процесс распада аустенита при постоянной температуре (изотермическое превращение), описываемый С-кривыми.

Однако более важен в практическом отношении процесс аустенитного превращения при непрерывном охлаждении. Для рассмотрения этого процесса наложим кривые охлаждения образцов из эвтектоидной стали на диаграмму изотермического превращения (рис. 18). Это позволяет связать скорость охлаждения с типом конечной структуры и ее дисперсностью.

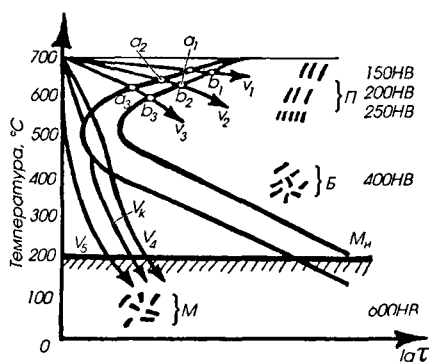


Рис. 18. Наложение кривых охлаждения образцов из эвтектоидной стали на диаграмму изотермического превращения аустенита

Чем меньше скорость охлаждения, тем при более высокой температуре произойдет пересечение ее кривой графиком С-кривых, и тем более крупнозернистой будет структура образовавшегося перлита. Чем выше скорость охлаждения, тем при более низких температурах (большем переохлаждении) начнется распад аустенита и тем мелкодисперснее будет конечная структура. Можно охладить аустенит столь быстро, что он весь переоохладится до температуры начала мартенситного превращения, не успев превратиться в перлит. Скорость такого охлаждения носит название критической скорости заковки.

Следует отметить, что наложение кривых охлаждения на диаграмму изотермического превращения (С-кривые) дает лишь качественное представление о кинетике превращения. При этом количественные оценки, например критической скорости заковки, очень сильно расходятся с опытом. Для более точного описания кинетики превращений аустенита при непрерывном изменении температуры строят термокинетические диаграммы (рис. 19), характеризующие превращения аустенита при различных скоростях охлаждения. Эти диаграммы особенно важны при исследовании превращений в деталях больших размеров, которые сложно нагреть и охладить быстро до заданных температур.

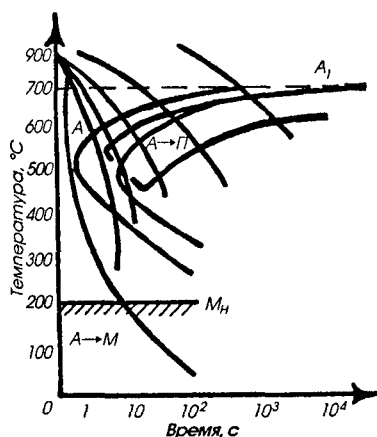


Рис. 19. Термокинетическая диаграмма превращения аустенита

Для построения термокинетической диаграммы: 1) охлаждают образцы-модели с различной скоростью; 2) определяют температуру начала и конца превращений по изменению размеров образца или по данным магнитных из-

мерений; 3) экспериментальные кривые наносят на диаграмму температура — время и соединяют точки начала и конца превращения, получая границы его областей.

Термокинетические диаграммы напоминают по внешнему виду изотермические, но их линии расположены ниже и правее. Для полного описания превращения аустенита в дополнение к диаграммам обоих видов необходимо иметь сведения о составе стали, размере зерна аустенита, соотношении структурных составляющих и т. д.

Основываясь на этих сведениях, можно прогнозировать конечную структуру стали и назначать режимы ее термической обработки.

Мартенситное превращение. Аустенит, переохлажденный до таких температур, когда γ -железо переходит в α -железо, но скорость диффузии очень мала, испытывает превращение без изменения содержания фаз. При этом образуется пересыщенный твердый раствор углерода в α -железе (растворимость углерода в нем обычно не превышает 0,01%, а в мартенсите может достигнуть 2,14%). Углерод в свободном виде не выделяется, а внедряется в ОЦК решетку α -железа, преобразуя ее в тетрагональную, характеризуемую показателем $c/a > 1$. Чем больше содержание углерода, тем выше показатель c/a — степень тетрагональности.

Мартенсит имеет структуру типа широких тонких пластин, которые в шлифе выявляются в виде игл, расположенных параллельно друг другу или под углом, — пластинчатый мартенсит (рис. 20, а). Кроме того, он может иметь структуру в виде тонких реек, собранных в пакеты, — реечный, или массивный, мартенсит (рис. 20, б). Пластинчатый мартенсит характерен для высокоуглеродистых сталей, реечный — для конструкционных углеродистых и легированных.

Механизм мартенситного превращения характеризуется: 1) бездиффузионностью (равное содержание фаз в на-

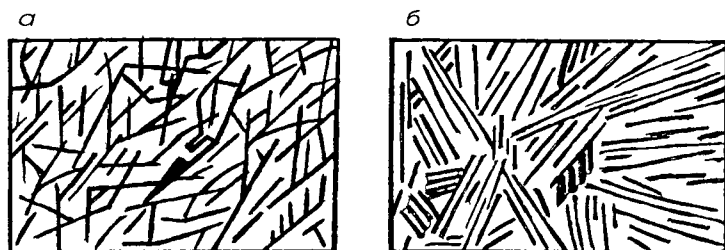


Рис. 20. Микроструктура мартенсита

чале и конце превращения, т. е. идет только перестройка решетки); 2) ориентированностью (пластины либо параллельны, либо расположены под углом 60° или 120° одна к другой); 3) очень высокой скоростью (время появления пластины 10^{-7} с, скорость роста кристаллов около 10^3 м/с). Эти особенности объясняются тем, что превращение имеет как бы сдвиговый характер. Перестройка решетки происходит за счет одновременного смещения атомов на расстояние, меньшее ее параметра.

Превращение начинается при температуре M_n и идет в некотором интервале температур при непрерывном охлаждении.

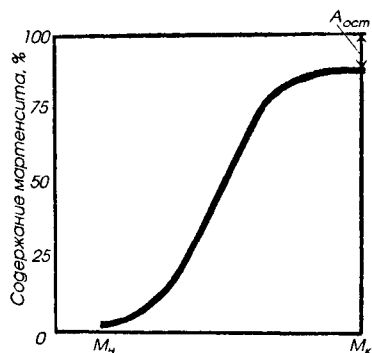


Рис. 21. Кривая мартенситного превращения при непрерывном охлаждении

Если охлаждение прекращается, прекращается и превращение. Этим оно отличается от перлитного, идущего при $T = \text{const}$. Количество образовавшегося мартенсита можно представить так называемой мартенситной кривой (рис. 21). Превращение заканчивается при температуре M_k . При этом в стали остается некоторое количество аустенита ($A_{ост}$), ко-

торое, как и положение точек Мн и Мк, определяется химическим составом аустенита (чем больше в нем углерода и легирующих элементов, тем ниже температуры точек Мн и Мк). Кроме того, мартенситное превращение чувствительно к деформации, которая может способствовать его началу при $T > M_n$.

Главные особенности мартенсита — высокая твердость и прочность. Причина его высокой прочности — большая плотность дефектов, возникающих при внедрении углерода в решетку α -железа.

Мартенсит по сравнению с другими составляющими стали имеет наибольший удельный объем, поэтому при его образовании в образце возникают напряжения.

Бейнитное промежуточное превращение. Температурный интервал бейнитного превращения занимает промежуточное положение между температурами перлитного и мартенситного превращений. Бейнит — структура, состоящая из перенасыщенного твердого раствора углерода в α -железе и частиц цементита. Верхний бейнит образуется в области температур 500...350 °С и имеет «перистый» вид (частицы цементита выделяются не в виде пластинок, как в перлите, а в виде перьев), нижний (от 350 °С до Мн) характеризуется игольчатым строением, подобным мартенситу.

Бейнитное превращение начинается с диффузионного перераспределения углерода в аустените. При этом в обедненных углеродом зернах аустенита начинается мартенситное превращение, так как у них повышается порог начала превращения, а в обогащенных углеродом зонах выделяется цементит, после чего обедненный углеродом аустенит также переходит в мартенсит. Мартенситные кристаллы пересыщены углеродом, и из них может выделяться цементит. В верхнем бейните диффузия идет быстрее, и поэтому цементит в основном выделяется из аустенита, а в нижнем — в основном из мартенсита.

Бейнитное превращение, как и мартенситное, обычно протекает не до конца. Нераспавшийся аустенит присутствует в структуре в виде остаточного аустенита и может в последующем участвовать в мартенситном превращении (например, при охлаждении). Верхний бейнит обладает неблагоприятным сочетанием механических свойств: пониженной прочностью, невысокой пластичностью и вязкостью по сравнению с продуктами перлитного превращения из-за неоднородного распределения грубодисперсных частиц карбидов по границам зерен и присутствия остаточного аустенита. Нижний бейнит более прочен и тверд по сравнению с сорбитом и трооститом при сохранении пластичности (из-за распада аустенита до мартенситной фазы и включений тонкодисперсных частиц карбидов в данной фазе).

Превращения закаленной стали при отпуске и старении. Мартенсит термодинамически менее устойчив, чем перлит при всех температурах, и менее устойчив, чем аустенит, при температурах выше A_1 . Поэтому практический интерес представляет вопрос об устойчивости свойств стали, связанных с образовавшимся в процессе закалки мартенситом.

Процессы, протекающие в закаленной стали при ее нагреве ниже температуры фазового превращения A_1 (отпуск), удобно изучать, измеряя линейные размеры образца при нагреве, поскольку переходы мартенсита и аустенита (часть которого остается в структуре закаленной стали) сопровождаются перестройками кристаллической решетки сплава, а следовательно, изменением объема и длины образца.

Механизм протекающих при отпуске стали превращений диффузионный, он определяется температурой нагрева. Первое превращение, протекающее при 80...200 °С, соответствует выделению из мартенсита тонких пластинок метастабильного ϵ -карбида, близкого по составу к Fe_2C . Снижение содержания углерода в мартенсите приводит к уменьшению степени тетрагональности кристаллической

решетки и объема, занимаемого мартенситом. Полученный мартенсит, имеющий степень тетрагональности, близкую к единице, называется отпущенным — это почти кубический мартенсит, смешанный с необособившимися частицами карбида. Второе превращение ($200...260\text{ }^{\circ}\text{C}$) — распад остаточного аустенита с образованием гетерогенной смеси, состоящей из пересыщенного раствора углерода в α -железе и карбида (то есть также отпущенного мартенсита). Нераспавшийся при первом превращении мартенсит также переходит в отпущенный мартенсит. К концу второго превращения в α -твердом растворе остается $0,15...0,20\%$ углерода. При третьем превращении ($260...380\text{ }^{\circ}\text{C}$) из мартенсита выделяется весь избыточный углерод, образуя цементит, а пластинки ϵ -карбида также преобразуются в зерна цементита. Выше $380...400\text{ }^{\circ}\text{C}$ углерод находится в структуре отпущенной стали только в виде цементита. Плотность стали растет, и к концу превращения она имеет свойства, сходные с трооститом (троостит отпуска).

После третьего превращения сталь состоит из феррита и цементита. Дальнейший ее нагрев часто называют четвертым превращением. При нем рост температуры ведет к укрупнению частиц феррита и цементита, их форма приближается к сферической ($360...400\text{ }^{\circ}\text{C}$). После $450...650\text{ }^{\circ}\text{C}$ структуру стали называют сорбитом отпуска. В нем в отличие от сорбита, получаемого при распаде аустенита, зерна цементита равноосные, а не пластинчатые, твердость и прочность сорбита отпуска выше. При повышении температуры до A_1 структура становится еще более грубой (зернистый перлит).

Превращения стали иллюстрируются зависимостями, приведенными на рис. 22. Эти превращения соответствуют медленному нагреву стали в диапазонах $80...200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $200...260\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $260...380\text{ }^{\circ}\text{C}$. Если же скорость нагрева увеличивать, эти диапазоны смещаются в сторону более высоких значений.

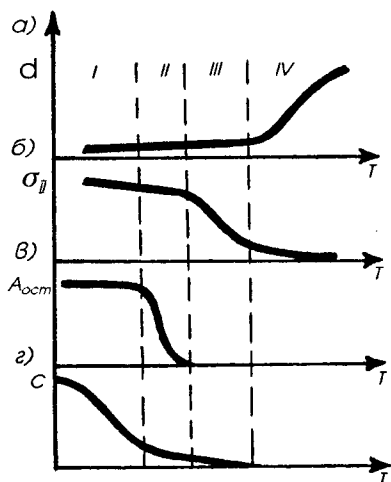


Рис. 22. Изменения свойств закаленной стали при отпуске:

- а* — размер карбидных частиц;
- б* — напряжения II рода;
- в* — содержание остаточного аустенита;
- г* — содержание углерода в мартенсите

Присутствие некоторых легирующих элементов (Mo, Cr, W, V, Co, Si и др.) также способствует замедлению превращений в закаленной стали при нагреве в основном за счет того, что эти элементы затрудняют распад мартенсита из-за увеличения сил межатомной связи в твердом растворе (Co, Si) или снижения диффузии углерода (Mo, Cr, W, V). Кроме того, карбидообразующие элементы замедляют распад остаточного аустенита и коагуляцию карбидов.

Процессы, протекающие в закаленной стали при ее старении, под которым понимают изменение свойств стали во времени без заметных изменений микроструктуры, можно считать разновидностью отпуска, при котором нет полиморфного превращения.

Известны два механизма старения — термический и деформационный. Первый обусловлен изменением растворимости углерода и азота в α -железе в зависимости от температуры и наиболее характерен для низкоуглеродистых сталей, у которых при быстром охлаждении содержание углерода в феррите может превысить равновесную концентрацию. Последующая выдержка стали при комнатной температуре или подогреве до 50...150 °C приводит к вы-

делению из пересыщенного раствора частиц карбидов или нитридов железа. В среднеуглеродистых и высокоуглеродистых сталях термическое старение обычно не происходит, так как углерод из пересыщенного раствора в них выделяется на пластинках или зернах цементита, а не в самостоятельные карбидные включения. Деформационное старение протекает после холодного пластического деформирования, выполняемого при температурах ниже температуры рекристаллизации. Упрочнение при таком старении связано с торможением движения дислокации в стали. Данный вид старения резко снижает способность углеродистой стали к обработке давлением. Склонность к старению сталей может быть снижена введением добавок алюминия, титана и ванадия.

В сталях возможно и одновременное протекание термического и деформационного старения, что отрицательно сказывается на эксплуатационных свойствах ряда сталей.

Влияние термической обработки на механические свойства стали. Главной целью термической обработки стали является изменение ее механических свойств. Отжиг первого и второго рода применяется для получения равновесных состава и структуры стали. В отожженном состоянии сталь имеет наиболее низкую прочность и высокую пластичность. Ее структура — пластичный феррит и частицы цементита. Механические свойства при этом зависят от содержания углерода, с возрастанием которого сталь упрочняется, что объясняется действием карбидных включений, препятствующих движению дислокации. Наилучшее сочетание механических свойств наблюдается у сталей после их закалки и последующего отпуска. При закалке твердость стали возрастает прежде всего за счет образования твердой мартенситной фазы.

Твердость мартенсита увеличивается с возрастанием содержания углерода, что влечет за собой искажение тетрагональной решетки мартенсита. При 0,7% углерода твер-

дость мартенсита максимальна и с дальнейшим ростом содержания углерода почти не растет (рис. 23, кривая 1). Поскольку сталь содержит, кроме мартенсита, остаточный аустенит, зависимость ее твердости от содержания углерода описывается более пологой кривой 2. Если температуру закалки заэвтектоидной стали поднять выше A_3 , твердость ее будет падать с увеличением содержания углерода из-за увеличения содержания остаточного аустенита (кривая 3). Как известно, к важнейшим механическим свойствам стали наряду с твердостью относится пластичность, которая зависит не только от содержания мартенсита в закаленной стали, но и от его дисперсности (размера игл), определяемой размером зерна исходного аустенита. Механические свойства закаленной стали высоки в случае, если зерно аустенита мелкое.

При отпуске закаленной стали ее механические свойства претерпевают изменения, которые очень важны с практической точки зрения, поскольку отпуск является завершающей операцией термической обработки стали. Изменение твердости углеродистых и легированных сталей при отпуске иллюстрируется рис. 24. Твердость мало- и среднеуглеродистых сталей снижается по мере повышения температуры их отпуска. Однако на первом этапе нагрева высокоуглеродистых сталей (до 100 °C) отмечается некото-

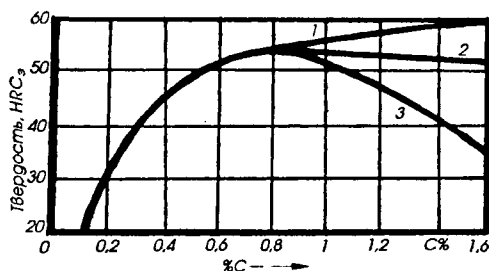


Рис. 23. Изменение твердости стали в зависимости от содержания углерода и температуры закалки

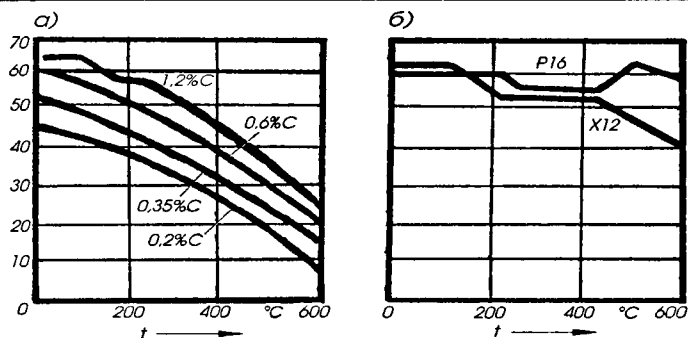


Рис. 24. Изменение твердости при отпуске углеродистых (а) и легированных (б) сталей

рый рост твердости, обусловленный выделением ε -карбидов при превращении мартенсита в отпущенный мартенсит. При дальнейшем нагреве твердость стали падает, так как идет превращение мартенсита в перлитные структуры отпуска. При этом чем более грубодисперсна получаемая структура, тем меньше твердость стали из-за укрупнения карбидных включений и обеднения окружающего их феррита углеродом.

Твердость легированных сталей, не содержащих карбидообразующих легирующих элементов, изменяется с ростом температуры аналогичным образом. Однако в сталях, легированных хромом, вольфрамом, ванадием, молибденом, задерживается выделение карбида железа до температур 400...500 °С, поэтому твердость этих сталей почти не снижается, а при еще более высоких температурах (500...560 °С) наблюдается некоторое ее повышение за счет выделения мелкодисперсных специальных карбидов.

Наряду с твердостью при повышении температуры отпуска углеродистых сталей в целом снижаются и другие показатели их прочности (σ_B , $\sigma_{0.2}$). Тем не менее при температуре около 300 °С наблюдается некоторое возрастание σ_B и особенно $\sigma_{0.2}$, т. е. упругие свойства стали, отпущенной при этой температуре, повышаются (рис. 25). После

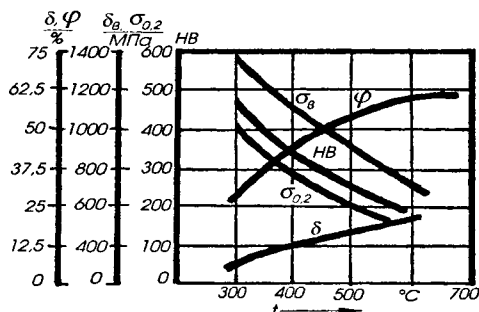


Рис. 25. Изменение механических свойств при отпуске закаленной стали

300 °C идет монотонное понижение прочностных показателей, но возрастают показатели пластичности (δ , φ). Наилучшее сочетание прочности с пластичностью и максимальная ударная вязкость наблюдаются у высокоотпущенной стали. В связи с этим сочетание закалки с высоким отпуском, улучшающее комплекс механических свойств стали, называется улучшением, и такая термическая обработка является основной для конструкционных сталей.

Следует отметить, что при отпуске некоторых легированных конструкционных сталей проявляется снижение ударной вязкости в диапазонах температур 250...350 °C и 500...600 °C (отпускная хрупкость I и II рода). Для предотвращения отпускной хрупкости сталей используют методы быстрого охлаждения или дополнительное легирование, в частности вольфрамом и молибденом.

Термомеханическая и механотермическая обработка стали. Совмещение термической обработки с пластическим деформированием позволяет повысить комплекс механических свойств стали по сравнению с обычной термической обработкой. Такое совмещение реализуется в ряде методов, отличающихся последовательностью и режимами операций обработки.

Термомеханическая обработка стали (ТМО) заключается в наклепе аустенита и последующей его закалке. Структура закаленной стали при этом формируется под влиянием дефектов строения, образовавшихся при наклепе аустенита. Термомеханическая обработка имеет несколько разновидностей, основными из которых являются высокотемпературная (ВТМО) и низкотемпературная (НТМО) термомеханическая обработка.

При ВТМО сталь деформируется в нагретом выше точки Аз состоянии на 20...30%, а затем сразу же проводят закалку и низкотемпературный отпуск. При НТМО деформирование (степень деформации 75...95%) идет в области устойчивости переохлажденного аустенита (400...600 °С) при температуре ниже порога рекристаллизации $T_{пр}$, но выше температуры начала мартенситного превращения M_n . Закалка и низкотемпературный отпуск следуют сразу за деформированием.

В результате ТМО удается повысить предел прочности и пластичность стали по сравнению с таковыми при обычной закалке и отпуске (σ_b при НТМО достигает 3000 МПа при относительном удлинении стали $\delta = 6...8\%$, при ВТМО — до 2400 МПа). Повышение прочности в процессе ТМО по сравнению с обычной термической обработкой объясняется измельчением мартенситной структуры и большей плотностью дислокаций. Более высокая прочность стали после НТМО по сравнению с ВТМО объясняется тем, что при высоких температурах, по-видимому, происходит ее частичная рекристаллизация. Однако ВТМО обладает рядом достоинств в сравнении с НТМО: после нее сильнее повышаются пластичность и ударная вязкость стали, в ее процессе потребляется меньше энергии (степень деформации меньше, и она идет при более высоких температурах, что снижает требуемые усилия).

Если в термомеханической обработке деформирование предшествует фазовому превращению, то в механотерми-

ческой реализуется обратный порядок этих этапов. Среди нескольких разновидностей такой обработки можно отметить термическую обработку на троостит с последующей деформацией на 90...95%, так называемое патентирование, которое позволяет достичь предела прочности тонкой проволоки из высокоуглеродистой стали до 5000 МПа. Кроме того, в практике механотермической обработки используется деформирование образца на 3...5% после мартенситного превращения, что позволяет повысить его предел прочности на 10...20%.

К комбинированным методам упрочнения, основанным на совместной термической и механической обработке, могут быть отнесены также электромеханическая пластическая обработка (ЭМПО) и упрочнение взрывом. Первую применяют для повышения поверхностной прочности изделий из закаленной легированной стали (фрез, матриц, ножей, сверл и др.) и осуществляют, пропуская через контакт обрабатываемого изделия с инструментом постоянный электрический ток при одновременном создании давления на контакте. Выделяющаяся при прохождении тока теплота и механическое воздействие приводят к изменению структуры поверхностного слоя и его упрочнению, степень которого зависит от числа проходов инструмента, контактного давления и силы тока. Толщина упрочненного слоя составляет 0,1...0,15 мм, стойкость обработанных изделий из быстрорежущей стали повышается в 1,5–2 раза.

Упрочнение взрывом применяют для повышения твердости и износостойкости поверхностного слоя стальных изделий (рельсы, звенья цепей, траки и др.), а также прочности сварных соединений. Импульсная нагрузка при взрывном воздействии сочетается с возникновением высоких локальных температур, что приводит в результате к фазовым превращениям и наклепу металла.

3.4. Химико-термическая обработка стали

Механизм модифицирования поверхностных слоев при химико-термической обработке. Образование модифицированного поверхностного слоя деталей протекает в несколько стадий. Первая стадия — адсорбция модифицирующих атомов на обрабатываемой поверхности. Эти атомы должны быть реакционно-способными, и поэтому требуется диссоциация соединений в окружающей обрабатываемое изделие газовой или жидкой среде. В случае ионной имплантации (облучения поверхности потоком ионов) активные ионы модификатора внедряются на некоторую глубину в поверхностный слой изделия.

По мере накопления адсорбированных атомов на обрабатываемой поверхности на ней создается градиент их концентрации, обуславливающий диффузию этих атомов в глубь материала. Кинетика их диффузии определяется тремя главными факторами — температурой, продолжительностью процесса и начальной концентрацией диффундирующих атомов в поверхностном слое. Из графиков, изображенных на рис. 26, видно, что наиболее активным фактором является температурный.

В случае, если диффузия модифицирующего элемента в обрабатываемый материал не ускоряется внешними факторами, изменение фазового состояния и структуры поверхностного слоя изделия может быть предсказано в соответствии с известной двойной диаграммой состояния обрабатываемый материал — модифицирующий элемент. Зная температуру и содержание диффундировавшего элемента на различных глубинах, а также предельные равновесные растворимости этого элемента в обрабатываемом слое, можно прогнозировать образование той или иной фазы в металле при данной температуре. Охлаждение диффузионной зоны мо-

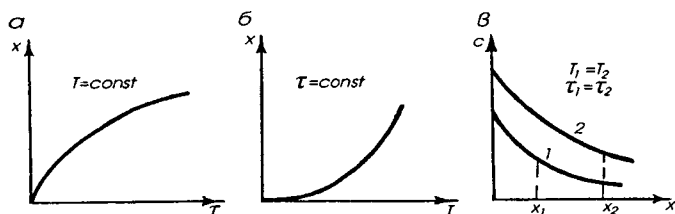


Рис. 26. Кривые диффузии модифицирующего элемента в поверхностный слой изделия: а — изменение толщины x диффузионного слоя во времени; б — то же в зависимости от температуры; в — изменение содержания C диффундировавшего элемента по глубине слоя; 1 — C_0 — C_1 (C_0 — начальное содержание элемента у поверхности)

жет привести к фазовым превращениям, аналогичным тем, которые происходят согласно диаграмме состояния сплава определенного состава при его охлаждении.

Однако возможны случаи, когда процесс диффузионного насыщения протекает под действием интенсифицирующих факторов (например, обработка лазерным или электронным пучком поверхности адсорбированной пленкой модифицирующего элемента или поверхностного слоя, в который внедрены ионы модифицирующего элемента из ионного пучка или плазменного разряда). Лазерный или электронно-лучевой нагрев интенсифицирует диффузию, обеспечивая недостижимые традиционными способами концентрации модифицирующих элементов в поверхностном слое. Еще более сложные явления имеют место в случае, когда облучение обеспечивает проплавление поверхностного слоя на определенную глубину. Скоростная кристаллизация расплавленного слоя, подобная той, которая происходит при лазерной или электронно-лучевой закалке с проплавлением в слое, насыщенном ионами внедренного элемента, приводит к получению качественно нового структурного и фазового состояния поверхностного слоя. Таким путем возможно получение в поверхностном слое сплавов из несовмести-

мых в равновесном состоянии компонентов или достижение таких растворимостей компонентов, которые превышают равновесные. В результате чего реализуются метастабильные фазы повышенной прочности, износостойкости, с уникальными электрофизическими или магнитными свойствами. Однако до настоящего времени в практике химико-термической обработки стали наибольшее распространение получили методы диффузионного насыщения поверхностного слоя в равновесных условиях.

Цементация — насыщение углеродом поверхностных слоев стальных изделий для повышения их твердости, износостойкости и предела прочности. Обычно после цементации изделие подвергают закалке и низкому отпуску, а затем шлифуют для повышения качества поверхности. Цементируют обычно стали с содержанием углерода 0,08...0,23%, поэтому сердцевина стального изделия сохраняет вязкость, а поверхностный слой (около 1% углерода) обладает высокими твердостью и износостойкостью.

Иногда цементируется только часть поверхности изделия, а остальная поверхность защищается электролитическим медным покрытием или специальными защитными обмазками.

Наиболее часто цементации подвергаются детали подвижных сопряжений в машинах, работающие в условиях трения и высоких контактных давлений (шестерни, валы, пальцы, кулачки и т. д.).

Диффузионное насыщение поверхностного слоя стали углеродом при цементации происходит из среды, называемой карбюризатором. Для того, чтобы создать поток диффузии с поверхности в глубь изделия, необходимо обеспечить адсорбцию на поверхности детали атомов углерода из диссоциирующих соединений (обычно оксидов или углеводородов). Температура, при которой проводится цементация, выше температуры $A_{сз}$, т. е. углерод поглощается аустенитом. Предельное содержание углерода в аустените

(2,14%) не достигается даже в непосредственной близости от поверхности (оно составляет обычно до 1,1%) и быстро убывает по толщине поверхностного слоя. После охлаждения детали происходят фазовые превращения в поверхностном слое, а поскольку их результат зависит от содержания углерода, то и структура поверхностного слоя различна на разной глубине. Это явление можно пояснить, совместив участок диаграммы железо — цементит в области содержаний углерода до 1,1% с графиком изменения содержания углерода в диффузионном слое по глубине. У поверхности детали располагается заэвтектоидная зона, состоящая из перлита и цементита, затем эвтектоидная (перлит) и доэвтектоидная (перлит в феррит).

За эффективную толщину диффузионного слоя принимают суммарную толщину заэвтектоидной и половины доэвтектоидной зон. Обычно она составляет 0,5...1,8 м. Легирующие элементы в цементируемых сталях не влияют на эффективную толщину науглероженного слоя, однако если они образуют карбиды, общее содержание углерода вблизи поверхности может повышаться до 1,8...2% за счет выделения карбидных включений.

Структура слоя сразу после цементации обычно получается крупнозернистой, что связано с выдержкой стали при высокой температуре. Термическая обработка изделий после цементации служит для исправления структуры, измельчения зерна и повышения комплекса механических свойств поверхностного слоя. В основном для этой цели применяют закалку от температуры выше A_{c1} для стали в сердцевине изделия. При этом измельчается зерно и поверхностного слоя и сердцевины. Если изделия изготовлены из наследственно мелкозернистых сталей, закалку часто проводят, используя нагрев для цементации с подсуживанием до температуры 840...860 °С.

Особо ответственные изделия подвергают двойной закалке. Первую проводят от 880...900 °С для исправления

структуры сердцевины и устранения цементитной сетки, вторую от 760...780 °С для повышения твердости цементированного слоя и измельчения его зерна.

После закалки в структуре цементированного слоя присутствует мелкоигольчатый мартенсит, остаточный аустенит (до 20%), а иногда и включение избыточных карбидов. Низкий отпуск при 160...180 °С назначают как после одинарной, так и после двойной закалки. При этом мартенсит закалки переходит в отпускаемый мартенсит и снижаются напряжения в детали. Твердость поверхностного слоя достигает 58...62 HRC_э, повышается предел выносливости стали и снижается ее чувствительность к концентраторам напряжений. Высоколегированные стали, подвергнутые цементации и однократной закалке, характеризуются большим содержанием остаточного аустенита (до 50%). Для повышения твердости эти стали обрабатывают холодом или подвергают высокому отпуску, а затем закалке с низким отпуском.

Цементацию в твердом карбюризаторе проводят в специальных ящиках, засыпанных смесью древесного угля (или полукокса и торфяного кокса) с углекислым барием, кальцием или натрием. Изделия в ящике перекладывают слоями карбюризатора (общий объем изделий должен составлять 10...15% от объема карбюризатора). Длительность цементации, обеспечивающая заданную толщину слоя, приведена в табл. 2.

Таблица 2

Продолжительность цементации в твердом карбюризаторе при температуре 910...930 °С

Минимальный размер ящика, мм	Общая продолжительность процесса (ч) при глубине цементации, мм			
	0,5...0,7	0,7...0,9	0,9...1,2	1,2...1,5
100	4...5	5...6	6...7,5	7,5...9
150	4,5...6,5	5,5...6,5	6,5...8,5	Свыше 9 до 11
200	5,5...6,5	6,5...7,5	7,5...9,5	10...12
250	6,5...7,5	7,5...8,5	8,5...10,5	11...14

При цементации в твердом карбюризаторе протекают следующие процессы. При взаимодействии карбюризатора с кислородом воздуха углерод окисляется до оксида углерода, который диссоциирует в присутствии железа с выделением активного атомарного углерода: $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$. Атомарный углерод затем диффундирует в сталь. Углекислые соли, взаимодействуя с углеродом карбюризатора, обогащают среду оксидом углерода ($\text{BaCO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{BaO} + 2\text{CO}$), что способствует ускорению цементации.

Газовая цементация наиболее широко применяется для изделий массового производства. Для ее осуществления используют обычно разбавленный природный газ, контролируемые атмосферы, получаемые в специальных генераторах, а также пары жидких углеводородов. Основной реакцией, обеспечивающей выделение свободного углерода, является диссоциация метана и оксида углерода: $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$ или $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$. В зависимости от состава газовой смеси в печи она может иметь различную науглероживающую способность (способность обеспечивать заданное содержание углерода в поверхностном слое). Достоинством газовой цементации является возможность регулирования этого фактора в заданных пределах. Скорость газовой цементации при температуре 930...950 °C составляет 0,12...0,15 мм/ч при толщине цементированного слоя до 1,7 мм.

Кроме вышеуказанных видов цементации, применяют также цементацию в пасте (обычно в мелкосерийном производстве) и цементацию в жидкой среде (для деталей небольших размеров). Пасты обычно изготавливают из смеси сажи с маслами, кальцинированной содой и декстрином, а жидкие среды — это обычно расплавы кальцинированной соды, поваренной соли и карбида кремния. При цементации в пасте и в жидкой среде достигается ускорение технологического процесса цементации.

Азотирование, нитроцементация и цианирование.

Азотирование — диффузионное насыщение азотом поверхностных слоев металлических изделий в целях повышения их износостойкости, предела выносливости и коррозионной стойкости. Преимуществом азотирования перед цементацией является более высокая твердость обработанного поверхностного слоя, которая сохраняется до значительно более высоких температур (600 °С), чем в случае цементации (230 °С).

Азотированию подвергаются детали из среднеуглеродистых легированных сталей. Перед этим для них назначают улучшение и чистовую обработку, после азотирования изделия шлифуют или полируют. Можно азотировать только часть изделия, изолировав остальную его поверхность защитным покрытием (обычно из олова).

Средой, из которой диффундирует азот в сталь, является, как правило, аммиак, который диссоциирует по схеме: $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{N} + 6\text{H}$. Температура, при которой осуществляется азотирование, составляет 500...600 °С в зависимости от вида изделий и необходимой толщины азотированного слоя. Формирование структуры азотированного слоя протекает под влиянием диффузии атомарного азота в сталь и образования фаз в системе Fe–N.

Для того, чтобы определить какие фазы находятся на той или иной глубине поверхностного слоя, необходимо рассмотреть диаграмму состояния Fe–N и зависимость содержания азота от глубины азотированного слоя. В системе железо–азот образуются следующие фазы: α -фаза — твердый раствор азота в α -железе, γ' -фаза — твердый раствор на основе нитрида железа FeN (5,7...6,1%), ε -фаза — твердый раствор на основе нитрида железа Fe₃N (8...11,2%). Содержание азота выше 11,2% в поверхностном слое обычно не достигается. При температуре выше 590 °С существует γ -фаза — твердый раствор азота в γ -железе, которая при более низких температурах распада-

ется с выделением эвтектоида (2,35% N), состоящего из α - и γ' -фаз.

Если процесс азотирования протекает при температуре до 590 °С, в непосредственной близости к поверхности образуется ε -фаза, под ней γ' -фаза и затем α -фаза. При понижении температуры из ε - и α -фаз выделяется избыточная γ'' -фаза. Поэтому в конечной структуре азотированного слоя порядок следования фаз от поверхности вглубь следующий: $\varepsilon + \gamma'' \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha + \gamma'' \rightarrow \alpha \rightarrow$ исходная структура.

При азотировании углеродистых сталей с увеличением содержания углерода возможно образование карбонитридных фаз. В диффузионной зоне комплексно легированных сталей, содержащих нитридообразующие элементы (хром, молибден, алюминий, титан), формируются двухфазные слои с дисперсными нитридами легирующих элементов. Эти включения блокируют движение дислокаций и повышают твердость азотированного слоя. Комплексное легирование хромом, алюминием и молибденом позволяет повысить твердость азотированного слоя до 1200 HV, а в отсутствие алюминия — до 950 HV. Однако введение легирующих элементов приводит к уменьшению глубины проникновения азота и толщины упрочненного слоя. Поэтому, для того, чтобы довести толщину слоя до 0,2...0,5 мм, выдержка изделий должна составлять до 60 ч (табл. 3).

В целом азотирование используют реже, чем цементацию, хотя износостойкость, твердость и стойкость к отпус-

Таблица 3

Средняя скорость азотирования быстрорежущих сталей

Глубина азотирования, мм	Скорость азотирования (мм/ч) при температуре, °С		
	500	550	600
До 0,2	0,02	0,04	-
0,2...0,4	0,015	0,03	0,06
0,4...0,6	0,01	0,02	0,03
0,6...0,8	-	0,015	0,02

ку сталей при этой операции выше. Это обусловлено малой толщиной упрочненного слоя и большой длительностью процесса. Для ускорения процесса в последнее время осуществляют ступенчатую выдержку изделий при двух значениях температуры в средах, содержащих аммиак и углеродороды, а также чередование азотирующей среды с инертной при различных температурах выдержки. Используют также ионную имплантацию азота.

Существует ряд методов одновременного насыщения поверхностных слоев стальных изделий азотом и углеродом из сред, в которых происходит образование этих элементов в атомарном виде. К таким методам относят нитроцементацию, карбонитрацию и цианирование.

Нитроцементация — процесс диффузионного насыщения стали углеродом и азотом из газовой фазы (обычно газовой среды, применяемой при цементации, с незначительным добавлением аммиака). Температура нитроцементации примерно на 100 °С ниже, чем обычной цементации (840...860 °С), продолжительность процесса значительно меньше (4...10 ч), так как диффузия углерода существенно ускоряется в присутствии азота. Толщина нитроцементированного слоя составляет, как правило, 0,2...0,8 мм. После нитроцементации осуществляют закалку (после подстуживания до 800...825 °С) и низкий отпуск (160...180 °С). Конечная структура нитроцементированного слоя состоит из мелкокристаллического мартенсита, остаточного аустенита и небольшого количества дисперсных включений карбонитридов. Твердость слоя достигает 58...64 HRC₂ (570...690 HV) при содержании азота до 0,4% и углерода до 1,65%.

Нитроцементацию используют для тех же целей, что и обычную, при обработке стальных деталей сложной конфигурации, которые подвержены при обычной цементации короблению.

Цианирование заключается в диффузионном насыщении стали азотом и углеродом из расплавов солей, содер-

жащих цианиты. После такого насыщения диффузионный слой характеризуется большими износостойкостью, пределом выносливости и коррозионной стойкостью. Производительность цианирования и качество получаемых поверхностей выше, чем при цементации.

Низкотемпературное цианирование, проводимое при 570 °С, часто выделяют в особый вид химико-термической обработки, называемый карбонитрацией. При карбонитрации (тенифер-процесс) происходит диффузионное насыщение стали азотом и углеродом из расплавов карбонатов и цианатов (например, смеси KCNO , NaCN и Na_2CO_3 или NH_2CO и Na_2CO_3). При продувке расплавов этих солей воздухом образуются свободные азот и углерод, которые диффундируют в сталь, формируя износостойкий карбонитридный слой ($\text{Fe}_3(\text{C}, \text{N})$) толщиной 7...15 мкм. Под этим слоем располагается азотированный слой, состоящий из твердого раствора азота в α -железе и γ -фазы, толщиной до 0,5 мм. Твердость углеродистых сталей, подвергнутых карбонитрации, достигает 400 НВ, легированных — 1100 НВ. Длительность процесса составляет, как правило, 0,5...3 ч. Карбонитрацию используют для обработки изделий как из конструкционных сталей (коленчатые валы, шестерни и др.), так и инструментальных (режущий инструмент, штампы, пресс-формы).

Среднетемпературное цианирование проводят при температуре 820...860 °С в расплаве, содержащем соли NaCN , NaCl и Na_2CO_3 , в течение 0,5...1,5 ч. Толщина диффузионного слоя достигает 0,15...0,35 мм, содержание азота и углерода составляет соответственно до 1,2 и 0,8%. Реакции, которые протекают при среднетемпературном цианировании в расплаве с участием кислорода воздуха, также сопровождаются выделением свободных углерода и азота. Закалку изделий после среднетемпературного цианирования можно выполнять непосредственно из цианистой ванны, за ней следует низкий отпуск. Среднетемпературному

цианированию подвергают, как правило, мелкие детали из быстрорежущих и высокохромистых сталей.

Высокотемпературное цианирование выполняют для получения диффузионных слоев толщиной до 2 мм. Температура процесса при этом составляет 930...950 °С, что способствует ускорению диффузии азота и углерода в сталь (рис. 27). Расплав готовят на основе смеси солей NaCN , BaCl_2 и NaCl , а продолжительность выдержки изделий составляет 1,5...6 ч. Их поверхностный слой при высокотемпературном цианировании (в отличие от низкотемпературного) насыщается в большей мере углеродом (до 1,2%), чем азотом (до 0,3%), а его структура близка к структуре цементитованного слоя.

При проведении цианирования любого вида (особенно средне- и высокотемпературного) из-за большой ядовитости цианистых солей требуется выполнение специальных мер, обеспечивающих безопасность труда.

Борирование, силицирование и диффузионная металлизация. Сочетание ценных эксплуатационных свойств изделий можно обеспечить при диффузионном насыщении их поверхностных слоев такими элементами, как бор, кремний и некоторые металлы (Al, Ti, Cr, Zn и др.).

Борирование применяют для повышения износостойкости, коррозионной стойкости, теплостойкости и окалинос-

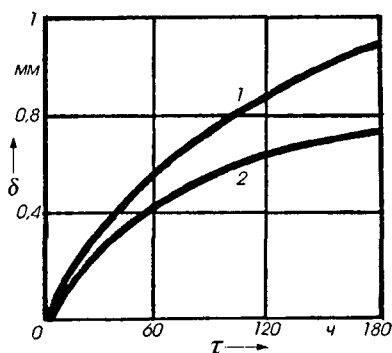


Рис. 27. Зависимость толщины цианированного слоя δ от продолжительности процесса при температурах 940 °C (1) и 860 °C (2)

тойкости стальных изделий. Обработке борированием подвергают детали как из углеродистых, так и легированных сталей (штампы, пресс-формы, детали высоконагруженных узлов трения), работающие в условиях абразивного изнашивания и высоких температур. Насыщающей средой, из которой бор диффундирует в сталь, служат расплавы буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) и хлористых солей (NaCl , BaCl_2), газы (B_2H_6 , BCl_3), а также специальные порошки и обмазочные пасты из борсодержащих соединений. Борированный слой достигает толщины 0,4 мм и состоит из боридов FB и Fe_2B . Его твердость — 2000 HV.

Наиболее распространено борирование при электролизе расплава буры, которое выполняют при 930...950 °С в течение 2...6 ч. В газовой фазе его осуществляют при более низких температурах (750...850 °С) в течение 3...6 ч, в порошковых смесях и пастах — при более высокой температуре (до 1100 °С), но длительность процесса может быть сокращена, а в случае применения обмазочных паст борирование можно проводить с нагревом изделий ТВЧ или газовым пламенем. После борирования требуется, как правило, их окончательная механическая обработка (шлифование или полирование).

Силицирование (диффузионное насыщение кремнием) обеспечивает наряду с повышенной износостойкостью и высокую коррозионную стойкость стальных изделий в кислотах и морской воде. Поскольку силицированный слой имеет поры, а его толщина достигает 1 мм, для повышения износостойкости его часто пропитывают маслом. Силицирование проводят в порошковых смесях (ферросилиций) или в газовой фазе (хлор в присутствии карбида кремния) при температуре 950...1100 °С 2...12 ч. Структура силицированного слоя — твердый раствор кремния в α -железе, ниже — перлит.

Диффузионная металлизация включает группу методов, при осуществлении которых поверхностный слой детали на-

сыщается одним или несколькими металлами. Такое насыщение проводится из расплава основного диффундирующего металла или его солей, из газовой фазы, а также путем металлизации в вакууме. Наибольшее распространение получили методы алитирования и хромирования, а в последнее время — комплексные методы насыщения титаном, ванадием, медью, вольфрамом, цирконием и другими металлами в сочетании с алюминием, хромом или неметаллами.

Алитирование (диффузионное насыщение алюминием) применяют для повышения жаростойкости и коррозионной стойкости деталей топливно-энергетического оборудования из углеродистых сталей. Процесс осуществляется в основном в порошковых смесях (порошок металлического алюминия с его оксидом и хлористым аммонием), расплаве алюминия или при отжиге стального изделия с алюминиевым покрытием. Температура процесса — от 720 °С (в расплаве) до 1050 °С (в порошковой смеси), длительность — от 15 минут до 12 ч в зависимости от требуемой толщины алитированного слоя (1 мм при содержании алюминия до 30%). Структура слоя — твердый раствор алюминия в α -железе.

Диффузионное хромирование обеспечивает повышение коррозионной стойкости, окалинстойкости изделий, а при содержании углерода в стали 0,3...0,4% — их твердости и износостойкости. Хромирование используют для изделий из стали любых марок. Процесс осуществляется в основном из порошковой фазы (смесь феррохрома, оксида алюминия и хлористого алюминия) при температуре 950...1100 °С и продолжительности выдержки 6...12 ч. Структура диффузионного слоя — тонкий слой карбидов хрома (0,025...0,03 мм) и переходный слой, обогащенный углеродом. Твердость поверхностного слоя изделий достигает 1200...1300 НВ при толщине до 0,3 мм. Хромирование назначают при обработке деталей пароводяной арматуры,

работающих в условиях интенсивного изнашивания в агрессивных средах, а также инструмента.

Как уже отмечалось, некоторые металлы и неметаллы вводят в поверхностный слой стальных изделий комплексно. К таким методам их диффузионного насыщения относятся хромотитанирование (применяется для упрочнения твердосплавного инструмента), хромосилицирование (для деталей подвижных сопряжений машин), хромоалитирование (для пресс-форм), борохромирование и боросульфидирование (для штампов), карбованадийтитанирование (для упрочнения инструмента на глубину до 3 мм), цирконотитанирование и цирконосилицирование (для инструмента и деталей химического оборудования). Указанные методы обработки позволяют достигать более эффективного повышения свойств поверхностного слоя деталей в сравнении с насыщением только одним элементом. Однако технология комплексного диффузионного насыщения вследствие сложности применяется пока в машиностроении ограниченно.

Высокоэнергетические методы химического модифицирования поверхностных слоев стальных изделий. При соударении частиц высоких энергий с поверхностью твердого тела создаются условия для образования химических соединений и проникания частиц в поверхностный слой без объемного нагрева тела. На этом явлении базируются вакуумные ионно-плазменные методы модифицирования поверхностных слоев изделий. Энергию частиц можно варьировать в широких пределах, а добавочная теплота может выделяться за счет протекания экзотермических реакций при образовании химических соединений.

Поскольку указанные выше методы весьма разнообразны, рассмотрим лишь те из них, которые можно считать достаточно близкими к процессам химико-термической обработки, то есть модифицирования химического состава поверхностного слоя изделий. За пределами рассмотрения останутся методы, связанные с нанесением покрытий, обра-

зующих на поверхности стальных изделий фазы, не содержащие железа и углерода.

Наиболее перспективными методами модифицирования поверхностных слоев машиностроительных деталей являются ионно-диффузионное модифицирование в тлеющем разряде, ионная имплантация (ионное легирование), комбинации ионно-плазменных методов с лазерной или электронно-лучевой обработкой.

Пример ионно-диффузионного модифицирования — ионное азотирование. Оно реализуется в тлеющем разряде постоянного напряжения в среде азота или аммиака. Ионы азота, ударяясь об обрабатываемую стальную деталь, являющуюся катодом, осаждаются на ней, а затем диффундируют вглубь, так как поверхность катода разогревается при бомбардировке ионами с энергией в несколько сот электрон-вольт до 500...600 °С. При соударении ионов с поверхностью детали происходит ее очистка от адсорбированных и оксидных пленок, препятствующих проведению обычного азотирования некоторых сталей, например коррозионно-стойких (нержавеющих). Длительность ионного азотирования сокращается по сравнению с обычным, температура процесса снижается, а механические свойства поверхностного слоя повышаются.

Кроме азотирования ионно-диффузионными методами, могут быть осуществлены цементация, силицирование, борирование и комплексное насыщение (карбонитрирование и т. д.) поверхностных слоев стальных изделий модифицирующими элементами.

Ионная имплантация основана на том, что при повышении энергии бомбардирующих ионов последние проникают внутрь кристаллической решетки металла, легируя поверхностный слой и упрочняя его за счет искажения решетки. Энергия ионов при имплантации составляет 10...200 кэВ, а плотность ионных пучков — $10^{15} \dots 10^{18}$ частиц на 1 см^2 . С помощью ионной имплантации можно осуществить азо-

тирование, борирование, оксидирование поверхностного слоя изделий и легирование его различными металлами. При ионной имплантации износо- и коррозионная стойкость поверхностных слоев стальных деталей повышаются без изменения размеров последних (табл. 4). При реализации данного метода можно получить в поверхностном слое такие фазы, которые невозможны в равновесном состоянии, например из-за ограниченной взаимной растворимости компонентов. Основными недостатками метода являются относительно высокая стоимость оборудования, невозможность обработки изделий сложной формы, а также малая толщина имплантированного слоя.

К перспективным методам поверхностного модифицирования конструкционных материалов относят лазерное поверхностное и электронно-лучевое легирование.

Лазерное поверхностное легирование характеризуется, как и лазерная закалка, интенсивным кратковременным тепловым воздействием на поверхностный слой изделия, которое зависит от плотности энергии лазерного излучения, подводимой к поверхности, и длительности облучения. При лазерном легировании тепловое воздействие сочетается с подведением к поверхности изделия легирующих элемен-

Таблица 4

Примеры применения ионной имплантации в технике

Обрабатываемые изделия	Материал	Режим обработки (ионов/см ²)	Результат
Резаки бумаги	Сталь (1% С, 1,6% Cr)	$8 \cdot 10^{17}$	Увеличение срока службы резаков в 2 раза
Метчики для пластиков	Быстрорежущая сталь	$8 \cdot 10^{17}$	Увеличение срока службы метчиков в 5 раз
Вкладыши штампов	Сталь (4% Ni, 1% Cr)	$4 \cdot 10^{17}$	Снижение налипания штампуемого материала на вкладыш
Волочильные матрицы для медных прутков	Твердый сплав ВК-6	$5 \cdot 10^{17}$	Повышение пропускной способности и долговечности матриц в 5 раз

тов. Для этого на обрабатываемую лазером поверхность предварительно наносят тонкое покрытие из легирующего элемента (например, методом плазменного напыления в поверхностный слой перед лазерной обработкой). Возможна и одновременная подача легирующего элемента в зону обработки в момент лазерного облучения. Лазерная обработка вызывает проплавление поверхностного слоя и смешивание легирующего элемента с материалом подстилающего слоя. Последующая скоростная кристаллизация в металле завершается образованием метастабильных фаз, состав которых может резко отличаться от равновесного.

Лазерное легирование углеродистых сталей позволяет получать поверхностные слои изделий с требуемыми структурой и комплексом свойств. Хорошие результаты достигнуты при обработке сканирующим лазерным лучом стальных изделий, покрытых порошками хрома и никеля; при этом существенно повышаются износостойкость и коррозионная стойкость изделий.

Электронно-лучевое поверхностное легирование сталей осуществляется в вакууме при облучении изделия потоком электронов. Оно дает результаты, сходные с результатами лазерного легирования. Возможно как предварительное, так и одновременное подведение легирующих элементов в зону обработки.

Применение электронно-лучевого и лазерного легирования, а также ионно-плазменных методов упрочнения сталей ограничено из-за сложности технического оборудования и высокой стоимости ведения процессов. Однако потенциальные возможности высокоэнергетических методов модифицирования поверхностных слоев металлических изделий таковы, что масштабы их применения будут непрерывно возрастать, особенно в авиации, космонавтике и атомной энергетике.

Глава 4. Металлы и сплавы

4.1. Чугуны

Чугунами называют сплавы железа с углеродом, в которых содержание углерода превышает 2,14%. В их состав, кроме углерода, обычно входят примеси кремния, марганца, фосфора, серы. Свойства чугуна в значительной степени определяются содержанием этих примесей. Большую часть выплавленного чугуна используют для переработки (передела) в сталь — перекладный чугун.

Для изготовления фасонного литья применяют литейный чугун, доля которого в общем объеме выпуска составляет до 15%.

Механические свойства и области применения чугуна определяются его структурой, в которой важнейшую роль играет углеродная составляющая сплава. По виду последней различают белые, серые, высокопрочные и ковкие чугуны.

Для обеспечения заданных механических и технологических характеристик чугуна легируют различными элементами. В настоящее время известно большое число марок легированных чугунов с повышенными износостойкостью, жаростойкостью, коррозионной стойкостью, низким коэффициентом трения.

С целью управления механическими характеристиками чугунов применяют различные виды термической обработки, в ходе которой происходит трансформация их углеродной составляющей, сопровождающейся изменением формы частиц графита.

Углерод в составе чугуна может быть в виде карбида Fe_3C , графита и их смеси.

Белые чугуны — это чугуны, в которых углерод находится в виде цементита (Ц) — Fe_3C . Цементит придает излому

образца характерный белый цвет, графит — серый цвет. В зависимости от формы графита и условий его образования различают серый, высокопрочный и ковкий чугуны.

Механические свойства чугуна определяются его структурой. Чугуны содержат следующие структурные составляющие: графит (Г), перлит (П), феррит (Ф), ледобурит (Л) и фосфидную эвтектику. По микроструктуре различают белый чугун I (Ц + П), серый перлитный II (П + Г), серый ферритный III (Ф + Г), половинчатый IIa (П + Ц + Г), перлитно-ферритный IIб (Ф + П + Г), высокопрочный IV (П + шаровидный графит) (рис. 1).

Формирование микроструктуры чугуна зависит от его химического состава и скорости охлаждения (толщины) отливки. Кремний способствует графитизации чугуна. Изменяя его содержание и скорость охлаждения отливки, можно получать чугун различной структуры (рис. 2). Марганец (0,5...1,4%) препятствует графитизации и нейтрализует вредное влияние серы.

Фосфор не оказывает существенного влияния на процесс графитизации. При повышении содержания фосфора в структуре чугуна образуются твердые включения фосфид-

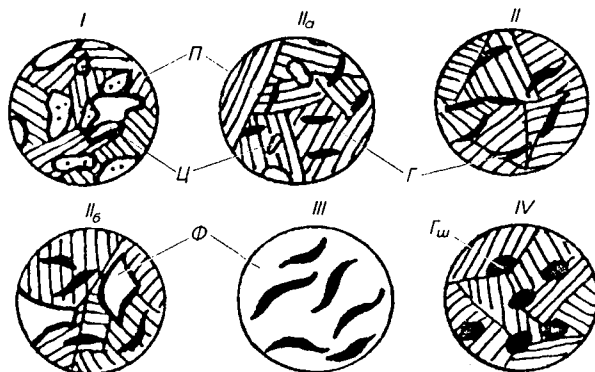


Рис. 1. Микроструктура чугуна: I — белый; II — серый перлитный; III — серый ферритный; IIa — половинчатый; IIб — ферритно-перлитный; IV — высокопрочный

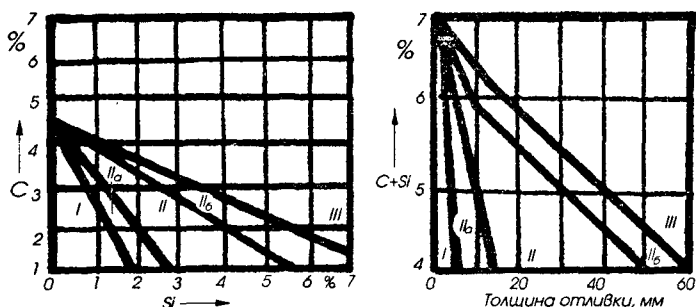


Рис. 2. Структура чугунов: а — в зависимости от содержания кремния и углерода; б — от толщины отливки

ной эвтектики, которая повышает его литейные свойства. Сера является вредной примесью. Она обуславливает ухудшение литейных свойств чугуна: увеличение его усадки, повышение склонности к трещинообразованию, снижение температуры краснеломкости чугуна. Для нейтрализации вредного влияния серы в состав чугуна вводят марганец, образующий с серой тугоплавкое соединение MnS .

Серый чугун — это сплав системы $Fe-C-Si$, содержащий в качестве примесей марганец, фосфор и серу. Углерод в серых чугунах преимущественно находится в виде графита пластинчатой формы (см. рис. 1). Химический состав серых чугунов: C — 2,4...3,8%, Si — 1...5, Mn — 0,5...0,8, P — 0,2...0,4, S — до 0,12%. Структура отливок определяется химическим составом чугуна и технологическими особенностями его термообработки. При медленном охлаждении в чугунах с повышенным содержанием кремния графит образуется непосредственно из жидкой фазы. При увеличении скорости охлаждения — вследствие распада цементита. Вторичная кристаллизация серого чугуна протекает в соответствии с диаграммой состояния системы $Fe-Fe_3C$.

Структурно серый чугун состоит из металлической основы и графитовых включений (рис. 3). По составу металлической основы различают чугуны (см. рис. 1): серый пер-

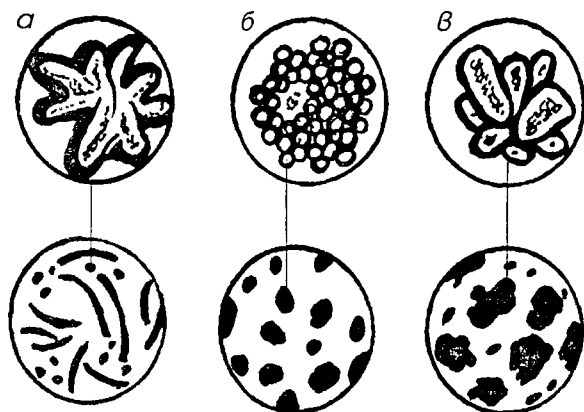


Рис. 3. Структура чугуна с графитом различной формы:

а — пластинчатый графит в сером чугуне;

б — шаровидный графит в высокопрочном чугуне;

в — хлопьевидный графит в ковком чугуне

литный ($\Pi + \Gamma$); серый ферритно-перлитный ($\Phi + \Pi + \Gamma$); серый ферритный ($\Phi + \Gamma$).

Механические свойства серого чугуна зависят от свойств металлической матрицы, формы и размеров графитовых включений.

Свойства металлической матрицы чугунов близки к свойствам сталей. Графит, имеющий невысокую прочность, снижает прочность чугуна. Чем меньше графитовых включений и выше их дисперсность, тем больше прочность чугуна. Графитовые включения обуславливают уменьшение предела прочности чугуна при растяжении, его пластичности. На прочность при сжатии и твердость чугуна частицы графита практически не оказывают влияния. Графитовые включения, являющиеся по существу микродефектами, повышают чувствительность изделий из серых чугунов к концентраторам напряжений. Свойство графита образовывать смазочные пленки обуславливает снижение коэффициента трения и увеличение износостойкости изделий из чугуна. Графит улучшает обрабатываемость чугуна резанием.

Согласно ГОСТ 1412–85, серый чугун маркируют буквами «С» (серый), «Ч» (чугун) и цифрами. Первая группа цифр показывает среднее значение предела прочности чугуна при растяжении, вторая — среднее значение предела прочности при изгибе.

По свойствам серые чугуны можно условно распределить на следующие группы.

Ферритные и ферритно-перлитные чугуны (СЧ 00, СЧ 12–28, СЧ 15–32, СЧ 18–36, структура — перлит, феррит и графит) применяют для изготовления малоответственных ненагруженных деталей машин, строительных конструкций.

Перлитные чугуны (СЧ 21–40, СЧ 24–44, СЧ 32–52) используют для изготовления износостойких деталей, эксплуатируемых при больших нагрузках (поршней, цилиндров, блоков двигателей и т. п.). К перлитным чугунам относят сталистые (СЧ 24–44, СЧ 28–48), которые получают добавлением в шихту металлического лома (20...30%). Такие чугуны имеют пониженное содержание углерода.

Добавлением перед разливкой в жидкий чугун ферросилиция (0,3...0,8%) получают модифицированные чугуны (СЧ 32–52, СЧ 36–56, СЧ 40–60, СЧ 44–64). Модифицирование обеспечивает перлитную металлическую основу отливок с небольшим количеством изолированных пластинок графита.

Белый чугун благодаря наличию цементита тверд, хрупок, плохо обрабатывается резанием. Высокая твердость белого чугуна обеспечивает его высокую износостойкость, в том числе при воздействии абразивных сред. В связи с этим серые чугуны некоторых марок подвергают отбеливанию. Отбеливание на глубину 12...30 мм достигается быстрым охлаждением поверхности отливки. Для снятия напряжений, возникающих при отбеливании, отливки термообработывают при 500...550 °С.

Чугун, в котором частицы свободного графита имеют шаровидную форму, называют *высокопрочным*. При такой

структуре (см. рис. 3) металлическая матрица чугуна минимально ослаблена. Для обеспечения шаровидной формы графитовых включений в жидкий чугун вводят в испарителях щелочные или щелочноземельные металлы (0,03...0,07%). В присутствии магния графит приобретает шаровидную форму. Структура металлической основы в высокопрочном чугуне такая же, как и в серых чугунах. В зависимости от химического состава и скорости охлаждения получают следующие структуры высокопрочных чугунов: феррит + шаровидный графит, феррит + перлит + шаровидный графит, перлит + шаровидный графит.

Чугуны с шаровидным графитом по механическим свойствам не уступают литой углеродистой стали, однако имеют более хорошие литейные свойства, износостойкость, обрабатываемость резанием. Типичный состав высокопрочного чугуна: С — 2,7...3,6%, Si — 1,6...2,7, Mn — 0,5...0,6, S — не более 0,1, P — не более 0,10%.

Высокопрочные чугуны маркируют буквами ВЧ и цифрами. Первая группа цифр показывает среднее значение предела прочности чугуна при растяжении, вторая — относительное удлинение образцов при разрыве. Широкое применение получили высокопрочные чугуны марок ВЧ 38—17; ВЧ 42—12; ВЧ 45—5; ВЧ 60—2; ВЧ 120—4.

Для улучшения механических свойств чугунов (табл. 1) применяют термообработку: для повышения прочности —

Таблица 1
Механические свойства высокопрочных чугунов.

Марка чугуна	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %	KCU, МДж/м ²	Твердость, НВ
	Не менее				
ВЧ 45—5	450	330	5	0,30	160...220
ВЧ 50—2	500	380	2	0,20	180...260
ВЧ 60—2	600	400	2	0,20	200...280
ВЧ 80—3	800	500	3	0,20	220...300
ВЧ 120—4	1200	900	4	0,30	302...369

закалку и отпуск при 500–600 °С; для увеличения пластичности — отжиг с целью сфероидизации графита.

Высокопрочный чугун используют для изготовления ответственных деталей в автомобиле- и моторостроении (валов, прокатных станков, траверс, прессов, коленчатых валов, корпусов насосов и т. п.).

Чугуны, в которых графитовая составляющая имеет хлопьевидную форму, условно называют *ковкими*. Ковкий чугун обладает большей пластичностью по сравнению с серым. Включения графита хлопьевидной формы (рис. 3) называют углеродом отжига, так как они образуются в процессе распада цементита при отжиге. По структуре металлической основы ковкий чугун бывает ферритным и перлитным.

Ферритные ковкие чугуны получают двойной плавкой (дуплекс-процесс) из белых чугунов, имеющих следующий химический состав: С — 2,4...2,8%, Si — 0,8...1,4, Mn — 0,3...0,4, S — 0,08...0,1, P — до 0,2%. Отливки из белого чугуна отжигают, защитив их от окисления песком, шамотом или металлическими стружками.

Для получения структуры феррит + углерод отжига отливки нагревают до 850...1000 °С в течение 20...25 ч и выдерживают при этой температуре в течение 10...15 ч. На первой стадии отжига распадаются эвтектический и частично вторичный цементит. К концу первой стадии графитизации чугун состоит из аустенита и углерода отжига. Вторую стадию отжига проводят при 720...740 °С в течение 25...30 ч или при медленном охлаждении с 760 до 720 °С. При этом распадается цементит перлита. Отжиг белого чугуна для получения ферритового ковкого чугуна называют полным графитизирующим отжигом. Излом ферритного ковкого чугуна имеет характерный темный матовый цвет. Высокопластичный ($\delta \leq 12\%$) при удовлетворительной прочности ферритный ковкий чугун условно называют ковким, хотя детали из него получают литьем с последующим отжигом.

Для увеличения износостойкости чугуна отжигают до получения структуры перлит + углерод отжига или перлит + феррит + углерод отжига.

Перлитные ковкие чугуны получают из белых. Состав белых чугунов для отжига: С — 2,8...3,4%, Si — 0,5...0,8, Mn — 0,4...0,5, P — 0,2, S — 0,12%. Для получения перлитных ковких чугунов отжиг белого чугуна производят в окислительной среде, засыпая отливки окалиной или измельченной рудой. Режим отжига: нагрев отливок до 1000 °С, выдержка при этой температуре в течение 51...57 ч., медленное охлаждение на воздухе. При таком режиме термообработки значительная часть углерода в поверхностном слое чугуна толщиной до 2 мм выгорает. Излом чугуна имеет светлый цвет. Во время отжига полностью снимаются литейные напряжения в объеме отливок. Это, а также наличие графита хлопьевидной формы обуславливают высокие механические свойства чугунов.

Для ускорения отжига чугуна модифицируют алюминием или висмутом, повышают температуру нагрева чугуна перед разливкой, процессы обработки ведут в защитной среде.

Ковкие чугуны маркируют буквами КЧ и цифрами. Первая группа цифр показывает предел прочности чугуна при растяжении, вторая — относительное его удлинение при разрыве.

Ковкий чугун широко используют в автомобильном, сельскохозяйственном, текстильном машиностроении для изготовления деталей, эксплуатируемых в условиях трения, воздействия ударных и циклических нагрузок (тормозных колодок, шестерен, ступиц, муфт и т. п.). Ковкий чугун достаточно стоек к воздействию влажного воздуха, топочных газов и воды.

В практике применяют ковкие чугуны марок КЧ 30–6, КЧ 35–10, КЧ 45–6, КЧ 60–3 и др.

Легирующие элементы влияют на свойства металлической основы, размеры и характер графитовых включений в

чугунах. В зависимости от назначения различают износостойкие, антифрикционные, жаростойкие и коррозионно-стойкие легированные чугуны.

Износостойкие чугуны, легированные никелем (3,5...5%) и хромом (0,8%), применяют для изготовления деталей, работающих в абразивных средах. Чугуны (до 0,6% Сг и 2,5% Ni) с добавлением титана, меди, ванадия, молибдена обладают повышенной износостойкостью в условиях трения без смазочного материала. Их используют для изготовления тормозных барабанов автомобилей, дисков сцепления, гильз цилиндров и др. Для изготовления деталей дробильно-размольного оборудования используют высокохромистые чугуны, например, марок ЧХ 9Н5, ЧХ 16 М2, ЧХ 22, ЧХ 28Д2. Износостойкие детали машин, перекачивающих абразивные смеси, мельниц, пылепроводов изготавливают из чугуна марки ЧН4Х2.

Жаростойкие легированные чугуны ЧХ2, ЧХ3 применяют для изготовления колосников агломерационных машин, деталей контактных аппаратов химического оборудования, турбокомпрессоров, эксплуатируемых при температуре 600 °С (ЧХ2) и 700 °С (ЧХ3). Жаростойкий чугун ЧХ16 выдерживает температуру до 900 °С, чугуны ЧЮХШ и ЧЮ7Х2 — до 650 и 750 °С соответственно. Из них изготавливают детали печной арматуры, ролики листопрокатных станов, пресс-формы для стекольного производства. Изделия из чугуна ЧЮ30 можно эксплуатировать в воздушной среде при температуре до 1100 °С (детали обжиговых колчеданных печей и др.).

К жаропрочным легированным чугунам относят ЧН11Ш, ЧН11Г7Х2Ш, ЧН19Х3Ш, ЧН11Г7Ш с шаровидным графитом. Они работоспособны при температурах 500...600 °С и применяются для изготовления деталей дизелей, компрессоров, газовых турбин и др. Коррозионно-стойкие легированные чугуны марок ЧХ1, ЧНХТ, ЧН2Х, ЧНХМД (низколегированные) обладают повышенной коррозионной

стойкостью в газовой, воздушной и щелочной средах. Их применяют для изготовления деталей трения, работающих при повышенных температурах (поршневых колец, блоков и головок цилиндров двигателей внутреннего сгорания, деталей дизелей, компрессоров и т. д.).

Чугуны с повышенным содержанием кремния (например, марок ЧС13, ЧС15, ЧС17) стойки к воздействию кислот и щелочей. Их применяют для изготовления деталей химического оборудования. Чугуны марки ЧХ 28, ЧХ 34 характеризуются повышенной стойкостью к воздействию растворов кислот, щелочей, солей, газов в интервале температур до 1100 ... 1150 °С. Область их применения — тяжело нагруженные детали, работающие в агрессивной среде.

Антифрикционные чугуны используются в качестве подшипниковых сплавов (серые, высокопрочные и ковкие чугуны). Для легирования антифрикционных чугунов используют хром, медь, никель, титан. Различают перлитные и перлитно-ферритные антифрикционные чугуны. Антифрикционные перлитные чугуны АЧС-1, АЧС-2 и перлитно-ферритный АСЧ-3 применяют при давлении в зоне контакта трения пар до 50 МПа. Чугуны с шаровидным графитом АЧВ-1 (перлитный) и АЧВ-2 (перлитно-ферритный) применяют при повышенных нагрузках (до 120 МПа). Марки ковких антифрикционных чугунов — АЧК-1, АЧК-2.

В обозначении марки легированных чугунов буквы и цифры, соответствующие содержанию легирующих элементов, те же, что и в марках стали.

4.2. Конструкционные стали

Согласно принятой в настоящее время терминологии, сталь — деформируемый сплав железа с углеродом (содержание до 2%) и другими элементами.

Номенклатура сталей, используемых в настоящее время в машиностроении, чрезвычайно велика. Разработана

информативная система маркировки, отражающая состав, технологию получения и переработки, структуру сталей различных видов.

Стали классифицируют по химическому составу, способу производства, качеству, степени раскисления, назначению, структуре, методам придания формы.

По химическому составу классифицируют преимущественно конструкционные стали, которые подразделяются на углеродистые, хромистые, хромоникелевые, хромокремнистые и т. п.

По способу производства различают:

а) стали обыкновенного качества. Их получают в конвертерах или мартеновских печах. Такие стали содержат до 0,6% С, до 0,06% S и 0,07% P. По способу раскисления их делят на спокойные (сп), полуспокойные (пс) и кипящие (кп). Такое деление условно и связано с характером удаления газов из расплава стали, выход которых определяется типом применяемого раскислителя, технологией плавки;

б) стали качественные. Их получают преимущественно в мартеновских печах с соблюдением повышенных требований к составу шихты, технологическим режимам плавки и разливки. Содержание серы и фосфора в них не должно превышать 0,035%. В стали одной марки допускается колебание содержания углерода не более 0,08%;

в) стали высококачественные. Их получают главным образом в электропечах или кислых мартеновских печах. Содержание серы и фосфора не превышает 0,025%. Колебание содержания углерода в стали одной марки — не более 0,07%;

г) стали особо высококачественные. Выплавляют в электропечах с электрошлаковым переплавом или другими прогрессивными методами. Содержание серы — до 0,015%. Для таких сталей характерны высокая ударная вязкость, стойкость к пониженным температурам, контактная выносливость.

Для повышения чистоты и качества сталей применяют специальные виды улучшающей обработки, которые мо-

гут быть указаны в марках сталей: ВИ (ВИП) — переплав в вакуумных индукционных печах; Ш (ЭШП) — электрошлаковый переплав; ВД (ВДП) — переплав в вакуумных дуговых печах; ШД — вакуумно-дуговой переплав стали после электрошлакового переплава; ЭЛП — электронно-лучевой переплав; ПДП — плазменно-дуговая плавка; ОДП — обычная дуговая плавка.

По ГОСТ 380–71 стали маркируют следующим образом. Первая цифра в марке соответствует содержанию углерода в сотых долях (для конструкционных сталей) и десятых долях процента (главным образом для инструментальных сталей). Например, сталь, содержащая 0,07...0,14% С, обозначается как сталь 10, а содержащая 0,42...0,50% С — как сталь 45. Затем в марке указывают буквы, обозначающие легирующие элементы: Б — ниобий, В — вольфрам, Г — марганец, Д — медь, К — кобальт, М — молибден, Н — никель, П — фосфор, Р — бор, Т — титан, С — кремний, Ф — ванадий, Х — хром, Ц — цирконий, Ю — алюминий. После буквы записывают цифру, указывающую содержание элемента, если оно превышает 1,5% (в противном случае цифру не ставят). Например, сталь 15Х содержит 0,15% С, 1,0...1,5% Сг, сталь 35Г2 — 0,35% С, 2% Мп.

Марки высококачественных сталей включают литеру А (40ХНМА), особо высококачественных — АА, используемых для литья — литеру Л.

Существуют отклонения от данной классификации. В марках инструментальных легированных сталей и сплавов с особыми физическими и химическими свойствами литеру А не ставят. В некоторых марках узкоспециализированных сталей буквами указывают их назначение (ШХ — шарикоподшипниковая хромистая, Р — быстрорежущая, Э — электротехническая, А — автоматная, Е — магнитотвердая). Стали экспериментальных марок, не включенные в ГОСТы, обозначаются буквами с номером, присваиваемым разработчиками.

По назначению стали классифицируют на строительные, конструкционные (машиностроительные), машиностроительные специального назначения, инструментальные, с особыми физическими свойствами, с особыми химическими свойствами. Стали первых трех классов объединены общим названием — конструкционные; стали пятого и шестого классов относятся к сталям специального назначения с особыми свойствами.

По структуре различают стали в отоженном и нормализованном состоянии. По типу структуры в отоженном состоянии; стали классифицируют на доэвтектоидные, эвтектоидные, заэвтектоидные, ледебуритные, аустенитные, ферритные. После нормализации стали по структуре подразделяют на перлитные, мартенситные, аустенитные, ферритные.

Различают легированные стали промежуточных классов — полуферритные, полуаустенитные. Для определения структурных классов легированных сталей используют диаграммы состояния систем Fe–C.

По методу придания формы изделию различают литую, кованую и катаную сталь. Первая имеет более низкие механические свойства по сравнению с кованой и катаной при одинаковом химическом составе. Деформированный металл, особенно катаный, характеризуется технологической анизотропией — различием свойств в направлении деформирования и перпендикулярно к нему.

Углеродистые конструкционные стали. Углеродистые стали относятся к числу самых распространенных конструкционных материалов. Объем их производства достигает 80% от общей выплавки стали. Достоинства сталей этого класса являются удовлетворительные механические свойства в сочетании с технологичностью обработки и низкой стоимостью. К главным недостаткам углеродистых сталей относятся высокая критическая скорость закалики, небольшая прокаливаемость (до 15 мм), невысокая стойкость к отпуску.

Выпускают углеродистые стали трех групп: обыкновенного качества; качественную (общего назначения); специального назначения (котельную, мостовую, судостроительную и др.).

Углеродистые стали обыкновенного качества характеризуются значительным содержанием вредных примесей, неметаллических включений, газов. Стали обыкновенного качества выпускают преимущественно в виде проката (до 70% от общего объема выпуска).

В зависимости от назначения стали подразделяют на три группы — А, Б, В; по нормируемым показателям — на шесть категорий. Маркируют их буквами «Ст» и цифрами.

Стали группы А с гарантированными механическими свойствами поставляют в отоженном состоянии. Их химический состав не регламентируется. Основные марки: Ст0 — Ст6.

Стали группы Б с гарантированным химическим составом используют для изготовления изделий с применением горячей обработки. Сталь 1-й категории проверяют на содержание С, Мп, S, P, Si; 2-й — С, Мп, Si, P, S, Cr, Ni, Cu, As. Типичные представители группы — Б Ст0, Б Ст 1 кп, Б Ст6 сп.

Стали группы В (1–6-й категорий) имеют гарантированные механические свойства и химический состав. Их широко применяют при производстве сварных и других конструкций. Маркировка сталей этой группы: ВСт1 — ВСт5.

Углеродистые стали обыкновенного качества применяют для изготовления металлоконструкций, ненагруженных деталей машин и механизмов, крепежных деталей. Стали марок Ст5 и Ст6 предназначены для изготовления рельсов, железнодорожных колес, валов, шкивов и других деталей грузоподъемных и сельскохозяйственных машин.

Углеродистые качественные стали имеют меньшее по сравнению со сталями обыкновенного качества содержание вредных примесей и неметаллических включений.

Поставляют их в виде проката, поковок, полуфабрикатов с гарантированными механическими свойствами и химическим составом. Маркируют двухзначными цифрами 05; 08; 10; ...85, характеризующими содержание углерода в сотых долях процента. Стали этой группы изготавливают без термической обработки, термически обработанными и нагартованными. Их применяют в машиностроении и приборостроении для изготовления методом штамповки деталей кузовов автомобилей, корпусов и кожухов (08 кп, 05 кп, 10 кп), сварных конструкций, резервуаров, емкостей, труб средней прочности (08 сп, 10 сп), малонагруженных зубчатых колес, кулачков, осей (10, 20, 25). Применение специальных методов обработки (закалки, нормализации, улучшения) позволяет использовать углеродистые некачественные стали для изготовления деталей, испытывающих циклические нагрузки (40, 45, 55, 60). Стали с повышенным содержанием углерода и марганца (65, 70, 75, 80, 60Г, 65Г, 70Г) применяют в качестве рессорно-пружинных.

Для изготовления деталей массового производства типа винтов, гаек, болтов, зубчатых колес применяют стали, характеризующиеся повышенным содержанием S и P. Они отличаются хорошей обрабатываемостью вследствие образования ломкой стружки и устранения налипания металла на рабочие поверхности режущего инструмента. Стали подобного типа называют автоматными и обозначают буквами А, С. Типичные представители автоматных сталей — АС11, АС12НХ, АС40. Буква «С» указывает на дополнительное введение в состав стали свинца для улучшения ее обрабатываемости. Цифры после буквы «С» характеризуют среднее содержание углерода в сотых долях процента.

Строительные низколегированные стали. Низкоуглеродистые и низколегированные стали с повышенным содержанием марганца (Г1 — 0,4...0,7% и Г2 — 1,2...1,6%), кремния (0,6...1,2%) после горячей прокатки или термической обработки используют для изготовления сварных и клепа-

ных конструкций строительных форм, конструкций мостов, рам и т. п. Марганцовистую сталь марок 19Г и 14Г применяют для изготовления магистральных нефтепроводов, стали 35ХС, 25Г2С — для производства арматуры обычных и предварительно напряженных железобетонных конструкций.

Низколегированные стали после прокатки значительно превосходят по техническим свойствам углеродистые стали. Применение низколегированных сталей позволяет снизить на 15...30% металлоемкость строительных конструкций, а при использовании термообработанного профильного и листового проката — почти на 50%. Конструкции, эксплуатируемые при низких температурах окружающей среды, выполняют из сталей, легированных никелем.

Низколегированные низкоуглеродистые стали обладают малой склонностью к термическому старению, хорошо свариваются. Свойства сварных швов и прилегающих к ним участков близки к свойствам основного металла. Стали, используемые для сварных конструкций, содержат алюминий или титан, предотвращающие укрупнение зерна металла в околошовной зоне. Легирование медью, никелем, хромом, фосфором способствует увеличению коррозионной стойкости сталей в газовой и влажных средах.

Низколегированные стали часто поставляют после нормализации в сочетании с высоким отпуском, после закалки с отпуском. Такая обработка позволяет улучшить комплекс механических характеристик сталей (пластичность, вязкость, прочность), регулировать размер зерна.

Машиностроительные цементуемые легированные стали. Стали этой группы содержат 0,1...0,3% углерода и 0,2...4,4% легирующих элементов. После насыщения углеродом, закалки и низкого отпуска изделия из таких сталей имеют высокую поверхностную твердость (58...63 HRC) при вязкой центральной части.

Эксплуатационные свойства изделий из низко- и среднелегированных цементуемых сталей определяются сочета-

Таблица 2
Механические свойства цементуемых сталей и режимы их термической обработки

Марка стали	Показатели механических свойств, не менее					Закалка			Температура охлаждения, °С
	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	КРУ, МПа/мм ²	Температура, °С		Среда охлаждения	
						I	II		
15X	700	500	12	45	0.7	980	770...820	Вода, масло	180
15XФ	750	550	13	50	0.8	880	760...810	«	180
30X1Г	1500	1300	9	40	0.6	880	850	Масло	200
25X1М	1200	1100	10	45	0.8	860	-	«	200
12XН3А	950	700	11	55	0.9	860	760...910	«	180
12X2H4A	1150	950	10	50	0.9	860	760...800	«	180
18X2H4MA	1150	850	12	50	1.0	950	860	Воздух, масло	200

нием свойств поверхностного слоя и сердцевины. Прочностные свойства слоя на рабочей поверхности изделий главным образом обусловлены содержанием в нем углерода. Легирующие элементы оказывают влияние на свойства поверхностного слоя: карбидообразующие добавки увеличивают степень науглероживания, никель и кремний снижают ее.

Работоспособность деталей из цементуемых легированных сталей повышается при увеличении предела текучести и твердости их срединной части. Степень упрочнения сердцевины деталей повышается с увеличением содержания углерода и легирующих элементов в стали.

По механическим свойствам после термообработки (табл. 2) цементуемые стали подразделяют на среднепрочные ($\sigma_T \leq 700$ МПа) и стали повышенной прочности ($\sigma_T > 700$ МПа).

Цементуемые легированные стали применяют для изготовления нагруженных деталей, испытывающих знакопеременные и ударные на-

грузки (зубчатых колес, валов, кулачков и т. п.). Характерные представители этой группы — стали 15ХФ, 15Х, 20Х — отличаются средней прочностью. После закалки в масле сердцевина деталей из таких сталей упрочняется. Стали характеризуются небольшой прокаливаемостью, поверхностный слой деталей из них чувствителен к надрезам. Применяют для изготовления небольших деталей, эксплуатируемых при средних нагрузках.

К сталям повышенной прочности относят комплексно легированные и экономно легированные. Стали 12ХН3А, 20ХН3А, 20ХН4А применяют для изготовления деталей средних и больших размеров, работающих в условиях интенсивного изнашивания при повышенных нагрузках (зубчатых колес, поршневых пальцев, осей и др.).

Особо ответственные детали — зубчатые колеса авиационных двигателей, судовых редукторов — изготавливают из сталей 18Х2Н4МА, 18Х2Н4ВА, которые мало разупрочняются при отпуске. Они могут быть использованы и без цементации после закалки и отпуска.

Экономно легированными сталями 18ХГТ, 25ХГТ, 30ХГТ можно заменять хромоникелевые. Главным их преимуществом является наследственная мелкозернистость, что позволяет сократить технологический цикл обработки деталей. Такие стали применяют для изготовления ответственных деталей крупносерийного и массового производства.

Борсодержащие стали (20ХГНР) с микролегирующей добавкой бора (0,001...0,05%) отличаются высокой плотностью слитка, хорошо обрабатываются резанием и горячим пластическим деформированием.

Машиностроительные улучшаемые легированные стали. Улучшаемые стали используются преимущественно после термической операции — улучшения (закалки и высокого отпуска при температуре 500...650 °С на сорбит).

Улучшаемые легированные стали характеризуются содержанием углерода 0,3...0,5% и легирующих элементов не

более 5%. Основное их назначение — изготовление ответственных деталей машин, эксплуатируемых при воздействии циклических или ударных нагрузок. Поэтому они должны иметь высокий предел текучести, низкую чувствительность к концентрации напряжений, достаточную вязкость, пластичность. Важными характеристиками таких сталей являются порог хладноломкости и предел выносливости.

Требуемый комплекс служебных характеристик сталей обеспечивается их улучшением, наличием сквозной прокаливаемости, мелкозернистой структуры и недопущением отпускной хрупкости. Чем выше содержание легирующих элементов в стали, тем больше ее прокаливаемость. Поэтому для изготовления деталей с большими габаритами и массой применяют высоколегированные стали с повышенными характеристиками механических свойств. Однако высокое легирование обуславливает снижение порога хладноломкости стали (исключение составляет легирование никелем).

Механические свойства улучшаемых сталей существенно зависят от температуры отпуска. Некоторые свойства улучшаемых легированных сталей в зависимости от режимов термообработки даны в табл. 3.

Таблица 3

Механические свойства улучшаемых легированных сталей и режимы их термической обработки

Марка стали	Температура закалки, °С	Отпуск		Показатели механических свойств, не менее				
		Температура, °С	Охлаждающая среда	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %	KCU, МДж/м ²	Ψ , %
40X	860	500	Вода, масло	1000	800	10	4,5	6
50X	830	520	«	1100	900	9	4,0	4
30XГСА	880	540	«	1100	850	10	4,5	5
40XH	820	500	«	1000	800	11	4,5	7
40XНМА	850	620	«	1100	950	12	5,0	8
38XНЗМА	850	600	воздух	1200	1100	12	5,0	8

Для изготовления средненагруженных деталей машин и механизмов, технологической оснастки применяют хромистые стали 30Х, 38Х, 40Х, 50Х. С увеличением содержания углерода возрастает прочность сталей, но несколько снижаются их вязкость и пластичность. Стали этих марок относительно дешевы, характеризуются небольшой прокаливаемостью (15...25 мм), склонны к отпускной хрупкости. В связи с этим их применяют для небольших деталей, работающих без значительных динамических нагрузок. Легирование сталей бором (0,002...0,005%) и ванадием (0,1...0,2%) способствует повышению их прокаливаемости, механических свойств.

Хромокремнемарганцевые стали (хромансиль) марок 30ХГСА, 35ХГСА отличаются сочетанием хороших механических и технологических свойств при низкой стоимости. Хорошо свариваются, штампуются. Имеют сравнительно низкую прокаливаемость (25...40 мм). Широко применяются в автомобилестроении.

Высокой прокаливаемостью в сочетании с достаточными прочностью и вязкостью обладают хромоникелевые стали 40ХН, 50ХН. Из них изготавливают ответственные детали, работающие при воздействии динамических нагрузок. С увеличением содержания в стали никеля прокаливаемость ее возрастает. Поэтому для изготовления крупных деталей применяют стали с более высоким содержанием никеля.

К числу наиболее улучшаемых сталей относятся хромоникельмолибденовые стали 40ХНМА, 38ХНЗМА, 38ХНЗМФА. Введение никеля способствует снижению порога хладноломкости и повышению прокаливаемости стали. Легирование молибденом (вольфрамом) обеспечивает повышение механических свойств стали, стойкости ее к воздействию повышенных температур (до 450 °С). Используют такие стали для изготовления особо ответственных крупных деталей — валов и роторов турбин, компрессоров, ре-

дукторов. Недостатки сталей этой группы — трудность обработки резанием, склонность к образованию флокенов.

Мартенситостареющие высокопрочные стали. Высокопрочные стали имеют предел прочности $\sigma_B = 1800...2000$ МПа (среднеуглеродистые комплексно легированные стали после низкого отпуска и термомеханической обработки, мартенситостареющие стали).

Широкое применение получили среднеуглеродистые стали, упрочняемые закалкой и низким отпуском ($180...200$ °С), имеющие структуру отпущенного мартенсита. Прочность таких сталей определяется содержанием в них углерода и практически не зависит от легирующих элементов, которые вводят для улучшения прокаливаемости стали, устойчивости ее после отпуска. Легирование никелем в сочетании с другими элементами снижает чувствительность деталей из этих сталей к надрезам.

Перспективными высокопрочными конструкционными материалами являются мартенситостареющие стали — безуглеродные (не более 0,03% С) сплавы железа с никелем, легированные кобальтом, молибденом, титаном, алюминием, хромом и другими элементами. Наибольшее упрочнение стали при старении обеспечивают Ti, Al, наименьшее — Mo и Cu.

Высокие механические свойства указанных сталей (табл. 4) достигаются за счет совмещения мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения, старения мартенсита и легирования твердого раствора. Мартенситостареющие стали закалывают при температурах $800...860$ °С на воздухе. При этом Ti, Be, Al, Cu, Mo, обладающие ограниченной растворимостью в Fe α , переходят в γ -раствор и при охлаждении не выделяются. Образующийся пересыщенный железоникелевый мартенсит сочетает достаточно высокую прочность и пластичность.

В основном упрочнение сталей достигается в результате старения при $450...500$ °С. Выделяющиеся из мартенсита высокодисперсные частицы вторичных фаз типа Ni₃Ti,

Таблица 4

*Состав и механические свойства
мартенситостареющих сталей*

Марка стали (содержание элементов)	Показатели механических свойств				
	У _в , МПа	У _{0,2} , МПа	д, %	Ψ, %	КСУ, МДж/м ²
H18K9M5T (Ni – 18%, Mo – 5%, Co – 9, Ti – 0,9%)	2100	1900	8	50	0,5
H12K15M10 (Ni – 12%, Co – 15, Mo – 10%)	2500	2400	6	30	0,3
H10X11M2T (Ni – 10%, Cr – 11, Mo – 2, Ti – 0,9%, Al – 0,2%)	1600	1550	8	50	0,5

NiAl, Fe₂Mo (фазы Лавеса) связаны с матрицей, обладающей высокой пластичностью и вязкостью. Мартенситостареющие стали сохраняют высокие механические характеристики при низких температурах вплоть до температур сжиженных газов. Такие стали теплоустойчивы до 500...700 °С. Достоинством сталей данного класса является высокая технологичность их переработки. Они имеют практически неограниченную прокаливаемость, свариваются, в закаленном состоянии легко обрабатываются давлением, при термической обработке не коробятся.

Мартенситостареющие стали находят все более широкое применение для изготовления ответственных деталей в авиации, ракетной технике, судостроении, криогенной технике.

Пружинные стали. Стали с высокими пределами упругости (текучести) и выносливости, сочетающимися с достаточной их пластичностью и вязкостью, применяют для изготовления упругих элементов общего назначения — пружин, рессор, амортизаторов и т. п. Для обеспечения требуемых эксплуатационных свойств в стали вводят не менее 0,5% углерода, их подвергают закалке и отпуску на троостит. Предел текучести углеродистых пружинных сталей после термообработки составляет не менее 800 МПа, легированных — 1000 МПа. Упругие элементы простой формы

изготавливают из термически обработанных сталей. Крупные пружины получают навивкой отожженной стали.

Легированные рессорно-пружинные стали относят к классу перлитных. Предел выносливости сталей составляет 500...650 МПа при изгибе и около 300 МПа при кручении.

Основными легирующими элементами рессорно-пружинных сталей являются кремний, марганец, хром, ванадий, никель. Легирование обуславливает главным образом повышение прокаливаемости стали, предела ее выносливости, снижение остаточных деформаций. Кремнистые стали 50С2, 55С2, 60С2 имеют высокий предел текучести, используются для изготовления рессор автомобилей, торсионных валов, пружин и др. Для высоконагруженных рессор и пружин применяют стали марок 60С2ХА, 60С2ХФА с прокаливаемостью до 50...80 мм. Наиболее высокими механическими свойствами обладают стали марок 70С3А, 60С2ХА, 60С2Н2А, из которых изготавливают нагруженные и ответственные упругие элементы. Поверхностные дефекты резко снижают долговечность пружин, рессор. Срок их службы повышают поверхностным наклепом.

Износостойкие конструкционные стали. Высокое сопротивление стали контактной усталости и истиранию достигается при высокой твердости стали, однородности ее структуры, минимальном содержании неметаллических включений и металлургических дефектов. По составу и структуре шарикоподшипниковые стали относят к классу инструментальных. Содержание углерода в них — около 1%. Для увеличения прокаливаемости стали в ее состав вводят легирующие элементы (Cr, Si, Mn), содержание которых зависит от размеров деталей. Например, сталь марки ШХ6 применяют для деталей с максимальным размером до 10 мм, а ШХ15ГС — свыше 30 мм, крупногабаритные детали изготавливают из стали 20Х2Н4А.

Термическая обработка сталей (закалка и низкий отпуск) обеспечивает их твердость 60...66 HRC₃. Для изделий, ра-

ботающих в агрессивных средах (морской воде, слабых растворах кислот, щелочах), применяют коррозионно-стойкую высокоуглеродистую сталь 95Х18. Для стабилизации размеров подшипников используют обработку холодом (-70°C).

Детали, эксплуатируемые при воздействии ударных нагрузок, вызывающих их поверхностный наклеп, обуславливающий снижение износостойкости обычных сталей, изготавливают из аустенитной высокомарганцовистой стали Г13Л. Износостойкость этой стали, имеющей структуру аустенита, после наклепа повышается. Такая структура достигается закалкой с температур $1000\ldots 1100^{\circ}\text{C}$ при охлаждении на воздухе. Сталь Г13Л плохо обрабатывается резанием, поэтому изделия из нее получают преимущественно ковкой или литьем. Применяют ее для изготовления дробильно-размольного оборудования, деталей драг, экскаваторов, гусеничных тракторов, стрел и т. п.

Для изготовления деталей, эксплуатируемых в условиях трения, скольжения, применяют графитизированную сталь. Ее получают из высокоуглеродистой стали (1,5...2% С) с повышенным содержанием кремния, который способствует графитизации цементита. Графитизацию проводят путем нагрева литых или кованных заготовок до 840°C с выдержкой в течение 4 ч и последующим их ступенчатым охлаждением. Структура графитизированной стали — ферритно-цементитная смесь и графит. Последний играет роль смазочного материала, предотвращающего схватывание контактирующих материалов. Из закаленной графитизированной стали (63 HRC₃) изготавливают волоочильные матрицы, траки и т. п.

Для деталей машин, предназначенных для разработки грунтов и работающих при воздействии абразивных частиц, применяют различные литевые и наплавочные материалы. Как правило, они отличаются большим содержанием (до 4%) карбидообразующих легирующих элементов. Компоненты структуры таких материалов — мартенсит,

аустенит или их сочетания. Количественное соотношение аустенита и мартенсита регулируют путем добавления марганца и никеля. Характерными представителями таких сплавов являются У25Х38, У30Х23Р2С2Г, У30Х26Н4С4Г (цифры после буквы У показывают содержание углерода в десятых долях процента).

Коррозионно-стойкие стали и сплавы. К коррозионно-стойким относят металлические материалы, не разрушающиеся под воздействием коррозионных сред. Коррозионно-стойкие стали подразделяют на два основных класса: хромистые, имеющие после охлаждения на воздухе ферритную, мартенситную, мартенситно-ферритную структуру; хромоникелевые аустенитной, аустенитно-ферритной и аустенитно-мартенситной структуры.

Структура и свойства хромистых сталей зависят от содержания в них хрома и углерода. Хром в окислительных средах переходит в пассивное состояние за счет образования оксидных пленок или слоев адсорбированного кислорода на поверхности изделий. Сталь с содержанием хрома 12...14% приобретает устойчивость к коррозии на воздухе, в воде, морской воде, в ряде кислот, солей и щелочей. Доэвтектоидные стали 12Х13 и 20Х13 в отожженном состоянии состоят из хромистого феррита и перлита, сталь 30Х13 — эвтектоидная со структурой перлита, 40Х13 — заэвтектоидная со структурой: перлит + легированный цементит + карбиды хрома. Нормализованные стали 20Х13, 30Х13, 40Х13 относят к мартенситному классу, а 12Х13 — к полуферритному.

Хромистые стали обладают коррозионной стойкостью при образовании твердого раствора углерода в хrome. Коррозионная стойкость сталей понижается при образовании карбидов хрома и повышается после термической обработки и придания высокой чистоты поверхности изделий (шлифованием, полированием). Стали марки 3Х13, 4Х13 используют для изготовления хирургических инструмен-

тов, X17, X25T — оборудования химических заводов. Из сталей ферритного класса (X25T, X28) делают детали, эксплуатируемые в высокоагрессивных средах (кипящей азотной кислоте). Эти стали склонны к межкристаллитной коррозии. Хромоникелевые стали, легированные хромом и никелем (или марганцем), обладают более высокой устойчивостью к коррозии по сравнению с хромистыми. Стали аустенитного класса (18% Cr, 9...10% Ni) технологичны при обработке давлением, хорошо свариваются, однако имеют низкие показатели литейных свойств и обрабатываемости резанием. Для получения чисто аустенитной структуры, обладающей высокой коррозионной стойкостью, хромоникелевые стали нагревают до 1110...1150 °С (для растворения карбидов) и закаливают в воде или на воздухе. При нарушении режимов термической обработки, а также при эксплуатации деталей при повышенных температурах (400...800 °С) коррозионная стойкость хромоникелевых сталей резко снижается в результате межкристаллитной коррозии. Для устранения этого недостатка стали дополнительно легируют титаном и ниобием. Такие стали называют стабилизированными. Аустенитные хромоникелевые стали 04X18H10, 12X18H10T используют в авиа-, судостроении, машиностроении.

Аустенитно-ферритные хромоникелевые стали характеризуются меньшим содержанием дефицитного никеля, обладают достаточно высокими механическими свойствами, они стойки к коррозии, технологичны. Их недостаток — нестабильность свойств при изменении химического состава в пределах одной и той же марки.

Хромоникелевые стали аустенитно-мартенситного класса относят к числу высокопрочных материалов. Для повышения механических свойств их закаливают при 975 °С (структура — неустойчивый аустенит и мартенсит), обрабатывают при -50...-75 °С (около 50% аустенита переходит в мартенсит) и подвергают старению. После комплек-

сной обработки стали ее структура — аустенит + отпущенный мартенсит.

Для повышения жаростойкости хромистых сталей в них вводят алюминий и кремний. Наиболее распространены жаростойкие стали, содержащие хром и кремний (сильхромы); хром и алюминий (хромали); хром, кремний и алюминий (сильхромали). Типичные представители жаростойких сталей — 40X9C2, 10X13CЮ, 12X18H9T.

Жаропрочные стали и сплавы. К жаропрочным, или окалиностойким, относят стали, обеспечивающие эксплуатацию изделий при температурах свыше 500 °С в течение заданного времени.

Оценку жаропрочности сталей проводят по их сопротивлению пластической деформации (пределу текучести) и разрушению (пределу длительной прочности). Жаропрочность металлов определяется прежде всего энергией межатомных связей, которая характеризуется физическими константами материала — температурой плавления, коэффициентом теплового расширения, теплопроводностью и др. При данной температуре плавления жаропрочность металла зависит от температуры его рекристаллизации.

Развитию дислокационного механизма ползучести препятствует легирование сталей, образование в них дисперсных карбидных или интерметаллических фаз. Чем дисперснее и стабильнее эти фазы, тем выше степень упрочнения стали. Легирование твердых растворов, приводящее к увеличению энергии связей между атомами, обуславливает торможение процессов диффузии и рост температуры рекристаллизации. В сталях и сплавах на никелевой основе упрочняющий эффект обеспечивают первичные карбиды (TiC, VC, ZrC, NbC), вторичные карбиды (Me_{23}C_6 , Me_6C , Me_7C_3), интерметаллические фазы (Ni_3Ti , Ni_3Al , Ni_3Nb и др.). Стали и сплавы с интерметаллическими фазами обладают большей жаропрочностью по сравнению с карбидосодержащими.

По содержанию легирующих элементов жаропрочные стали и сплавы разделяют на низко-, средне- и высоколегированные. По структуре различают перлитные, мартенситные, аустенитные стали и т. д. Существует классификация сталей в зависимости от их назначения.

Для изготовления изделий, эксплуатируемых при температурах 350...400 °С, применяют стали 15, 20, 25, 30, 40 и 45; для деталей паронагревателей, трубопроводов, турбин с рабочей температурой среды 500...580 °С — низкоуглеродистые стали перлитного класса, легированные кобальтом, молибденом, ванадием (16М, 25ХМ, 12Х1МФ). После нормализации (950...1050 °С) и отпуска (650...750 °С) стали имеют структуру пластинчатого перлита.

Нагруженные детали установок с температурой рабочей среды 450...470 °С изготавливают из хромистых сталей. Для повышения эксплуатационных характеристик в состав сталей вводят ванадий, вольфрам, молибден, ниобий, титан, за счет чего повышается температура рекристаллизации. Эти элементы, образуя карбиды и фазы Лавеса, увеличивают жаропрочность стали. Легирование бором, цирконием, церием, а также азотирование способствуют дополнительному увеличению ее жаропрочности. Для достижения оптимальной жаропрочности высокохромистые стали 15Х11МФ, 1ХКВНМФ закалывают в масле при 1000...1060 °С и отпускают при 700...740 °С. Структура их после отпуска — сорбит или троостит.

Более высокой жаропрочностью по сравнению с перлитными, мартенситными, ферритными и мартенситно-ферритными обладают аустенитные стали. Они характеризуются большим содержанием хрома и легируются молибденом, вольфрамом, ванадием, ниобием и бором. Аустенитные стали пластичны, хорошо свариваются и плохо обрабатываются резанием. Для достижения высокой жаропрочности сталей обычно проводят их термообработку: закалку при 1050...1200 °С в воде, масле и на воздухе; старение при 600...800 °С.

В зависимости от структуры после термообработки различают стали с карбидным и интерметаллидным упрочнением. Стали 4ХМН14В2М, 4Х15Н7Г7Ф2МС с карбидным упрочнением применяют для изготовления клапанов авиационных двигателей. Стали с карбидным упрочнением менее прочные, чем с интерметаллидным.

4.3. Инструментальные стали и твердые сплавы

Стали для режущего инструмента. Углеродистые инструментальные стали маркируют буквой У и цифрами, указывающими содержание углерода в десятых долях процента. Легированные инструментальные стали маркируют цифрой и буквами, обозначающими содержание углерода в десятых долях процента и легирующего элемента в процентах. Быстрорежущие стали маркируют буквой Р и цифрами, указывающими на содержание основного легирующего элемента — вольфрама в процентах (содержание ванадия и кобальта в процентах указывают цифрами). Инструментальные стали предназначены для изготовления режущего и измерительного инструмента, а также штампов горячего и холодного деформирования. К этой группе сталей относят углеродистые и легированные стали с высокой твердостью и износостойкостью.

Для резания материалов низкой твердости с небольшими скоростями применяют инструмент из углеродистых сталей У7, У8, У10, У11, У12, У13 обыкновенного качества или высококачественных. Углеродистые стали, предназначенные для изготовления инструмента, отжигают для улучшения обрабатываемости резанием. Для получения мелкозернистой мартенситной структуры с частицами вторичного цементита углеродистые стали У8–У12 подвергают закалке при 760...810 °С в воде или солевых растворах с отпуском при 150...170 °С. В результа-

те исходная твердость стали повышается с 170...180 НВ до 62...63 HRC₃.

Деревообрабатывающие инструменты изготавливают из стали У9. Для металлорежущего инструмента (резцов, сверл, метчиков, плашек, напильников и др.) применяют стали У10, У11, У12. Детали измерительного инструмента — скобы, калибры и т. п. — изготавливают из сталей У8, У9, У10.

Низколегированные стали с небольшой прокаливаемостью применяют для изготовления инструмента, работающего при температурах до 200...260 °С. Из таких сталей можно изготавливать инструменты больших размеров и сложной формы. Низколегированные инструментальные стали подвергают неполной закалке и низкому отпуску. Закалку производят в масле или горячих средах.

Из стали марки 7ХФ изготавливают инструмент, работающий с ударными нагрузками, — зубила, пуансоны, стамески, долота и др. Для чистовой обработки металлов используют инструмент из стали ХВ4, отличающейся особой твердостью и износостойкостью. Эти свойства придают стали карбиды вольфрама, практически не растворяющиеся при температурах закалки. Сталь ХВ4, называемая алмазной, применяется для гравировальных работ, резцов для обработки твердых металлов, пил по металлу.

Низколегированные стали выпускают в виде прутков, лент и прутков с повышенным качеством отделки поверхности.

Для изготовления высокопроизводительного инструмента, предназначенного для работы с высокими скоростями резания, применяют быстрорежущие стали. Главным достоинством быстрорежущих сталей является высокая теплоустойчивость, которая обеспечивается введением значительного количества карбидообразующих элементов: W, Mo, V, Co. Быстрорежущие стали сохраняют мартенситную структуру вплоть до температур 600...640 °С, что позволяет повысить скорость резания в 3–5 раз по сравнению с обработкой обычным инструментом. Содержащиеся в быстро-

режущих сталях легирующие элементы обуславливают уменьшение критической скорости закалки.

Быстрорежущие стали подвергают термической обработке специальных видов. Для улучшения обрабатываемости резанием послековки быстрорежущую сталь отжигают при $800...860\text{ }^{\circ}\text{C}$. Требуемую теплостойкость быстрорежущие стали приобретают после закалки и многократного отпуска.

Отличительной особенностью закалки быстрорежущих сталей является медленный нагрев и прогревание при 480 и $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ в средах, предотвращающих их окисление и обезуглероживание (рис. 4). Высокая температура закалки обеспечивает более полное растворение вторичных карбидов в получении мартенсита с высокой теплостойкостью. Степень легирования мартенсита увеличивается с повышением температуры; при $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ достигается предельное насыщение аустенита. После закалки быстрорежущие стали характеризуются значительным содержанием остаточного аустенита, который снижает твердость и ухудшает режущие свойства стали. Для превращения остаточного аустенита в мартенсит применяют многократный отпуск при $550...570\text{ }^{\circ}\text{C}$, продолжительность каждого отпуска — до 1 ч. Каждая операция отпуска приводит к уменьшению содержания остаточного аустенита на $3...5\%$.

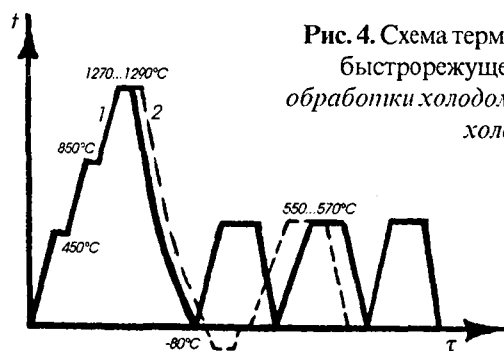


Рис. 4. Схема термической обработки быстрорежущей стали: 1 — без обработки холодом; 2 — с обработкой холодом

Для сокращения числа операций отпуска после закалки стали ее обрабатывают холодом ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$). После этого проводят одну или две операции отпуска при $550\text{...}570\text{ }^{\circ}\text{C}$. Твердость быстрорежущей стали после закалки — $62\text{...}63\text{ HRC}_3$, а после отпуска — $63\text{...}65\text{ HRC}_3$.

Для повышения износостойкости инструмент из быстрорежущих сталей подвергают низкотемпературному жидкостному, газовому или твердому цианированию. Коррозионная стойкость инструмента повышается после обработки перегретым паром при $550\text{...}570\text{ }^{\circ}\text{C}$.

По режущим свойствам отличают быстрорежущие стали нормальной и повышенной производительности. К сталям нормальной производительности относят вольфрамовые P18, P12, P9, P9Ф5 и вольфрамомолибденовые P6M3, P6M5. Инструмент из таких сталей сохраняет работоспособность до $620\text{ }^{\circ}\text{C}$. Стали, имеющие в своем составе кобальт, или с повышенным содержанием ванадия (марок P18Ф2, P14Ф4, P18K5Ф2, P9M4K8) имеют более высокие теплостойкость (до $630\text{...}640\text{ }^{\circ}\text{C}$), твердость и износостойкость, но уступают сталям первой группы по прочности и пластичности.

Стоимость быстрорежущих сталей примерно в 5–6 раз превышает стоимость легированных инструментальных сталей. Поэтому инструменты из них применяют преимущественно для резания высокопрочных и трудно обрабатываемых материалов.

Стали для измерительного инструмента. Для изготовления измерительного инструмента — плиток, калибров, шаблонов — используют стали, обладающие высокой износостойкостью и свойством сохранять стабильные размеры и форму изделий в течение длительного времени. Важными качествами таких сталей являются возможность достижения высокой чистоты поверхности и незначительная деформация изделий при термической обработке.

Наиболее широко применяются высокоуглеродистые стали марок X, ХВГ, ХГ, 9ХС, 12Х1, закаливаемые до твердости

57...60 HRC₃. Основная цель такой обработки — замедление процессов старения, проявляющихся в распаде мартенсита и превращении некоторой части остаточного аустенита в мартенсит. Процессы старения, сопровождающиеся изменением объема материала, недопустимы для сталей, предназначенных для измерительных инструментов (особенно высоких классов точности). Закалку сталей для измерительного инструмента проводят при температуре 840...880 °С в масле. Более высокий нагрев стали вызывает снижение износостойкости инструмента. После закалки инструменты подвергают в течение 12...60 ч отпуску при 120...140 °С. Такая обработка обеспечивает твердость стали 62...64 HRC₃.

Инструмент повышенной точности подвергают обработке холодом при –50...–80 °С для более полного превращения остаточного аустенита.

Плоские измерительные инструменты, в том числе и длинномерные, изготавливают из листовых сталей марок 15, 20, 15X, 20X, 12ХН3А. Закалку поверхностного слоя производят, как правило, токами высокой частоты, что позволяет обеспечить высокую износостойкость поверхностного слоя инструментов при сохранении стабильных их размеров. Инструменты большого размера и сложной формы изготавливают из стали 38ХМЮА.

Стали для инструмента холодного деформирования. Инструменты для обработки металлов при нормальных температурах должны обладать высокой твердостью, прочностью, износостойкостью в сочетании с достаточной вязкостью сердцевины. При больших скоростях деформирования металла возможен местный разогрев рабочей зоны инструмента до температур свыше 400 °С. В связи с этим инструментальные стали должны иметь высокую теплоустойчивость. Стали для изготовления крупногабаритных штампов должны обладать высокой прокаливаемостью и иметь небольшие объемные изменения при закалке.

В зависимости от назначения, требований к точности изделий, номенклатуры и объема выпуска деталей для изготовления штампов используют стали различного состава. Низколегированные стали X, 9XC, XBГ, XBCГ и углеродистые У10, У11, У12 имеют твердый верхний слой и вязкую сердцевину вследствие невысокой прокаливаемости. Высокохромистые стали X12, X12М, X12Ф1 обладают прокаливаемостью 150...200 мм. Износостойкость таких сталей обусловлена наличием карбидов Cr_7C_3 .

Для обеспечения высокой твердости (61...63 HRC₃), износостойкости и прочности стали подвергают закалке (1020...1075 °С) и низкому отпуску (150...170 °С). Высокая теплостойкость и твердость сталей достигается закалкой при более высоких температурах (1100...1170 °С) с последующим 4–6-кратным отпуском при 500...580 °С. Хромистые стали 4XC, 6XC и легированные вольфрамом 4XBC2, 5XBC2, 6XBC2 имеют повышенную вязкость, которая обеспечивается увеличением температуры отпуска и снижением содержания углерода в стали.

Стали для штампов горячего деформирования. Штампы для деформирования нагретого металла эксплуатируются при воздействии ударных нагрузок, повышенных температур, периодического нагрева и охлаждения рабочей зоны.

Для изготовления штампов горячего деформирования используют легированные стали (0,3...0,6% С), которые после закалки подвергаются отпуску при 550...680 °С. Различают несколько групп сталей для штампов горячего деформирования.

Стали для молотовых штампов больших размеров, работающих при ударных нагрузках и относительно небольших температурах (400...500 °С), характеризуются повышенной ударной вязкостью, разгаростойкостью и прокаливаемостью. Они легируются молибденом и ванадием, предупреждающими развитие отпускной хрупкости стали. Ме-

ханические свойства стали 5ХНМ сохраняются до температуры 500 °С, ее используют для изготовления крупных ковочных штампов сложного профиля. Штампы средних размеров изготавливают из сталей 5ХГМ, 5ХНВС. Для небольших штампов применяют сталь 5ХНВ, характеризующуюся меньшей прокаливаемостью.

Термическая обработка штампов включает их нагрев под закалку до 820...880 °С с применением средств защиты от окисления и обезуглероживания, так как продолжительность нагрева достигает 20...25 ч. Последующее охлаждение проводят на воздухе или после подстуживания до 750...780 °С в масле по способу прерывистой закалки.

Отпуск штампов, к твердости и износостойкости которых предъявляются повышенные требования, проводят при 480...520 °С. Штампы для деформирования крупных заготовок отпускают при 520...540 °С на более низкую твердость. Крупные штампы, которые должны иметь повышенную вязкость, подвергают отпуску при 540...580 °С. Учитывая высокую твердость термообработанных сталей, в ряде случаев механическую обработку деталей проводят до закалки.

Для изготовления технологической оснастки (форм), применяемой при литье металлов под давлением, применяют стали повышенной теплостойкости (для литья меди) и разгаростойкости (для литья алюминия, магния и их сплавов). Такие стали должны выдерживать периодическое воздействие повышенных температур (до 1000 °С).

Стали для штампов горизонтально-ковочных машин и прессов должны обладать стойкостью к воздействию высоких давлений и температур. Для жестких условий эксплуатации используют штампы из комплексно легированных сталей. Эти стали при закалке нагревают до температур 1025...1125 °С с целью максимального растворения карбидов и получения после закалки высоколегированного мартенсита. Для повышения твердости отпуск проводят при

температуре 560...580 °С. Тяжело нагруженный инструмент, рабочие поверхности которого разогреваются до 700 °С, изготавливают из стали с повышенным содержанием вольфрама (3Х2В8Ф5, 4Х2В5МФ).

Инструмент, используемый при резких перепадах температуры, получают из сталей 4Х5ФС, 4Х5В2ФС, 4Х4ВМФС. Легирование этих сталей хромом (4...5%) обеспечивает высокую их окалинстойкость и износостойкость при нагреве.

Литьевые формы для переработки пластмасс изготавливают из сталей 4ХВС2, Х12, 7Х3, 8Х3, 40Х, 30ХГС. С целью повышения износостойкости и коррозионной стойкости, улучшения качества поверхности и сохранения стабильных размеров оформляющих поверхностей детали таких форм подвергают азотированию, цианированию, борированию, хромированию и поверхностной обработке других видов.

Твердые сплавы — материалы, состоящие из высокотвердых и тугоплавких карбидов ванадия, титана, тантала с металлической связкой, полученные методами порошковой металлургии.

Порошки WC, TiC, TaC смешивают с кобальтовой связкой, прессуют и спекают при 1400...1550 °С в среде водорода или в вакууме.

В зависимости от состава карбидной основы твердые сплавы подразделяются на вольфрамовые, титановольфрамовые и титанотанталовольфрамовые.

Структура вольфрамовых сплавов состоит из зерен карбида WC, связанных кобальтом. Теплостойкость сплавов ВК — до 800 °С. Чем мельче частицы карбида и меньше содержание связки, тем выше износостойкость и меньше вязкость сплавов.

Титановольфрамовые сплавы — это сплавы TiC — WC — Co. При спекании порошков образуется твердый раствор (Ti, W)C, имеющий большую твердость, чем WC. Структура таких сплавов зависит от соотношения карбидов. При

высоком содержании TiC образуется одна карбидная фаза (Ti, W)C. Инструменты из сплавов такой структуры обеспечивают повышенную скорость резания. В сплавах других марок карбиды WC присутствуют в виде отдельных кристаллов. Теплостойкость сплавов этой группы составляет 900...1000 °C.

Структура титанотанталовольфрамовых сплавов TiC–TaC–WC–Co представляет собой твердый раствор (Ti, Ta, W)C и кристаллы WC.

Твердые сплавы маркируются буквами и цифрами: вольфрамовые — ВК (BK3, BK6, BK8 и др.), титановольфрамовые — ТК (Т15К6, Т5К10, Т14К8 и др.), титанотанталовольфрамовые — ТТК (ТТ7К12, ТТ8К6, ТТ20К9 и др.). В марках сплавов последние цифры (после буквы К) показывают содержание кобальта в процентах. Цифры после букв Т и ТТ указывают содержание в процентах карбидов титана и суммарное содержание карбидов титана и тантала соответственно. Твердые сплавы имеют высокие модуль упругости (480 000...680 000 МПа), предел прочности при сжатии (до 6000 МПа), твердость (74...76 HRC), теплостойкость (до 1000 °C). Главными недостатками твердых сплавов являются их хрупкость и трудность механической обработки.

Твердые сплавы в виде пластин механическим способом крепят на режущем инструменте. Инструменты с твердосплавными пластинами применяют в наиболее тяжелых условиях резания с максимальными скоростями.

4.4. Алюминий и сплавы на его основе

Свойства алюминия и классификация его сплавов. Алюминий (Al) — один из самых распространенных материалов в машиностроении, электротехнике. Мировое ежегодное производство его превышает 15 млн т. Алюминий в

виде соединений широко распространен в природе, занимает первое место среди металлов и третье среди всех элементов. К числу главных достоинств алюминия как машиностроительного материала относятся его высокие удельная прочность, электро- и теплопроводность и коррозионная стойкость. Для повышения физико-механических характеристик и обрабатываемости алюминий легируют различными компонентами. В качестве конструкционных материалов в авиа-, корабле- и машиностроении широко применяют сплавы на основе алюминия — дуралюмины, силумины, магналины, получаемые методом литья, а также материалы, получаемые методами порошковой металлургии, — САП и САС.

Сплавы на основе алюминия классифицируют по технологии изготовления, степени упрочнения после термической обработки и эксплуатационным свойствам. Это перспективный машиностроительный материал. Особый интерес представляют сплавы алюминия, получаемые методом порошковой металлургии. Они обладают высокими прочностью, коррозионной стойкостью, жаропрочностью. Спеченные материалы на основе алюминия применяют вместо более тяжелых металлических сплавов. Материалы на основе алюминия способны существенно изменять прочностные и технологические характеристики в результате термической обработки.

Алюминий — серебристо-белый металл с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой. Температура плавления $660\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Наиболее характерными его свойствами являются небольшая плотность (2700 кг/м^3 , высокие электропроводность ($\sigma = 2,7 \cdot 10^{-8}\text{ Ом/м}$) и пластичность. Алюминий хорошо сваривается, обрабатывается давлением, но, однако, плохо обрабатывается резанием, характеризуется большой литевой усадкой. На воздухе алюминий легко окисляется с образованием плотной пленки оксида Al_2O_3 , обеспечиваю-

щей его высокую коррозионную стойкость. Механические свойства алюминия сравнительно невысоки и зависят от чистоты материала.

В зависимости от содержания постоянных примесей (Fe, Si, Cu, Zn, Ti) различают алюминий особой чистоты А 999 (0,001% примесей), высокой чистоты А 995, А 99, А 97, А 95 (0,005 ... 0,5% примесей) и технической чистоты А85, А 8, А 7, А 5, А 0 (0,15...1,0% примесей). Примеси оказывают существенное влияние на электрические и технологические свойства алюминия, его коррозионную стойкость. Железо и кремний являются главными примесями алюминия. Железо обуславливает снижение электропроводности и пластичности и некоторое увеличение прочности алюминия. Кремний, как и медь, магний, цинк, марганец, никель, хром, относится к основным добавкам, упрочняющим алюминий. Вследствие невысоких прочностных характеристик алюминий применяется для изготовления ненагруженных деталей и элементов конструкций, главными эксплуатационными качествами которых являются теплопроводность, коррозионная стойкость, небольшая масса. Технический алюминий АД и АД1 выпускают в виде полуфабрикатов: листов, прутков, профилей. Алюминий высокой чистоты применяют для изготовления фольги, токопроводящих и кабельных изделий. Для получения алюминия особо высокой чистоты используют метод зонной перекристаллизации, основанный на различной растворимости примесей в твердой и жидкой фазах. Этим методом получают алюминий с содержанием примесей 0,0001%.

В машиностроении широкое применение получили сплавы на основе алюминия. Для легирования алюминия применяют медь, магний, кремний, марганец, цинк, в меньшей мере — литий, никель, титан, бериллий, олово. Большинство легирующих элементов образуют с алюминием твердые растворы и интерметаллидные фазы: CuAl_2 , Mg_2Si , Al_2CuMg , Al_3Mg и др.

Сплавы на основе алюминия классифицируются по технологии изготовления, степени упрочнения после термической обработки и эксплуатационным свойствам.

Деформируемые сплавы. К этой группе относятся сплавы на основе алюминия, перерабатываемые в изделия методами деформирования. Различают сплавы, упрочняемые и не упрочняемые термической обработкой.

В группе деформируемых сплавов алюминия, упрочняемых термической обработкой, различают сплавы нормальной прочности, высокопрочные сплавы, жаропрочные сплавы и сплавы дляковки и штамповки.

Типичным представителем сплавов нормальной прочности являются дуралюмины, относящиеся к системе Al–Cu–Mg, которые маркируют буквой Д. Марганец повышает коррозионную стойкость, температуру рекристаллизации и улучшает механические свойства дуралюминов.

Для упрочнения сплавов применяют закалку с температуры 415...505 °С (Д 1, Д 18) или 490...500 °С (Д 16) с последующим охлаждением в холодной воде. Закаленные дуралюмины подвергают старению, способствующему увеличению их коррозионной стойкости. В процессе естественного (несколько суток) или искусственного старения (10...24 ч) повышается прочность сплава вследствие распада пересыщенного твердого раствора. Для повышения же коррозионной стойкости сплавы плакируют техническим алюминием или подвергают анодной поляризации.

Дуралюмины широко используются в авиации: из сплава Д 1 изготавливают лопасти винтов, из Д 16 — несущие элементы фюзеляжей самолетов, сплав Д 18 — один из основных заклепочных материалов.

К высокопрочным сплавам алюминия относят сплавы В 95, В 96, системы Al–Zn–Mg–Cu. В качестве легирующих добавок используют марганец и хром, которые увеличивают коррозионную стойкость и эффект старения сплава. Для достижения требуемых прочностных свойств

($\sigma_b = 600 \dots 700$ МПа) сплавы закаливают при $460 \dots 480$ °С с последующим искусственным старением при $120 \dots 140$ °С. Высокопрочные сплавы превосходят дуралюмины по прочностным показателям, однако менее пластичны, более чувствительны к концентраторам напряжений и воздействию коррозионных сред под напряжением. Для повышения коррозионной стойкости изделия плакируют сплавом Al + 1% Zn. Высокопрочные сплавы применяют для изготовления наружных конструкций в авиастроении с температурой длительной эксплуатации до 120 °С.

Для изделий, эксплуатируемых при температурах до 300 °С, используют жаропрочные сплавы АК-4, АК-4-1. Они имеют сложный химический состав, легированы железом, никелем, медью и другими элементами, образующими упрочняющие фазы CuAl_2 , CuMgAl_2 , $\text{Al}_{12}\text{Mn}_2\text{Cu}$ и др. Жаропрочность сплавам придает легирование медью, марганцем, титаном, замедляющими диффузионные процессы. Детали из жаропрочных сплавов используют после закалки и искусственного старения.

Сплавы дляковки и штамповки обладают высокой прочностью, удовлетворительно перерабатываются литьем, при горячем деформировании в них не образуются трещины. Типичными представителями таких материалов являются сплавы марок АК 6, АК 8 системы Al–Cu–Mg с добавками кремния.

Ковку и штамповку производят при $450 \dots 475$ °С. Сплавы применяют после закалки и старения для изготовления средненагруженных деталей сложной формы (АК 6) и нагруженных штампованных деталей.

Состав и свойства некоторых деформируемых сплавов, упрочненных термической обработкой, приведены в табл. 5.

К неупрочняемым термической обработкой деформируемым сплавам относят сплавы Al–Mn, Al–Mg. Они отличаются высокой пластичностью, коррозионной стойкостью, хорошо свариваются. Сплавы этой группы исполь-

зуют в отожженном, нагартованном и полунагартованном виде.

Для устранения дендритной ликвации деформируемых сплавов проводят гомогенизационный отжиг слитков при 450...520 °С в течение 4...40 ч с последующим охлаждением на воздухе или в печи. Деформированные заготовки подвергают рекристаллизационному отжигу при 350...500 °С в течение 0,5...2 ч. Эта операция способствует снятию наклепа и получению мелкозернистой структуры металла. Из неупрочняемых сплавов изготавливают емкости для жидкостей, трубы, корабельные конструкции, детали вагонов. Типичные представители сплавов — АМц, АМг2, АМг5 (табл. 5).

Литейные сплавы. Для изготовления деталей методом литья применяют алюминиевые сплавы систем Al-Si, Al-Cr, Al-Mg. Для улучшения механических свойств сплавы легируют титаном, цирконием, бором, ванадием. Главными достоинствами литейных сплавов являются жидкотекучесть, небольшая усадка, хорошие механические свойства (табл. 6).

Применяют следующие виды термической обработки литейных сплавов: для улучшения прочности и обработки резанием — искусственное старение при 175 °С в течение 5–20 ч (T_1); для снятия литейных и остаточных напряжений и повышения пластичности — отжиг при 300 °С в течение 5...10 ч с охлаждением на воздухе (T_2); для повышения прочности — закалку (510...545 °С) и естественное или искусственное (150...200 °С) старение полное (3...5 ч) или кратковременное (2...3 ч) (T_3 , T_4 , T_5 , T_6); для стабилизации структуры и объема — закалку и стабилизирующий отпуск при 230...250 °С в течение 3...10 ч (T_7); для повышения пластичности и стабильности размеров — закалку и смягчающий отпуск при 240...260 °С в течение 3...5 ч (T_8).

Лучшими литейными свойствами в этой группе материалов обладают сплавы алюминия с кремнием — силумины. Структура силуминов близка к эвтектической, что обус-

Состав и свойства деформируемых алюминиевых сплавов

Тип сплава	Марка	Содержание компонентов, %						Показатели свойств		
		Mn	Mg	Si	Cu	Fe	Других элементов	σ _в , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %
Не упрочняемые термической обработкой	АМц	1,0...1,6	—	—	—	—	До 1,8 (примеси)	130 (220)*	50 (180)*	50 (5)*
	АМг2	0,2...0,6	1,8...2,8	—	—	—	До 1,2 (примеси)	190 (250)*	100 (210)*	23 (6)*
	АМг3	0,3...0,6	3,2...3,8	0,5...0,8	—	—	До 0,9 (примеси)	200 (240)*	100 (200)*	15 (7)*
Сплавы нормальной прочности**										
Упрочняемые термической обработкой	Д 1	0,4...0,8	0,4...0,8	—	3,8...4,8	—	До 1,9 (примеси)	210 (420)	110 (240)	18 (18)
	Д 16	0,3...0,9	1,2...1,8	—	3,8...4,9	—	До 1,5 (примеси)	210 (450)	110 (330)	18 (17)
	Высокопрочные сплавы									
	В 93	—	1,6...2,2	—	0,8...1,2	0,2...0,45	6,3...7,3 (Zn) До 0,4 (примеси)	490	440	6

Состав и свойства деформируемых алюминиевых сплавов

	В 95	0,2...0,6	1,8...2,8	—	1,4...2,0	—	5,0...7,0 (Zn) 0,1...0,25 (Cr) До 1,1 (примеси)	560	530	8
	В 96	0,2...0,5	2,5...3,2	—	2,2...2,8	—	7,6...8,6 (Zn) 0,1...0,25 (Cr)	870	630	7
	Сплавы дляковки и штамповки									
	АК 4	—	1,4...1,8	0,5...1,2	1,9...2,5	0,8...1,3	0,8...1,3 (Ni) До 0,6 (примеси)	420	350	10
	АК 6	0,4...0,8	0,4...0,8	0,7...1,2	1,8...2,6	—	До 1,2 (примеси)	390	280	10
	АК 8	0,4...1,0	0,4...0,8	0,6...1,2	3,9...4,8	—	До 1,2 (примеси)	480	380	10
Жаропрочные сплавы										
	АК 4-1	—	1,4...1,8	—	1,9...2,5	0,8...1,3	0,8...1,3 (Ni) 0,02...0,1 (Ti) До 0,85 (примеси)	430	280	13
	Д 20	0,4...0,8	—	—	6,0...7,0	—	0,1...0,2 (Ti) До 0,95 (примеси)	400	250	12

*В скобках даны значения показателей для сплава в нагартованном состоянии.

**В скобках – значения показателей для закаленных и естественно состаренных сплавов.

Таблица 6

Состав, свойства и способы переработки литейных алюминиевых сплавов

Марка сплава	Содержание компонентов, %						Режим термо-обработки	Свойства				Способ литья
	Si	Mg	Cu	Mn	Ti	Других элементов		Ув, МПа	У _{0,2} , МПа	д, %	НВ	
АЛ1	—	1,25... 1,75	3,75... 4,5	—	—	1,75... 2,25 (Ni)	T5 T7	210 180	—	0,5 1	95 80	3; О; В; К
АЛ2	10... 13	—	—	—	—	—	T2	180	90	5	50	3; О; В; К; Д
АЛ4	8...10	0,17... 0,3	—	0,25... 0,35	—	—	T5 T1	220 180	170 140	4 2	70 65	3; О; В; К; ДЗ; О
АЛ8	—	9,5... 11,5	—	—	—	—	T4	350	170	10	80	3; О; В; К
АЛ27	—	9,5... 11,5	—	—	0,05... 0,15	0,05... 0,15 (Be)	T4	360	180	18	90	3; О; К; Д
АЛ29	0,5... 1,0	6,0... 8,0	—	0,25... 0,6	—	—	—	210	—	3	60	Д
АЛ7	—	—	4...5	—	—	—	T4 T5	240 260	160 200	7 3	65 85	3; О; В; К

Обозначения: З – в землю; О – в оболочковые формы; В – по выплавляемым моделям; К – в кокиль; Д – под давлением.

ловливает высокую их жидкотекучесть, малые усадку и проницаемость. Силумины хорошо обрабатываются резанием, свариваются. Используются для отливки деталей ответственного назначения: корпусов компрессоров, блоков, поршней цилиндров и др.

Сплавы алюминия с магнием (магналины) вследствие отсутствия в структуре эвтектических фаз имеют недостаточно высокие литейные свойства, чувствительны к примесям, характеризуются повышенной проницаемостью. Достоинствами магналинов являются высокая коррозионная стойкость, прочность, обрабатываемость резанием. Сплавы легируют бериллием для уменьшения окисляемости расплава. Их механические свойства улучшают легированием титаном и цирконием. Для обеспечения оптимальных механических свойств изделия из магналинов закаляют с 530 °С, охлаждают в масле. Рассматриваемые сплавы применяют в авиастроении для изготовления нагруженных деталей, эксплуатируемых во влажной среде. Марки магналинов — АЛ 8, АЛ 27, АЛ 29.

Литейные сплавы алюминия с медью обладают низкими коррозионной стойкостью, литейными свойствами. Сплавы этого типа характеризуются высокими прочностными свойствами при нормальных и повышенных температурах, поддаются обработке резанием. Для упрочнения сплавы подвергают закалке и старению при 150...175 °С в течение 3...5 ч. Сплав АЛ 7 применяют для изготовления небольших деталей простой конфигурации, работающих при средних нагрузках и температурах до 200 °С.

Подшипниковые сплавы. Алюминиевые сплавы (табл. 7) относят к эффективным подшипниковым материалам. Наибольшее применение из алюминиевых подшипниковых материалов получил сплав АСМ. По антифрикционным свойствам он близок к свинцовой бронзе, однако превосходит ее по коррозионной стойкости и технологичности (рис. 5).

Таблица 7

Состав и свойства алюминиевых подшипниковых сплавов

Сплав	Содержание компонентов, %					Показатели свойств				
	Cu	Fe	Mg	Ni	Si	Других эле- ментов	У _т , МПа	д, %	У _в , МПа	НВ при 20 °С 100 °С
АСС-6-5	-	-	0,5	-	-	5...6 (Sb) 4...5 (Pb)	27/39	13,9	81/307	31,4 28,2
АСМ	-	-	0,5	-	-	3...5 (Sb)	32/97	29,4	84/577	25,6
АЖ 6-5	-	4,5 ... 6	0,35 ... 0,55	-	-	-	-	10	110/329	37 42
Альфу-син	7,0 ... 9,0	До 1	-	-	1,0 ... 1,25	-	100 ... 120	0,4	16/30	60 ... 70 -
А03-1	0,8 ... 1,2	-	-	0,3 ... 0,5	1,7 ... 2,1	2...4 (Sn)	-	2	11	42 -
А09-2	2,0 ... 2,5	-	-	0,8 ... 1,2	0,3 ... 0,7	8...10 (Sn)	-	4,5	15	55 -
А020-1	0,7 ... 1,2	-	-	-	-	17 ... 23 (Sn)	-	30	11	30 -
АН-2,5	-	-	-	2,7 ... 3,3	-	-	-	20	12	35 -

Примечания: 1. В числителе даны значения показателей при растяжении, в знаменателе – при сжатии.

2. Свойства сплава А020-1 – после прокатки и отжига.

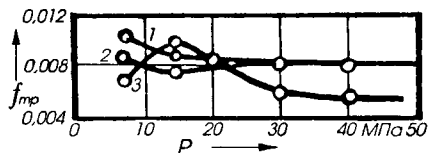


Рис. 5. Коэффициент трения $f_{тр}$ для сплавов АСМ (1), АСМЦ (2), АСС-6-5 (3) в зависимости от удельной нагрузки p

Сплав АСС-6-5 содержит в своем составе свинец (5%), что придает ему высокие противозадирные свойства. Подшипники скольжения из сплавов АСМ и АСС-6-5 применяются взамен бронзовых в дизельных двигателях.

Из алюминиевых сплавов, легированных оловом, изготавливают тяжелонагруженные подшипники скольжения в автомобилестроении, а также в судовом и общем машиностроении.

Разработаны высокооловянные сплавы на основе алюминия, по триботехническим свойствам не уступающие бронзам.

Алюминиевые сплавы характеризуются более высоким коэффициентом теплового расширения по сравнению с чугунами и сталями. В связи с этим монометаллические подшипники из них ограничено применяются в практике машиностроения. Более широкое распространение получили биметаллические материалы, представляющие собой слой алюминиевого сплава, нанесенный на стальное основание. Биметаллы обеспечивают надежную работу узлов трения при нагрузках 20...30 МПа и скоростях скольжения до 20 м/с.

Спеченные сплавы. Материалы на основе алюминия, полученные методами порошковой металлургии, обладают по сравнению с литейными сплавами более высокой прочностью, стабильностью свойств при повышенных температурах, коррозионной стойкостью. Различают материалы из спеченных алюминиевых порошков (САП) и спеченные алюминиевые сплавы (САС).

Материалы из спеченных алюминиевых порошков состоят из дисперсных алюминия и оксида алюминия Al_2O_3 . Порошок для спекания получают из технически чистого алюминия распылением в азоте с последующим измельчением в шаровых мельницах. Чешуйчатые частицы алюминия в процессе размола покрываются тонкой пленкой стеарина.

В процессе диспергирования частиц алюминия на их поверхности образуется оксидная пленка толщиной 0,01...0,1 мкм. Дисперсия алюминиевого порошка и содержание в нем Al_2O_3 зависят от продолжительности измельчения. В готовом к переработке спеканием полуфабрикате от 6 до 22% Al_2O_3 .

Технологический процесс получения изделий из САП состоит из операций изготовления заготовок и последующей их механической обработки. Заготовки получают брикетированием (холодным или с подогревом) порошка с последующим спеканием при 590...620 °С и давлениях 260...400 МПа. Спеченная заготовка имеет гомогенную структуру: дисперсные частицы Al_2O_3 равномерно распределены в алюминиевой матрице. Частицы оксидов препятствуют движению дислокации в материале, благодаря чему обеспечиваются высокие прочностные характеристики материалов из САП. Они сохраняются при изменении температуры благодаря сохранению стабильного соотношения Al/Al_2O_3 . По стойкости к воздействию температуры материалы из САП превосходят жаропрочный сплав ВД 17 (рис. 6).

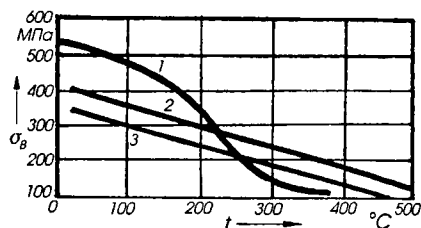


Рис 6. Зависимость предела прочности σ_b от температуры для материалов ВД-17 (1), САП-3 (2), САП-2 (3)

Таблица 8

*Свойства и состав материалов
из спеченных алюминиевых порошков.*

Марка материала	Содержание, Al_2O_3 , %	Температура испытаний, °C	Показатели свойств		
			σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %
САП-1*	6 ... 9	20	290	220	7
		350	150	130	8
		500	70	55	2,5
САП-2	9,1 ... 13	20	350	280	4
		350	170	140	3
		500	100	70	2,5
САП-3	13,1 ... 17	20	410	320	3
		350	190	150	1,5
		500	120	90	1,5
САП-4	18 ... 22	20	450	370	1,5
		500	130	100	1,3

*Приведены свойства материала в виде прессованного и штампованного полуфабриката.

Состав и свойства типичных представителей материалов из САП приведены в табл. 8. САП применяют для изготовления деталей повышенной прочности и коррозионной стойкости, эксплуатируемых при рабочих температурах до 500 °C.

Спеченные алюминиевые сплавы получают из порошков алюминия с небольшим содержанием Al_2O_3 , легированных железом, никелем, хромом, марганцем, медью и другими элементами. Эти материалы по сравнению с литейными сплавами аналогичного состава имеют более высокую прочность при повышенных температурах, но меньшую пластичность.

Представителем этой группы материалов является САС 1, содержащий 25 ... 30% Si, и 7% Ni, применяемый взамен более тяжелых материалов в приборо- и машиностроении.

4.5. Медь и сплавы на ее основе

Свойства меди и классификация медных сплавов.

Медь (Cu) — широко применяемый в электротехнике и в машиностроении материал. Мировое производство меди растет и соизмеримо с объемами производства алюминия, хотя содержание меди в земной коре невелико (0,01%).

Главными достоинствами меди являются высокие тепло- и электропроводность, пластичность, коррозионная стойкость. Существенные недостатки, свойственные меди: низкие литейные свойства, плохая обрабатываемость резанием, относительно невысокие прочностные характеристики.

Наиболее распространены в качестве машиностроительных материалов сплавы меди с цинком, оловом, свинцом и другими элементами — латуни, бронзы. Известны специальные виды бронз — мельхиоры, нейзильберы, куниали, копели. Латуни и бронзы получили широкое применение в качестве материалов, используемых для изготовления коррозионно-стойких, антифрикционных деталей машин и механизмов широкой номенклатуры.

Примеси оказывают существенное влияние на физико-механические характеристики меди. Их можно условно разделить на следующие группы: снижающие прочность при горячей и холодной обработке давлением (O_2 , Pb, S, Se, Fe, Sb, Bi); улучшающие обрабатываемость резанием (Se, Pb, Te, Si); понижающие тепло- и электропроводность (Pb, As, Sb, Fe, Al, P); снижающие коррозионную стойкость (O_2 , Fe); повышающие коррозионную стойкость (Be, Al); повышающие прочность меди (Fe, P).

Медь — металл красно-желтого цвета. Имеет решетку гранецентрированного куба. Температура плавления 1083 °С. Плотность меди 8900 кг/м³, удельное электросопротивление $1,7 \cdot 10^{-8}$ Ом·м.

Свойства меди в значительной мере определяются растворимостью примесей в медной матрице. По этому признаку различают примеси, растворяющиеся в меди (Ni, Zn, Sb, Al, H₂, As, Sn, S), практически не растворяющиеся и ограниченно растворяющиеся (O₂, Fe, Bi, Pb, Se, Te, P).

Согласно ГОСТ 859–78, выпускают медь следующих марок: катодная — МВ4к, М00к, М0ку, М0к, М1к; бескислородная — М00б, М0б, М1б; катодная переплавленная — М1у; раскисленная — М1р, М2р, М3р, М3. По содержанию примесей различают марки меди М00 (99,99% Cu), М0 (99,95 % Cu), М1 (99,9% Cu), М2 (99,7% Cu), М3 (99,50% Cu).

Легирование меди осуществляют с целью придания сплаву требуемых механических, технологических, антифрикционных и других свойств.

Наибольшее применение в настоящее время получили сплавы меди, содержащие цинк, олово, алюминий, кремний, бериллий, марганец, никель. Химические элементы, используемые в медных сплавах, обозначают в марках сплавов следующими индексами. Al — А; Ва — Бр; W — Вам, Внм, Вэл; Вi — Ви; V — В; Cd — Гм; Ga — Гл; Ge — Г; Fe — Ж; Au — Зл; Co — К (Ко); Si — Кр (К); Mg — Мг; Mn — Мц; Си — М; As — Мш; Ni — Н; Sn — О; Pb — С; Se — Ст; Ag — Ср; Sb — Су; Ti — Ти; Р — Ф; Zn — Ц и т. д.

Медные сплавы классифицируют по химическому составу на латуни, бронзы, медно-никелевые сплавы; по технологическому назначению — на деформируемые и литейные; по изменению прочности после механической обработки — на упрочняемые и неупрочняемые термической обработкой.

Сплавы меди, в которых главным легирующим компонентом является цинк, называют латунями в зависимости от содержания.

В легирующих компонентах различают двойные (простые) и многокомпонентные (легированные) латуни.

Двойные латуни маркируют буквой Л и цифрами, показывающими среднее содержание меди в сплаве. Например, в латуни марки Л90 содержится 90% меди, остальное — цинк.

В марках многокомпонентных латуней группы букв и цифр, стоящих после них, обозначают легирующие элементы и их содержание в процентах. Например, латунь алюминиево-никель-кремнисто-марганцевая ЛАНКМц 75-2-2,5-0,5-0,5 содержит 75% меди, 2% алюминия, 2,5% никеля, 0,5% кремния, 0,5% марганца, остальное — цинк.

Бронзы — сплавы меди, основными компонентами которых являются олово, алюминий, бериллий, кремний, свинец и др. Цинк может присутствовать в составе бронзы в качестве легирующей добавки. Бронзы маркируются буквами Бр и цифрами аналогично маркировке латуней. Например, бронза марки Бр ОФ 6,5-0,15 содержит 6,5% олова, 0,15% фосфора, остальное — медь.

Сплавы меди с никелем и другими легирующими элементами, представляющими собой по существу бронзы особого вида, называют *мельхиорами*, *нейзильберами*, *куниалями*, *копелями* и др. Принцип маркировки таких сплавов такой же, как и для латуней и бронз. Например, мельхиор МНЖМц 30-1-1 содержит 29 ... 33% никеля и кобальта, по 0,5 ... 1% железа и марганца, остальное — медь. Нейзильбер марки МНЦС 16-29-1,8 включает 15 ... 16,7% никеля и кобальта, 1,6 ... 2% свинца, 51 ... 55% меди, остальное — цинк.

Латуни. Сплавы меди с цинком относятся к числу материалов с высокими механическими и технологическими характеристиками. Диаграмма состояния таких сплавов приведена на рис. 7. При содержании в сплаве до 39% цинка образуется твердый α -раствор, придающий пластичность и обуславливающий обрабатываемость сплава давлением. При температурах 454 ... 468 °С в системе образуется β -фаза, представляющая собой неупорядоченный твердый раствор

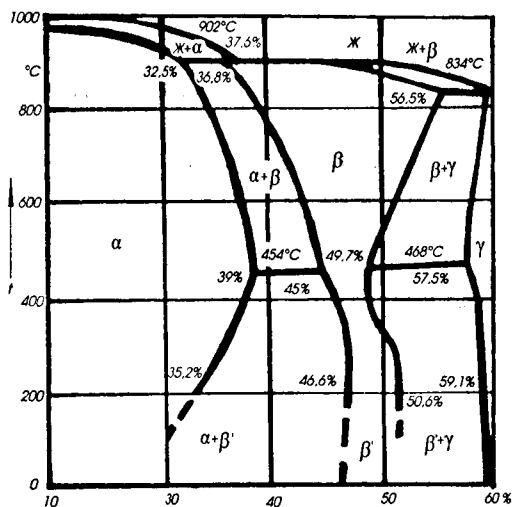


Рис. 7. Диаграмма состояния системы Cu–Zn

цинка в меди. При понижении температуры образуется β' –фаза упорядоченного твердого раствора, что вызывает уменьшение пластичности сплава. Свойства латуней определяются типом преобладания фазы, размером и формой зерна, наличием примесей и легирующих элементов.

Практическое применение находят латуни, содержащие до 45% цинка. В зависимости от его содержания при невысоких температурах латуни могут состоять из α - и $\alpha + \beta'$ -фаз (рис 8). При повышении температуры в сплаве существуют β - и $\alpha + \beta'$ -фазы.

Для улучшения структуры латуни модифицируют введением в расплав добавок, образующих тугоплавкие соединения, которые образуют центры кристаллизации. Существуют модификаторы, замедляющие рост кристаллов. Для модифицирования латуней используют ванадий, ванадий и бор, титан и бор.

Примеси изменяют некоторые свойства латуней. Железо заметно повышает механические и технологические характеристики этих сплавов, свинец ухудшает пластичность.

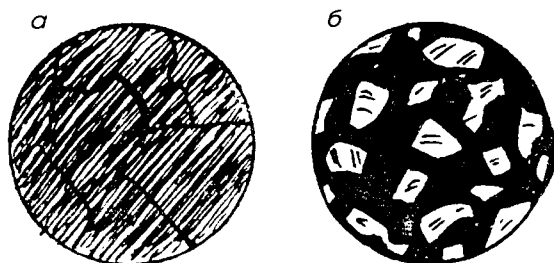


Рис. 8. Характерная микроструктура однофазной (а) и двухфазной латуней (б)

Примеси сурьмы и серы обуславливают разрушение сплава при механической обработке, примеси фосфора — повышение твердости и резкое снижение пластичности. Алюминий, марганец, кремний в виде примесей не оказывают заметного влияния на свойства латуней.

Легирование двойных латуней железом, алюминием, никелем, оловом, марганцем, свинцом и другими элементами позволяет регулировать эксплуатационные свойства сплавов. Легирование латуней способствует увеличению их прочностных характеристик, но уменьшению пластичности. Для повышения коррозионной стойкости в состав латуней вводят алюминий, цинк, кремний, марганец, никель. Обрабатываемость резанием и антифрикционные свойства латуней улучшаются при легировании их свинцом.

В зависимости от основного легирующего компонента различают алюминиевые, кремнистые, марганцевые, никелевые, оловянные, свинцовые и другие латуни.

Алюминиевым латуням свойственны повышенные механические характеристики и коррозионная стойкость. В деформируемых латунях содержится до 4% алюминия, в литейных — до 7%. Характерные представители алюминиевых латуней: ЛА 85-0,5, ЛА 77-2, ЛА Мш 77-2-0,05.

Высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях и в морской воде отличаются **кремнистые латуни**.

При содержании кремния до 3% они обладают высокими механическими свойствами и достаточной пластичностью: при увеличении содержания кремния свыше 4% повышается твердость сплавов, но уменьшается пластичность. В машиностроении применяют кремнистые латуни марок ЛК 80-3, ЛК С65-1, 5-3 и другие.

Широкое применение в судостроении получили *марганцевые латуни* с высокими механическими свойствами, обрабатываемые давлением в горячем и холодном состоянии, стойкие к коррозии в морской воде, хлоридах и перегретом паре. При легировании марганцем структура сплава изменяется незначительно. Представители этой группы сплавов: ЛМц 58-2, ЛМцА 57-3-1.

Никелевые латуни наиболее стойки к растворению цинка из поверхностного слоя изделия, при котором он обогащается медью, образующей гальваническую пару с необесцинкованными частями детали. Такие сплавы имеют высокие механические свойства, хорошо обрабатываются давлением в горячем и холодном состоянии. В машиностроении распространены никелевые латуни марки ЛН 65–5 и другие.

Оловянные латуни, обладающие повышенной коррозионной стойкостью в морской и пресной воде, широко применяют в судостроении. Эти латуни хорошо обрабатываются, имеют повышенные антифрикционные свойства. Типичные представители этой группы: ЛО 90-1, ЛО 70-1, ЛО 62-1.

Свинцовым латуням свойственны повышенные антифрикционные свойства и обрабатываемость резанием. Свинец в этих сплавах присутствует в виде самостоятельной фазы, практически не изменяющей структуры сплава. В машиностроении применяют свинцовые латуни марок ЛС 63-3, ЛС 74-3, ЛС 60-1 и другие.

Латуни перерабатывают в изделия обработкой давлением, резанием, литьем. Некоторые свойства деформируемых и литейных латуней и область их применения приведены в табл. 9.

Бронзы. В зависимости от содержания основных компонентов бронзы можно условно разделить на оловянные, главным легирующим компонентом которых является олово, и безоловянные (специальные), не содержащие олова.

Сплавы меди с оловом содержат α -фазу твердого раствора олова и меди и δ -фазу, являющуюся продуктом эвтектоидного распада γ -фазы. При повышенных температурах в сплавах существуют неустойчивые β - и γ -фазы (рис. 9). Сплавы с пониженным содержанием олова состоят из кристаллов α -раствора; при повышении содержания олова структура бронзы представляет собой смесь кристаллов α -раствора и эвтектоида $\alpha + \beta$. В практике нашли применение бронзы, содержащие до 14% олова.

Оловянные бронзы обладают высокими антифрикционными свойствами, нечувствительны к перегреву, морозостойки, немагнитны. Главными недостатками оловянных бронз являются склонность к образованию пор в отливках (явление обратной ликвации) и поэтому невысокая герметичность отливок, малая жидкотекучесть. Ввиду высокой стоимости двойные оловянные бронзы, содержащие эвтектоид (α - и β -фазы), практически не применяются.

Разработаны сплавы, легированные цинком, свинцом, никелем, фосфором. Последний образует химическое соединение Cu_3P , влияющее на характер кристаллизационных процессов в сплаве. Легирование фосфором повышает механические,

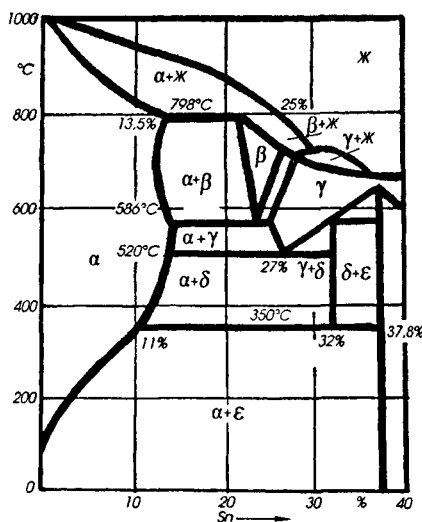


Рис. 9. Диаграмма состояния системы $\text{Cu} - \text{Sn}$

технологические, антифрикционные характеристики оловянных бронз. Введение никеля способствует повышению механических и противокоррозионных свойств двойных сплавов Cu–Sn. При легировании свинцом увеличивается плотность бронз, улучшаются их антифрикционные свойства и обрабатываемость резанием, однако снижаются механические свойства. Легирование цинком улучшает технологические свойства. Введение железа (до 0,09%) способствует повышению механических свойств бронз, однако с увеличением степени легирования резко снижаются их коррозионная стойкость и технологические свойства.

В зависимости от технологии переработки и применения различают деформируемые, литейные и специальные бронзы.

Деформируемые оловянные бронзы содержат до 8% олова. Эти бронзы используют для изготовления пружин и деформируемых деталей. Литейные бронзы содержат свыше 6% олова, обладают высокими антифрикционными свойствами и достаточной прочностью; их используют для изготовления деталей ответственных узлов трения.

Широкое применение получили *специальные бронзы*, в состав которых включены алюминий, никель, кремний, железо, бериллий, хром, свинец и другие элементы. В ряде случаев название бронзы определяется основным легирующим компонентом.

К числу наиболее распространенных сплавов рассматриваемой группы относятся алюминиевые бронзы, обладающие высокими механическими, антифрикционными и противокоррозионными свойствами. Для снижения усадки, окисляемости и склонности к газонасыщению алюминиевые бронзы легируют железом, никелем, марганцем. Их выпускают в виде слитков, деформированных полуфабрикатов. Основное применение алюминиевые бронзы нашли в изготовлении ответственных деталей машин, работающих при интенсивном изнашивании и повышенных температурах.

Сплавы меди с кремнием (кремнистые бронзы) характеризуются высокими антифрикционными, упругими свойствами, коррозионной стойкостью. Кремний образует с медью твердый α -раствор, обеспечивающий хорошую обрабатываемость сплава давлением и его пластичность. Дополнительное легирование кремниевых бронз другими элементами способствует улучшению эксплуатационных и технологических свойств бронз: цинк повышает литейные их свойства, марганец и никель увеличивают коррозионную стойкость и прочность, свинец улучшает обрабатываемость резанием и антифрикционные свойства. Кремнистые бронзы применяют взамен оловянных для изготовления антифрикционных деталей, пружин, мембран приборов и оборудования.

Медь и свинец в твердом состоянии практически не растворяются друг в друге. Поэтому свинцовые бронзы после затвердевания состоят из кристаллов меди с включениями свинца. Образующаяся структура обеспечивает высокие антифрикционные свойства и теплопроводность сплава. Это позволяет использовать свинцовые бронзы в парах трения, эксплуатируемых при высоких относительных скоростях перемещения деталей. Для повышения механических свойств и коррозионной стойкости сплавы легируют никелем, оловом.

Среди медных сплавов бериллиевые бронзы отличаются высокими прочностными свойствами, износостойкостью и стойкостью к воздействию коррозионных сред. Сплавы Cu – Be содержат фазу α -раствора бериллия в меди и γ -фазу электронного соединения. С понижением температуры содержание α -фазы уменьшается, что обуславливает эффект термического упрочнения бериллиевых бронз при закалке и искусственном старении. Бериллиевые бронзы обеспечивают работоспособность изделий при повышенных температурах (до 500 °C), хорошо обрабатываются резанием и свариваются. Бронзы этого типа используют для изготовления деталей ответственного назначения, эксплу-

атируемых при повышенных скоростях перемещения, нагрузках, температуре.

Для снижения стоимости бронзы легируют марганцем, титаном, никелем, кобальтом. Состав, механические свойства и область применения бронз различных типов приведены в табл. 10.

4.6. Сплавы цветных металлов с высокой удельной прочностью, тугоплавкие и антифрикционные

Тугоплавкие металлы и сплавы. В связи с развитием авиационной и космической техники, атомной энергетики возрастает потребность в материалах с повышенной температурой плавления. К тугоплавким металлам, характеризующимся температурой плавления выше 1539 °С, относят титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден, рений, осмий, родий. Металлы платиновой группы также тугоплавкие, но по общепринятой классификации их относят к благородным.

Свойства некоторых тугоплавких металлов приведены в табл. 11. Гафний, родий, осмий, рений относят к редким элементам. Наиболее доступны и широко используются в практике вольфрам, молибден, тантал, титан, цирконий.

Тугоплавкие металлы и сплавы применяют для изготовления деталей самолетов и ракет в электровакуумных и нагревательных приборах, электрических контактах и т. д. Это обусловлено оптимальным сочетанием механических, электрических и физических свойств тугоплавких сплавов.

Механические свойства тугоплавких металлов зависят от их чистоты (содержания примесей), термической и механической обработки. Примеси N₂, C, O₂, H₂ охрупчивают вольфрам, тантал, молибден, ниобий. Предварительное пластическое деформирование с последующим отжигом способствует повышению прочности тугоплавких металлов.

Таблица 10

Состав, механические свойства и область применения бронз

Марка бронзы	Содержание компонентов, %						Показатели свойств**				Вид полуфабриката		
	Sn	Zn	Ni	Pb	P	Al	Fe	Be	У _в , МПа	д, %		НВ	F _г со смазочным материалом
Оловянные литейные бронзы													
Бр ОЦСН 3-7-5-1	2,5...4	6...9,5	0,5...2	3...6	-	-	-	-	210	5	60	-	Арматура, работающая в морской и пресной воде
Бр ОЦС 3-12-5	2,5...3,5	8...15	-	3...6	-	-	-	-	180	8	60	-	То же
Бр ОЦС 5-5-5	4...6	4...6	-	4...6	-	-	-	-	150	6	60	0,009	Антифрикционные детали
Оловянные деформируемые бронзы													
Бр ОФ 6,5-0,15	6...7	-	-	-	0,1...0,25	-	-	-	400	65	70	0,01	Пружины и упругие элементы, небольшие антифрикционные детали
Бр ОЦС 4-4-2-5	3,5...4,5	3,5...4,5	-	1,5...3,5	-	-	-	-	350	40	60	0,016	Вкладыши подшипников

Таблица 11

Свойства тугоплавких металлов

Показатель	Значение показателя для металлов									
	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Re
Плотность, кг/м ³	4510	6450	13310	6110	8570	1660	7190	1020	1930	2160
Температура, °С: плавления	1668	1860	2222	1900	2500	2996	1910	2625	3410	3180
кипения	3277	3700	5400	3400	5127	5300	2469	4800	5939	5900
Коэффициент теплопроводности $\lambda \cdot 4,19 \cdot 10^{-3}$, Вт/(м·К)	0,037	0,035	0,053	0,074	0,125	0,13	0,165	0,35	0,476	0,17
Температурный коэффициент линейного расширения, $б \cdot 10^{-6}$, 1/°С	8,3	6,3	5,9	10,6	7,1	6,6	6,7	5,49	4,0	6,8
Удельное электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^{-6}$, Ом·м	0,47	0,45	—	0,26	0,13	0,15	0,15	0,052	0,055	—
Предел прочности, МПа	400 ... 450	250	400 ... 450	220 ... 480	300 ... 450	450 ... 550	300 ... 350	700	1000 ... 1200	500
Относительное удлинение, %	30 ... 40	15 ... 30	30	17	20	25 ... 35	15	40	0	24
Твердость, НВ	130 ... 150	65	120	70	75	45 ... 125	100	125	350	250

К числу важнейших эксплуатационных характеристик тугоплавких металлов относятся рабочая температура, плотность тока термоэмиссии, удельное электрическое сопротивление. Температура применения этих металлов определяется скоростью их испарения в вакууме. Она характеризует стабильность параметров радио- и электронной аппаратуры. Благодаря высоким рабочим характеристикам тугоплавкие металлы обеспечивают большую плотность тока эмиссии. Это позволяет применять их для изготовления катодов накала в осветительных установках с высокой энергией излучения, в рентгеновской технике.

Тугоплавкие сплавы W–Mo, W–Cu, W–Ag применяют в высоконагруженных электрических контактах, поскольку они обладают высоким сопротивлением электроэрозионному изнашиванию.

Вольфрам относится к числу наиболее тугоплавких металлов ($T_{пл} = 3410\text{ }^{\circ}\text{C}$). В основном применяется в производстве твердых сплавов и для легирования сталей. В последнем случае используют сплав W–Fe (ферровольфрам), содержащий легирующие элементы.

Ниобий нашел широкое применение в атомной технике, электротехнике, радиоэлектронике, в производстве жаропрочных, инструментальных сталей и твердых сплавов. В соединении с танталом образует ряд ценных сплавов.

Тантал по стойкости к воздействию коррозионных сред уступает лишь благородным металлам. Его применяют в производстве сплавов повышенной износо- и коррозионной стойкости. Карбиды тантала применяют для получения твердых сплавов.

Рений сочетает высокие механические и упругие свойства, коррозионную стойкость. Сплавы рения с молибденом, никелем характеризуются высокой прочностью при повышенной температуре.

Цирконий относится к числу наиболее широко применяемых тугоплавких металлов благодаря его достаточной

распространенности в природе, коррозионной стойкости, технологичности. Для повышения механических свойств цирконий тщательно очищают, подвергают наклепу. Этот металл активно взаимодействует с водородом, кислородом и азотом с образованием химических соединений. Циркониевые детали применяют в качестве геттеров — элементов, поглощающих газы за счет хемосорбции, — в вакуумных приборах. Легированные оловом, железом, хромом и никелем сплавы на основе циркония используют в качестве конструкционных материалов в атомной энергетике.

В последнее время в практике все большее распространение получают многослойные материалы на основе тугоплавких металлов. Их получают прокаткой пакета, состоящего из различных металлов, в безокислительной среде. Металлом прокатки получены ленты Ta–Nb–Ta, Nb–Mo–Nb–Mo–Nb и др. Разработаны композиционные материалы на базе коррозионно-стойких сталей и тугоплавких металлов.

Тугоплавкие металлы, как правило, перерабатывают методами порошковой металлургии. Все более широкое применение для получения и переработки тугоплавких металлов получают методы электродуговой и зонной плавки, плавки электронным пучком и лазерным лучом.

Титан и сплавы на его основе. Высокая удельная прочность, коррозионная стойкость и достаточное распространение в природе способствуют расширению областей использования титана в качестве конструкционного материала. Мировое производство титана и его сплавов постоянно возрастает.

В чистом виде титан достаточно пластичен, имеет высокую удельную прочность, стоек к коррозии. Механические свойства титана определяются степенью его чистоты. Примеси кислорода, азота и углерода, образующие различные соединения с титаном, оказывают существенное влияние на его свойства (рис. 10). К числу наиболее вредных

примесей относится водород, обуславливающий охрупчивание титана.

Титан обладает высокой стойкостью к воздействию окислительных и коррозионных сред благодаря образованию на поверхности прочной оксидной пленки. Выпускают технический титан двух марок: ВТ 1-00, ВТ 1-0. Низкий модуль упругости, ползучесть, невысокая жаропрочность титана не позволяют применять его в качестве конструкционного материала для изготовления ответственных деталей. С повышением температуры происходит резкое снижение прочности титана, что обусловлено низкой температурой его рекристаллизации. Прочность титана можно повысить пластическим деформированием: при степени деформирования 50% σ_B , $\sigma_{0.2}$ возрастают на 55 ... 60%.

Технический титан применяют в химической промышленности, судостроении, ядерной энергетике. Для улучшения эксплуатационных характеристик титан легируют различными элементами. По характеру влияния на полиморфные превращения титана различают α -стабилизаторы —

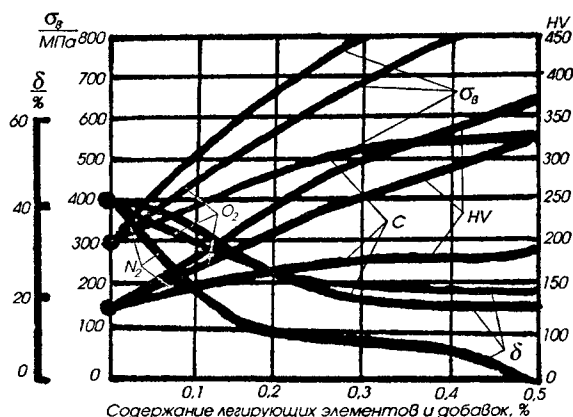


Рис. 10. Влияние примесей и легирующих элементов на свойства титана

элементы, способствующие повышению температуры полиморфного превращения (Al , O_2 , N_2) и β -стабилизаторы — элементы, снижающие температуру полиморфного превращения (Mo , V , Mn , Cr , Fe). Существует группа нейтральных элементов, которые изменяют свойства титана благодаря изменению свойств α - и β -фаз (Sn , Zr , Hf , Th).

В большинстве *титановых сплавов* присутствует алюминий. В зависимости от легирующих элементов различают связующие типы титановых сплавов: α -, $\alpha + \beta$ - и β -сплавы, различающиеся по свойствам. Титановые сплавы $\alpha + \beta$ упрочняются термической обработкой. Закалка и старение приводят к упрочнению титанового сплава благодаря повышению содержания легирующих компонентов в β -фазе. Чем выше содержание легирующих элементов, тем ниже температура мартенситного превращения при закалке. Старение сплава при повышенных температурах ($480 \dots 550^\circ\text{C}$) обеспечивает увеличение его прочности и твердости. Микроструктура закаленных и состаренных сплавов титана приведена на рис. 11.

Сплавы титана типа *a* подвергают рекристаллизационному отжигу при $670 \dots 800^\circ\text{C}$ с целью стабилизации β -фазы и снятия наклепа.

Титановые сплавы классифицируют по технологии переработки (литейные и деформируемые); механическим свойствам (нормальной прочности, жаропрочные, высоко-

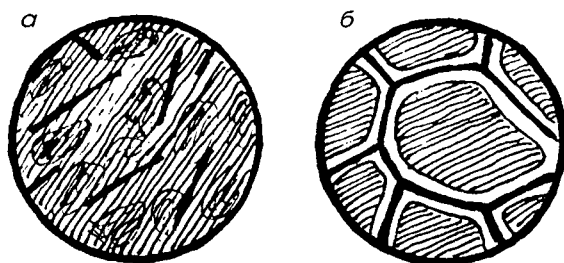


Рис. 11. Характерная структура титановых сплавов:
a — после закалки; *б* — после закалки и старения

прочные, повышенной пластичности); по отношению к термической обработке (упрочняемые и неупрочняемые); по структуре (α -, $\alpha + \beta$ - и β -сплавы).

Состав и свойства типичных представителей титановых сплавов приведены в табл. 12.

Сплавы на основе титана применяют в авиастроении, ракетостроении для изготовления деталей и корпусов двигателей, в судостроении — для обшивки корпусов судов, а также для изготовления коррозионно-стойких деталей химического оборудования.

Магний и сплавы на его основе. Магний относят к числу наиболее распространенных элементов в природе.

Главными достоинствами магния как машиностроительного материала являются низкая плотность, высокая удельная прочность, технологичность, стойкость к ударным нагрузкам.

Магний является пирофорным металлом, воспламеняющимся при нагревании с кислородом. Его коррозионная стойкость во влажных средах, кислотах, растворах солей низка. В щелочах, плавиковой кислоте и ее солях магний устойчив. Механические его свойства зависят от структуры и термической обработки. Измельчение структуры путем модифицирования или механического деформирования способствует повышению прочностных характеристик магния.

В зависимости от содержания примесей различают магний трех марок: Мг 96 (99,96% Mg), Мг 95 (99,95% Mg), Мг 90 (99,90% Mg).

Основными примесями, содержание которых в магнии регламентируется, являются железо, кремний, никель, медь, хлор, алюминий, марганец.

Чистый магний практически не используют в качестве конструкционного материала вследствие его недостаточной коррозионной стойкости. Он применяется в качестве легирующей добавки к сталям и чугунам, в магниетермине, в ракетной технике при создании твердых топлив.

Таблица 12

Свойства титановых сплавов

Марка сплава	Содержание компонентов, %				Показатели свойств				Примечание
	Al	Mo	V, Fe	Cr, Zr	Других элементов	σв, МПа	δ, %	KCU, МДж/м ²	НВ
Литейные сплавы									
ВТ 5Л	4,1 ... 6,2	-	-	-	-	700	6	0,3	-
ВТ 20Л	5,5 ... 7,5	0,5 ... 2,0	0,8 ... 1,84	1,5 ... 2,5 (Zr)	-	950	5	0,25	-
ВТ 21Л	5,8 ... 7,2	0,4 ... 1,0	0,8 ... 1,54	4,0 ... 6,0 (Zr)	0,2 ... 0,5 (Cr)	1000	4	0,2	*
Деформируемые сплавы									
Вт 5	4,3 ... 6,2	-	-	-	-	700 ... 950	10... 15	3 ... 6	240 ... 300
ВТ 5-1	4,3 ... 6	-	-	-	2,0 ... 3,0 (Sn)	750 ... 950	10... 15	4 ... 9	α -сплав средней прочности
ОТ 4	3,5 ... 5	-	-	-	0,8 ... 2,0 (Si)	700 ... 900	12 ... 20	3,5 ... 6,5	Псевдо-α-сплав высокой пластичности
Вт 16	1,8 ... 3,8	4,5 ... 5,5	4,5 ... 5,54	-	-	1250 ... 1450	4... 6	4 ... 6	α + β-сплав высокопрочный
Вт 9	5,8 ... 7	2,8 ... 3,8	-	0,8 ... 2 (Zr)	0,2 ... 0,35 (Si)	1140 ... 1300	5... 14	2 ... 5	α + β-сплав жаропрочный

Примечание. Приведены показатели свойств сплавов ВТ5, ВТ 5-1, ОТ 4 после отжига, сплавов ВТ 16, ВТ 9 – после закалки и старения

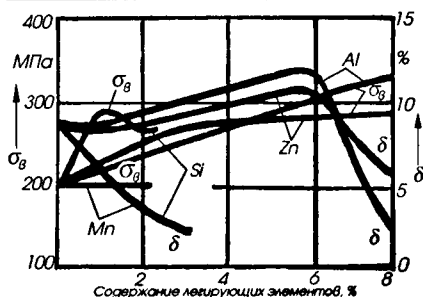


Рис. 12. Зависимость механических свойств магния от содержания в нем легирующих элементов

Служебные характеристики магния улучшают легированием — марганцем, алюминием, цинком, церием, неодимом, цирконием. Легирование способствует повышению коррозионной стойкости (Zr, Mn), прочности (Al, Zn, Mn, Zr), жаропрочности (Th) магниевых сплавов, снижению их окисляемости при плавке, термообработке, литье (Be) (рис. 12).

Сплавы на основе магния классифицируют по механическим свойствам — невысокой (средней) прочности, высокопрочные, жаропрочные; по технологии переработки — литейные и деформируемые; по отношению к термической обработке — упрочняемые и неупрочняемые термической обработкой.

Состав и свойства магниевых сплавов различных марок приведены в табл. 13.

Сплавы на основе магния пониженной и средней прочности применяют в авиастроении для изготовления арматуры и малонагруженных деталей. Высокопрочные сплавы используют в текстильном машиностроении, автомобиле- и авиастроении.

Сплавы повышенной жаропрочности применяют для изготовления деталей, эксплуатируемых при температуре 350 ... 400 °С.

Сплав МЦИ, обладающий высокой демпфирующей способностью, применяют в конструкциях, подверженных вибрациям.

Таблица 13

Состав и свойства магниевых сплавов

Марка сплава	Содержание компонентов, %			Показатели свойств				Примечание
	Mn	Zn	Al	Других элементов	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	
Литейные сплавы								
Мл 2	1,0 ... 2,0	—	—	0,5 (примеси)	100	30	4	Низкопрочный
Мл 3	0,15 ... 0,5	0,5 ... 1,5	2,5 ... 3,5	0,5 (примеси)	180	55	8	Средней прочности
Мл 4	0,15 ... 0,5	2 ... 3	5 ... 7	0,5 (примеси)	180/255	95/115	5/6	Высокопрочный
Мл 10	—	0,1 ... 0,7	—	0,4 ... 0,1 Zr, примеси 0,2	180/240	70/150	7/7	То же
Мл 15	—	0,7 ... 1,1	—	0,7 ... 1,1 Zr, примеси 0,2	220	150	5	Жаропрочный
МЦИ	—	0,1 ... 0,3	—	0,4 ... 0,7 Zr, 0,02 ... 0,05 Y, 0,4 ... 0,75 Cd	170 ... 180	60 ... 70	15 ... 30	Средней прочности с высокой демпфирующей способностью
Деформируемые сплавы								
МА 1	1,3 ... 2,5	—	—	До 1,08 (примеси)	240	140	4	Пониженной прочности
МА 2	0,15 ... 0,5	0,2 ... 0,8	3 ... 4	До 0,525 (примеси)	270	170	10	Средней прочности
МА 9	1,0 ... 1,8	—	0,4 ... 0,8	0,08 ... 0,3 Cd, примеси до 0,68	260	200	5	То же
МА 13	0,4 ... 0,8	—	—	0,17 ... 2,5 Th	220	160	4	Жаропрочный
ВМ Д1	1,2 ... 2,0	—	—	2,5 ... 3,5 Th	300	250	5	То же
ИМВ 1	0,2 ... 0,8	0,6 ... 1,2	5 ... 6	5,0 ... 6,0 Li, 0,6 ... 1,2 Sn	290	190	11	Сверхлегкий
ИМВ 3	—	4 ... 7	—	12 ... 18 Li, 0,2 ... 0,5 Sn	180	150	30	Сверхлегкий

Примечание: В знаменателе – значения показателей для термически обработанных образцов по режиму T₆ (сплавы Мл 4, Мл 10), для сплава Мл 15 – после термообработки по режиму T₁.

Сверхлегкие магниевые сплавы ИМВ1, ИМВ2, ИМВ3 сочетают низкую плотность (1400 ... 1650 кг/м³) и высокие механические свойства после отжига при 175 °С.

Для повышения механических характеристик, устранения ликвации легирующих элементов и наклепа магниевые сплавы подвергают термической обработке (табл. 14).

Особенностью термической обработки магниевых сплавов является большая продолжительность выдержки при заданной температуре. Это обусловлено малой скоростью протекания в них диффузионных процессов.

Сплавы на основе магния хорошо свариваются и обрабатываются резанием, имеют удовлетворительные литейные свойства. Для повышения коррозионной стойкости изделия покрывают защитными пленками — оксидными и полимерными, металлическими протекторами.

Сплавы на основе магния применяют в авиастроении, ракетостроении, атомной энергетике.

Антифрикционные сплавы на основе олова, свинца, цинка. Для изготовления деталей, эксплуатируемых в условиях трения скольжения, используют сплавы, характеризующиеся низким коэффициентом трения, прирабатывае-

Таблица 14
Режимы термической обработки магниевых литейных сплавов

Марка сплава	Вид обработки	Режим термообработки			Обозначение режима
		Температура нагрева, °С	Продолжительность выдержки, ч	Охлаждение	
Мл 12	Старение	300	2 ... 6	На воздухе	T1
Мл 11	Отжиг для снятия внутренних напряжений	325	3 ... 5	В печи	T2
Мл 6	Гомогенизация с закалкой	360 410	3 21 ... 29	На воздухе	T4
Мл 4	Гомогенизация с закалкой и старением	380 175	8 ... 16 16	То же	T6

мостью, износостойкостью, малой склонностью к заеданию. Условия работы антифрикционных материалов определяют их структуру, в которой оптимально сочетаются пластичная основа и твердые включения легирующих компонентов. К группе антифрикционных материалов относят сплавы на основе олова, свинца, цинка.

Антифрикционные сплавы на основе олова или свинца называют баббитами. Состав и свойства баббитов некоторых марок приведены в табл. 15.

В состав баббитов вводятся легирующие элементы, придающие им специфические свойства: медь увеличивает твердость и ударную вязкость, никель — вязкость, твердость, износостойкость, кадмий — прочность и коррозионную стойкость, сурьма — прочность сплава.

Баббиты Б 88, Б 83 преимущественно состоят из мягкой основы α -раствора сурьмы в олове и β' -фазы твердых включений химического соединения SnSb (рис. 13). Их применяют для изготовления подшипников, эксплуатируемых при скоростях скольжения до 50 м/с, удельных нагрузках до 10 ... 20 МПа (критерий PV 50 ... 75 МПа · м/с).

В конструктивных элементах подвижного состава железных дорог применяют подшипники скольжения из кальциевых баббитов. Подшипники скольжения из свинцовых

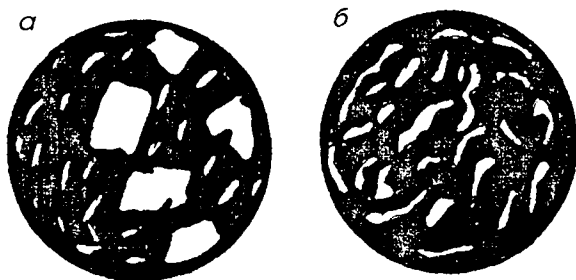


Рис. 13. Характерная структура баббитов:
а — марки Б83; б — БКА

Состав и свойства баббитов

Марка сплава	Содержание компонентов, %						Показатели свойств				
	Sn	Sb	Cu	Cd	Pb	Других элементов	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	HВ	$\rho^*_{гр}$	Износ, мг/(см ² ·км)
Оловянные баббиты											
Б 88	Остально е	7,3 ... 7,8	2,5 ... 3,5	0,8 ... 1,2	-	0,15 ... 0,25 Ni	80	62	28,5	0,005/-	0,09/-
Б 83	То же	10 ... 12	5,5 ... 6,5	-	-	-	90	67	28,5	0,005/0,28	0,1/12
Б 83 С	«	9 ... 11	5 ... 6	-	1,0 ... 1,5	-	67	54	28,5	0,005/0,25	0,18/-
Свинцовые баббиты											
Б 16	15 ... 17	15 ... 2	1,5 ... 2	-	Остальное	-	78	76	28	0,006/-	0,22/15
БН	9 ... 11	13 ... 15	1,5 ... 2	0,5 ... 0,9	То же	0,5 ... 0,9 As 0,1 ... 0,5 Ni	70	85	30	0,006/0,27	0,15/15
Б С 6	5,5 6,5	5,5 6,5	0,1 0,3	-	«	-	68	-	16	0,007/-	0,23/-
Кальциевые баббиты											
БКА	-	-	-	0,95 ... 1,15	«	0,95 ... 1,15 Ca, 0,7 ... 0,9 Na	100	-	32	0,004/-	0,16/-
БК 2	1,5 ... 2,1	-	-	0,3 ... 0,55	Остальное	0,3 ... 0,55 Ca, 0,2 ... 0,4 Na	95	80	28	0,004/0,14	0,15/-

*В числителе – значения показателей при трении со смазочным материалом, в знаменателе – без смазочного материала

баббитов Б 16, БН, Б 66 работоспособны при скоростях скольжения до 30 м/с и нагрузках до 76 ... 100 МПа.

Подшипники скольжения из баббитов изготавливают в виде биметаллических деталей (вкладышей). Для ускорения приработки на их рабочую поверхность наносят слой (0,007 ... 0,05 мм) сплава на оловянной или свинцовой основах. Работоспособность баббитовых подшипников зависит от температуры и толщины вкладыша. При снижении последней с 0,375 до 0,175 мм ресурс подшипника увеличивается в 2 раза, а при толщине 0,075 мм — в 4,6 раза. Повышение температуры в рабочей зоне свыше 70 °С вызывает резкое падение износостойкости баббитовых подшипников.

Таблица 16

*Состав и свойства
цинковых антифрикционных сплавов*

Марка сплава		ЦАМ 9-1,5	ЦВМ 10-5
Содержание компонентов, %	Al	8 ... 11	9 ... 12
	Cu	1 ... 2	4 ... 5,5
	Mg	0,03 ... 0,06	0,03 ... 0,006
	Pb, Sn*	0,20/0,10	0,03/0,01
	Fe, Si**	0,20/0,10	0,20/0,05
	Cd	0,02	0,02
Показатели свойств	НВ	95	100
	у _в , МПа	30	30
	KCU, МДж/м ²	0,1	0,06
	f*гр	—	0,009

* Остальное — цинк.

* Содержание указано в знаменателе.

Для изготовления малонагруженных подшипников скольжения, эксплуатируемых при скоростях скольжения до 3 м/с и удельных нагрузках до 20 МПа, используют антифрикционные цинковые сплавы (табл. 16). Их применяют в литом или деформированном виде для отливки подшипников, изготовления прокатных полос и биметаллических лент с последующей штамповкой изделий. Такие подшипники успешно заменяют бронзовые при температурах эксплуатации, не превышающих 120 °С.

4.7. Сплавы с особыми физическими свойствами

Металлические проводниковые материалы. Широкое применение в машинах нашли металлы и сплавы высокой проводимости: серебро, медь, золото, бронзы и латуни. Для них характерны высокая электропроводимость, достаточная прочность, пластичность, коррозионная стойкость в атмосферных условиях (табл. 17).

Металлы обладают наиболее высокой проводимостью при минимальном содержании примесей и дефектов. Металлы высокой проводимости применяют для передачи электрической энергии, а также в качестве контактных материалов.

Для изготовления неокисляющихся проводников, электрических контактов приборов высоких и ультравысоких ча-

Таблица 17
Свойства металлов высокой проводимости при 20 °С

Показатель	Значение показателя			
	Ag	Au	Cu	Al
Плотность, кг/м ³	10 500	19 300	8 900	2 700
Температура плавления, °С	960	1 063	1 084	658
Температурный коэффициент электросопротивления, $\alpha_p \cdot 10^3, ^\circ\text{C}^{-1}$	3,6	0,4	4,5	4,3
Удельное электросопротивление ρ , мкОм·м	0,016	0,024	0,018	0,027

стот, печатных микросхем используют серебро, которое относится к благородным металлам, практически не окисляется на воздухе.

Образующееся на поверхности деталей сернистое серебро Ag_2S мало влияет на их электропроводность. Для защиты поверхности серебра от воздействия соединений серы применяют тонкие полимерные и палладиевые покрытия. Специальными методами из серебра изготавливают покрытия на меди, латуни и непроводящих материалах: керамике, стекле, кварце, полимерах. В отдельных случаях серебро заменяют в покрытиях и контактах золотом.

Медь имеет широкое применение в практике благодаря высокой проводимости, хорошим механическим характеристикам, более низкой по сравнению с серебром стоимости. Наибольшей электропроводностью и пластичностью обладает бескислородная медь, которую получают индукционной плавкой в вакууме. Для защиты меди от окисления высокочастотные токоведущие элементы серебрят. В отожженном виде медь (марки ММ) имеет более высокую проводимость, в нагартованном (марки МТ) — высокую прочность. Мягкую медь (МО, М1) применяют для изготовления жил кабелей, обмоточных проводов. Твердую медь используют для подвесных токонесущих и контактных проводов. Бескислородную медь марки МОО (не более 0,02% кислорода) применяют в электровакуумных приборах, СВЧ-приборах, для изготовления фольги. Медь марок М2, М3, М4 используют преимущественно для получения сплавов.

В изделиях с повышенными механическими характеристиками используют латуни, кадмиевые и бериллиевые бронзы.

Кадмиевую бронзу используют для изготовления троллей, скользящих контактов, мембран.

Латуни применяют для изготовления различных токоведущих деталей.

Алюминий характеризуется достаточно высокой электропроводностью в сочетании с пластичностью и малой

плотностью. Он более распространен в природе, чем медь, более стоек к коррозии. Промышленностью выпускаются сверхчистый алюминий марок А999 и А995, алюминий высокой чистоты марок А99, А95. Их используют для изготовления электролитических конденсаторов, защитных кабельных оболочек. Из алюминия технических марок (А85, А7) изготавливают кабели, токопроводящие шины. Для токонесущих проводов линий электропередач используют алюминиевые сплавы (Al — Mg — Si), имеющие большую по сравнению с чистым алюминием прочность. Для соединения алюминиевых проводников применяют специальные припои и устройства, разрушающие в месте контакта пленку с высоким сопротивлением. В ряде случаев для проводов линии электропередач используют биметаллическую проволоку, состоящую из стальной сердцевины и медной или алюминиевой оболочки. Покрытие наносят гальваническим способом или плакированием.

Сверхпроводящие материалы. Понижение температуры способствует монотонному падению электросопротивления проводниковых материалов (рис. 14).

Некоторые материалы и сплавы при значениях температуры, близких к абсолютному нулю, приобретают свойство сверхпроводимости, характеризующейся аномально низким удельным электросопротивлением (около 10^{-25} Ом·м). Такие материалы называют *сверхпроводящими*.

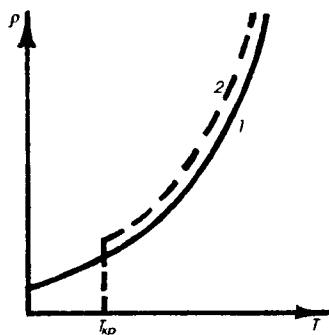


Рис. 14. Зависимость удельного электросопротивления ρ от температуры.
1 — проводника;
2 — сверхпроводника

Явление сверхпроводимости обусловлено образованием пар электронов с противоположными спинами и импульсами. В проводнике, находящемся в обычном состоянии, каждый электрон взаимодействует с положительными ионами решетки, образуя «положительно заряженную область». При снижении температуры до критической электроны перестают взаимодействовать с ионами решетки и образуют пары, которые могут привести к реализации явления сверхпроводимости. С повышением температуры при тепловом движении электропроводных пар они разрушаются, и сверхпроводник приобретает обычную проводимость. Под действием магнитного поля, напряженность которого H превосходит критическую, сверхпроводимость проводника также исчезает.

Переход металла в состояние сверхпроводимости представляет собой фазовое превращение. В настоящее время сверхпроводимость обнаружена у 10 непереходных из 24 переходных металлов, валентность которых не менее 2 и не более 8 (табл. 18).

Примеси оказывают существенное влияние на свойства сверхпроводящих металлов. Металлические примеси оказывают меньшее влияние на $T_{кр}$. Сверхпроводящие металлы образуют сплавы со свойствами сверхпроводимости. К наиболее перспективным сверхпроводящим относят сплавы систем Nb–Zr, Nb–Ti, V–Ti, Ta–Ti. Для сплавов Nb–Ta и V–Nb повышения критического тока достигают их холодным пластическим деформированием. Сплав Nb + 60% Ti имеет $T_{кр} = 10$ К, сплав Nb + 33% Zr - $T_{кр} = 1,2$ К.

Наиболее высокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние характеризуются интерметаллические соединения типа β -W (A_3B), где A–Ti, V, Cr, Zn, Nb; B–Al, Si, Ga, Ge, Sn. Для соединения Nb₃Ga $T_{кр} = 20,3$ К, Nb₃Ge - $T_{кр} = 23,2$ К.

Массивные детали из сверхпроводящих соединений получают методами порошковой металлургии: разработаны

Таблица 18

Характеристики сверхпроводящих элементов

Элемент	$T_{кр}, K$	$H_0, кА/м$	Тип решетки	Элемент	$T_{кр}, K$	$H_0, кА/м$	Тип решетки
W	0,005...0,01	-	ОЦК	6-Th	1,37	12,9	ГЦК
Be	0,026	-	Гексагональная	Cr	1,5	-	ОЦК
Ir	0,14	1,51	ГЦК	Re	1,7	14,7	ГПУ
6-Hf	0,165	-	ГПУ	Tl	2,4	13,4	ГЦК
6-Ti	0,49	4,5...8,0	То же	In	3,4	23,3	Тетрагональная
Ru	0,49	5,2	«	в-Sn	3,7	24,6	«
Cd	0,52	2,4	«	Hg	4,15	32,8	Ромбоэдрическая
Os	0,65	5,2	«	Ta	4,48	66,1	ОЦК
6-U	0,68	-	Орторомбическая	V	5,3	81,2	«
6-Zr	0,73	3,7	ГПУ	в-La	5,9	64,3	ГЦК
Zn	0,85	4,1	«	Pb	2,2	63,9	«
Mo	0,92	2,1	ОЦК	Tc	8,2	112,2	«
Ca	1,1	4,7	Орторомбическая	Nb	9,2...9,4	155,2	ОЦК
Al	1,2	8,3	ГЦК				

методы получения сверхпроводящих проволоки и покрытий на металлах.

Сверхпроводящие материалы применяют для изготовления магнитов, запоминающих устройств в вычислительной технике, лазеров, ускорителей элементарных частиц, МГД-генераторов.

Полупроводниковые материалы. *Полупроводниками* называют класс материалов с электронной проводимостью, характеризующихся большей удельной электропроводностью, чем металлы, но меньшей, чем диэлектрики.

Важнейшей особенностью полупроводников в отличие от металлов является положительный температурный коэффициент электрической проводимости. При нулевой абсолютной температуре полупроводник становится изолятором.

Физические свойства полупроводников (теплопроводность, фотопроводность, ширина запрещенной зоны, подвижность носителей и др.) определяются химическими связями ячеек твердого тела. В большинстве полупроводников преобладают ковалентные связи. Появление электрического тока связано с переходом носителей зарядов в зону проводимости.

В полупроводниковых элементах с ковалентной связью прохождение электрического тока осуществляется за счет движения электронов (*n*-проводимость) и дырок (*p*-проводимость). Проводимость химически чистого полупроводника, обусловленная разрушением ковалентных связей, называется *собственной*.

Для получения полупроводников с заданными удельным электросопротивлением и типом проводимости осуществляют их легирование. Электропроводность полупроводника, обусловленная введением строго определенного количества примесных легирующих атомов, называется *примесной*. В зависимости от характера проводимости легированного полупроводника различают *донорные* и *акцепторные примеси*.

Примеси (легирующие элементы), которые отдают электроны в зону проводимости, называют донорными, а полупроводники — электронными или *n*-типа. Такими свойствами обладают элементы V группы периодической системы: As, Sb, P.

Элементы III группы образуют в кристалле незаполненные электронные вакансии, что приводит к появлению в валентной зоне дырок. Такие примеси, способные принимать электроны из валентной зоны, называют акцепторными, а полупроводники, их содержащие, — дырочными или *p*-типа. Основные требования к полупроводниковым материалам — высокая химическая чистота и максимально возможное совершенство кристаллической решетки. Технология их получения включает два важнейших этапа: очистку полупроводников от примесей и выращивание легированных бездефектных монокристаллов.

По степени очистки полупроводниковые материалы относятся к классу С — веществам ультравысокой чистоты с содержанием примесей $10^{-10} \dots 10^{-70}\%$. Получение ультрочистых веществ — сложный и трудоемкий процесс, включающий комплекс физико-химических методов очистки веществ, обеспечение мер защиты продукта от случайных загрязнений на всех этапах его получения и переработки, специальные методы сборки полупроводниковых приборов.

Наиболее распространенными методами получения полупроводниковых материалов являются зонная плавка, вытягивание монокристалла по Чохральскому, бестигельная зонная очистка, поверхностное легирование и др.

Согласно химической классификации полупроводниковых материалов их разделяют на два класса: 1) простые полупроводники, имеющие в своем составе один элемент (B, C, Si, Ge, Sn, P, As, Sb, S, Se, Te, I); 2) сложные полупроводники, являющиеся химическими соединениями типа $A^I B^{VIII}$, $A^{II} B^V$, $A^{II} B^V$, $A^{III} B^V$, $A_2^{III} B_3^{VI}$, $A_2^V B_2^{VI}$ и др. Здесь A и B — символы элементов, римские цифры указывают но-

мер группы периодической системы, арабские — число атомов. Примерами двойных сплавов и соединений являются CuO , ZnO , AgSe , PbS , Si-Te , Ge-Si . В настоящее время разработаны более сложные полупроводниковые вещества, включающие три и более элементов (CuFeS_2 , AgFeTe_2 , ферриты, оксидные полупроводниковые вещества, халькогенидные полупроводниковые вещества, органические полупроводники).

Некоторые свойства наиболее распространенных полупроводниковых материалов приведены в табл. 19.

Одним из наиболее применяемых полупроводников является *германий* (легированный и нелегированный). По существующей системе маркировки монокристаллов германия буквой Г обозначают исходный материал, Д и Э — тип проводимости (дырочная или электронная), Ф, Б, С, Г и другими — легирующие элементы (Р, В, Sb, Ga). В марку входит дробь, в числителе которой указывается номинальное значение электрического сопротивления при 27°C ($\text{Ом} \cdot \text{см}$), в знаменателе гарантируемое значение диффузионной длины (мм) неосновных носителей заряда при 27°C .

Таблица 19

Электрические свойства полупроводниковых материалов

Показатель	Значение показателя для			
	Si	Ge	GaAs	GaP
Ширина запрещенной зоны, эВ, при температуре, $^\circ\text{C}$:				
0	0,21	0,756	1,52	2,34
27	1,10	0,66	1,43	2,26
Собственное удельное электрическое сопротивление при 27°C , $\text{Ом} \cdot \text{см}$	$2,5 \cdot 10^5$	47	$3,7 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^{16}$
Собственная концентрация носителей заряда при 27°C , см^{-3}	10^{-8}	$2 \cdot 10^{13}$	10^7	10^5
Температурный коэффициент ширины запрещенной зоны, $\alpha \cdot 10^4$, эВ/К	-4,1	-4,4	-5,0	-3,67

Германий используют для изготовления выпрямителей, транзисторов, фотодиодов, линз для инфракрасных лучей и др.

Полупроводниковые приборы на основе *кремния* работоспособны при более высоких температурах (120...150 °С), чем германиевые (70...85 °С). Промышленные сплавы на основе кремния маркируют аналогично германиевым. Первая буква маркировки К обозначает основной материал — кремний. Нелегированный кремний применяют при создании мощных силовых выпрямителей, стабилизаторов напряжения, солнечных батарей и др.

Достаточно широко используются в электронной промышленности селен, теллур и их соединения.

Для изготовления лазерной техники применяют полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^{VI}$. Полупроводниковые терморезисторы изготавливают с применением оксидных соединений (CuO , MgO , Al_2O_3 и др.).

Прогресс современной техники обуславливает интенсификацию разработки и применения новых материалов с полупроводниковыми свойствами.

Магнитные материалы. Магнитные стали и сплавы характеризуют магнитной проницаемостью μ , коэрцитивной силой H_c (А/м) и остаточной индукцией B_r (Тл). В зависимости от значений этих величин магнитные материалы разделяют на магнитно-мягкие и магнитно-твердые (магнитно-жесткие, или высококоэрцитивные) материалы. Отдельно выделяют группу материалов со специальными магнитными свойствами (ферриты, сплавы с прямоугольной петлей гистерезиса, термомагнитные сплавы, магнитодиэлектрики и др.).

Магнитно-мягкие материалы (ферро- и ферритмагнетики) намагничиваются до насыщения и перемагничиваются в относительно слабых магнитных полях ($H \approx 8 \dots 800$ А/м). Характеризуются высокой магнитной проницаемостью ($10^3 \dots 10^6$), малой коэрцитивной силой (0,8...13,5 А/м) и небольшими потерями при перемагничивании ($\lg \delta/\mu = 0,01 \dots 40$).

Магнитно-твердые материалы (ферромагнетики) намагничиваются до насыщения и перемагничиваются в сравнительно сильных магнитных полях ($H\ 10^2 \dots 10^3$ А/м). Характеризуются высокими значениями коэрцитивной силы и остаточной индукции.

Указанные материалы классифицируют по технологическим особенностям производства на деформируемые, литые, спеченные и пресс-магниты.

К группе магнитно-мягких материалов с высокой индукцией насыщения относят технически чистое железо и электротехнические стали с содержанием кремния до 4,5%. Технически чистое железо из-за повышенных электрических потерь применяется в магнитопроводах постоянного тока. Повышение в стали содержания кремния приводит к увеличению ее магнитной проницаемости и уменьшению коэрцитивной силы.

Электротехнические стали (динамные) содержат 0,5...2,3 % Si, а трансформаторные — 3,5...5% Si. В маркировке сталей буква Э обозначает «электротехническая сталь», первая цифра — степень легирования стали кремнием, вторая — гарантированные ее электрические и магнитные свойства. В марках холоднокатаных сталей добавляется 0 (сильнотекстурированная) или 00 (малотекстурированная). Для восстановления магнитных свойств после технологических операций (штамповки и др.) изделия из электротехнических сталей отжигают в безокислительной ненауглероживающей среде при 750...900 °С.

К магнитно-мягким материалам с высокой магнитной проницаемостью относят сплавы систем Fe–Ni (пермаллой) и Fe–Al–Si (альсифер). Такие материалы не содержат дорогостоящих элементов, имеют большое электросопротивление и низкие гистерезисные потери. Более высокие технологические свойства и обрабатываемость имеют пермаллои. Для улучшения служебных характеристик их легируют медью, молибденом, хромом, кремнием, марган-

цем. Пермаллои разделяют на низконикелевые (35...65% Ni) и высоконикелевые (75...80% Ni). Низконикелевые сплавы применяют для изготовления деталей трансформаторов, дросселей, работающих при повышенной магнитной индукции. Сплавы с повышенным содержанием никеля используют для устройств, эксплуатируемых в слабых магнитных полях. Магнитные свойства пермаллоев зависят от их напряженного состояния. Поэтому при сборке изделий исключают ударные и сжимающие нагрузки, а готовые изделия подвергают отжигу.

Одним из методов уменьшения электрических потерь в магнитных материалах при высоких частотах тока является применение изолирующих материалов типа полимерных. Прессованные композиции на основе дисперсных магнитных материалов (пермаллоя, алисфера, железа и др.) и полимерных связующих (фенолформальдегидных мол, полистирола, полиамидов и др.) обладают достаточно высокой стабильностью в широком диапазоне температур и применяются при частотах тока до 1 МГц. Типичные представители магнитодиэлектриков — ТЧ–60П, ВЧ–39П, ГЧК–55.

Методами порошковой металлургии получают магнитные материалы с высоким удельным сопротивлением — ферриты. Удельное сопротивление ферритов достигает 10^{12} Ом · см, магнитная их проницаемость изменяется в широких пределах. Важным свойством ферритов является их практическая «прозрачность» для магнитных волн. Строеение ферритов выражается структурными формулами $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$, где Me — Ni, Co, Mg, Zn и другие металлы.

Магнитные и электрические свойства ферритов определяются их составом и условиями эксплуатации. Изменяя соотношение оксидов в составе ферритов, можно влиять на их магнитную проницаемость.

Обычно магнитно-мягкие ферриты маркируют по начальной магнитной проницаемости, которую указывают в мар-

ке цифрами, буквы обозначают частотный диапазон применения: Н — низкочастотный, ВЧ — высокочастотный. Далее следуют буквы, характеризующие состав феррита: М — марганцовоцинковый, Н — никель-цинковый. Цифра в конце марки показывает разновидность феррита. Ферриты обладают свойством поляризации электромагнитных волн, что обусловило их применение в устройствах типа фазовых модуляторов, вращателей и т. д.

Некоторые характеристики магнитно-мягких материалов приведены в табл. 20.

Для изготовления постоянных магнитов используют магнитно-твердые материалы. Стали, предназначенные для изготовления постоянных магнитов, характеризуются значительным содержанием углерода в составе мартенсита.

Стали марок ЕХЗ, ЕХ5К5, ЕХ9К15М2 (~ 1% С) используют в массовом производстве неответственных магнитов (буква Е обозначает, что сталь магнитная).

Другой тип деформируемых сплавов — безуглеродные системы Fe–Co–Mo (комол), Cu–Ni–Co (кунико), Fe–V–Co (викаллой). Такие сплавы пластичны и используются для изготовления магнитов сложной формы, лент магнитной записи и др.

Для изготовления постоянных магнитов в основном применяют литые магнитно-твердые материалы. Наиболее распространены литые сплавы Fe–Ni–Al, легированные кобальтом, медью, титаном и другими элементами. Такие сплавы имеют высокую коэрцитивную силу.

Методом спекания из порошков Fe, Ni, Al и легирующих компонентов изготавливают малогабаритные магниты с высокими точностью размеров и чистотой поверхности. Таким способом перерабатывают и магнитно-твердые ферриты.

К перспективным магнитным материалам относятся химические соединения редкоземельных элементов с кобальтом SmCo_5 , $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$ и др. Они характеризуются бо-

Таблица 20

Основные характеристики важнейших магнито-мягких материалов.

Материал	Состав	Коэрцитивная сила H_c , А/м	Температура Кюри, °С	Магнитная проницаемость		Удельное электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^5$, Ом·см	Индукция насыщения, Вб, Тл
				Начальная	Максимальная		
80НМ (супермаллой)	80 % Ni, 5% Mo, остальное – Fe	0,3	400	100000	45 · 10(6)	55	0,79
79НМ (никель-молибденовый пермаллой)	80 % Ni, 4 % Mo, остальное – Fe	2,4	450	22000	130000	50	0,75
Армко-железо	100 % Fe	40 ... 100	768	250	4000	12	2,18
3413 (Э330)	3,5 % Si, остальное – Fe	50	690	600	8000	50	1,85
Ni – Zn(феррит)	(Ni, Zn)O·Fe ₂ O ₃	8 ... 1700	500 ... 150	10 ... 2000	40...7000	10 ¹¹	10...10 ⁸
Mn – Zn(феррит)	(Mn, Zn)O·Fe ₂ O ₃	0,25 ... 28	170	700 ... 20000	180...35000	10 ⁷	10 ⁻³ ... 20
49КФ-ВИ (пермеллор)	49 % Co, 2 % V, остальное – Fe	40 ... 80	980	1000	10000	40	2,35
10СЮ (сендаст)	9,5 % Si, 5,5 % Al, остальное – Fe	1 ... 2	550	20000	100000	80	

лее высокими по сравнению с традиционными материалами значениями магнитного потока, коэрцитивной силы.

Материалы на основе редкоземельных элементов получают литьем и методами порошковой металлургии. Перспективны материалы с полимерными связующими и металлическими связками.

Характеристики некоторых представителей магнитно-твердых материалов приведены в табл. 21.

Развитие электроники, вычислительной техники, радиотехники обусловило необходимость разработки магнитных материалов со специальными магнитными свойствами.

В электронной вычислительной технике и автоматических устройствах широко применяют магнитные материалы с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ). Основны-

Таблица 21

Основные характеристики важнейших магнитнотвердых материалов

Материал	Состав	Магнитная индукция В _r , Тл	Коэрцитивная сила Н _c , кА/м	Максимальная магнитная энергия В·Н _{max} , кДж/м ³
Е7В6	0,7 % С, 0,4 % Cr, 5,7 % W, 0,4 % Si, остальное – Fe	1	5	5,2
ЕХ9К15М	1 % С, 9 % Cr, 15 % Со, 1,5 % Мо, остальное - Fe	0,8	13,6	11,2
12КМВ12 (комол)	12 % Со, 6 % Мо, 12 % W, остальное - Fe	0,75	9,6	8,1
ЮНДК24 (магнито)	14 % Ni, 8 % Al, 24 % Со, 3 % Си, остальное - Fe	1,23	44	32
2ФК (Со-феррит)	СоО·Fe ₂ O ₃	0,3	127...160	14,3...17,5
Со ₅ Sm	Со ₅ Sm (анизотропный)	0,94	20 000	90,4

ми требованиями к материалам с ППГ являются высокая степень прямоугольности петли гистерезиса, заданное значение коэрцитивной силы и минимальное время перемагничивания.

Материалы с ППГ по способу получения, состоянию и составу делят на ферриты, текстурированные ферромагнитные ленты, тонкие ферромагнитные пленки. Ферриты с ППГ характеризуются прецизионным составом и технологией получения. Их маркируют буквами ВТ (вычислительная техника) или П (прямоугольная петля гистерезиса). Цифры перед буквами в марке показывают коэрцитивную силу в эрстедах. Ферриты с ППГ марок 1,75ВТ, 1,5ВТ, 0,9ВТ, 100П, 101П применяют для изготовления элементов памяти вычислительных устройств.

Для аппаратуры, эксплуатируемой в широком диапазоне температур, применяют текстурированные ферромагнитные ленты с ППГ. Основой этих лент являются сплавы Fe-Ni и Fe-Ni-Co, легированные хромом, кремнием, молибденом, медью и другими элементами. Для придания специальной магнитной текстуры ленты толщиной 0,1 ... 0,005 мм подвергают термомагнитной обработке. Текстурированные ленты с ППГ выпускают из пермаллоев 50НП, 65НП, 79НМ. В настоящее время разработаны сверхтонкие ленты (толщиной в несколько микрон), получаемые прокаткой и применяемые в устройствах высокой надежности и быстрого действия.

В малогабаритных ЭВМ и оперативных запоминающих устройствах используют тонкие ферромагнитные пленки. Характерная особенность этих материалов — малое время перемагничивания (от десятых долей до нескольких наносекунд). Тонкие ферромагнитные пленки толщиной 10...100 нм из сплавов Fe-Ni и Fe-Ni-Co получают испарением их в вакууме на неорганические подложки. В быстродействующих и малогабаритных устройствах СВЧ-диапазона применяют многослойные ферромагнитные плен-

ки. Их получают чередованием магнитных и немагнитных слоев.

В качестве носителей магнитной записи используют ленты, диски, барабаны и т. д. Магнитную запись производят на специальном материале, состоящем из подложки и слоя магнитного вещества на органическом связующем. В качестве подложки используют поливинилхлорид, полиэтилен-терефталат (лавсан), полиамид. Магнитный материал — это обычно высокодисперсные оксиды $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 , сплавы Fe-Co. Перспективным материалом является железо с игольчатыми частицами. В ряде устройств используют металлизированные носители магнитной записи, представляющие собой полимерную основу с тонким покрытием из магнитного материала. Слой магнитного материала наносят электролитическим осаждением, распылением в вакууме, разложением карбониллов металлов.

Сплавы с «эффeктом памяти». «Эффeкт памяти механической формы» заключается в свойстве пластически деформированного при повышенных температурах образца, а затем деформированного при данной температуре до потери первоначальной формы, восстанавливать ее при повторном нагреве.

Деформирование при повышенных температурах проводят в диапазоне температур существования в материале, из которого изготовлен образец, устойчивой фазы. Низкотемпературное деформирование осуществляют при температурах фазового превращения или близких к ним. Важнейшим компонентом сплавов с «эффeктом памяти» является термоупругий мартенсит.

Необходимым условием существования термоупругого мартенсита является когерентность (согласованность) кристаллических решеток мартенсита и матричной фазы (рис. 15). Рост кристаллов мартенсита заканчивается при нарушении когерентности межфазных границ. Новые фазы в системе растут при уменьшении свободной энергии сис-

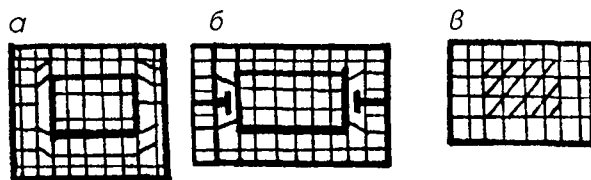


Рис. 15. Структура межфазных границ в сплаве:
а — когерентных; *б* — частично когерентных;
в — некогерентных

темы ΔF . Если увеличение энергии упругой деформации $\Delta F_{\text{е}}$ и уменьшение свободной химической энергии $\Delta F_{\text{в}}$ уравниваются, $\Delta F = 0$. В этом случае прекращается рост кристаллов мартенсита. Установившееся равновесие фаз зависит от температуры, т. е. является термоупругим. Температурный гистерезис превращения мартенсита в сплавах с «эффектом памяти формы» обычно невелик.

«Эффект памяти формы» в металлических материалах обусловлен образованием двойников в решетке при механической нагрузке и исчезновении их при нагревании. Существует критическая степень деформации, превышение которой приводит к образованию необратимых двойников, исчезающих только при рекристаллизации.

«Эффект памяти механической формы» характерен для ряда сплавов: Ti–Ni, Ti–Au, Ti–Pd, Ti–Pt, Au–Cd, Ag–Cd, Cu–Zn. Наиболее типичным представителем таких материалов является сплав Ti–Ni (нитинол).

Температурный интервал реализации «Эффекта памяти» в нитинолах — 550 ... 600 °C. Материал имеет следующие характеристики: $E = 66,7 \dots 72,6$ МПа, $G = 22,5 \dots 24,5$ ГПа, $\sigma_{\text{в}} = 735 \dots 970$ МПа, $\delta = 2 \dots 27\%$, $\rho = 65 \dots 76$ мкОм · см, температура плавления — $T_{\text{пл}} = 1250 \dots 1310$ °C, плотность — 6440 кг/м³.

Сплавы, реализующие «Эффект памяти», используют для изготовления самораскрывающихся антенн космических кораблей. Имеются сведения о применении муфт из таких

сплавов при создании неразъемных соединений, в устройствах пожаротушения и др.

Сплавы с высоким сопротивлением. Высоким электрическим сопротивлением обладают сплавы, структура которых представляет собой твердый раствор. Электросопротивление таких сплавов зависит от соотношения компонентов в них. Небольшим сопротивлением обладают сплавы со структурой твердого раствора замещения с высокой концентрацией замещаемых компонентов.

Различают сплавы для резистивных элементов, нагревательных элементов, тензорезисторов и терморезисторов.

Сплавы для нагревательных элементов (табл. 22) используют для изготовления электроприборов с температурой эксплуатации до 1100 ... 1150 °С. Они обладают высокой жаростойкостью, пластичностью в холодном состоянии. Для снижения окисляемости на воздухе сплавы легируют алюминием, хромом, кремнием, легко образующими оксиды.

С увеличением содержания легирующих элементов (Al, Cr) повышаются окалийность и рабочая температура эксплуатации сплава. Сплавы типа нихром (X20H80, X15H60) пластичны и технологичны в обработке, типа фехраль (X13Ю4, X23Ю5, X27Ю5Т) более дешевы, но хрупки и менее технологичны.

Сплавы для резистивных элементов на основе никеля и марганца применяют для изготовления деталей машин и приборов с высоким электрическим сопротивлением: реостатов, резисторов, образцовых сопротивлений и т. д. Эти материалы характеризуются наибольшей термоэлектродвижущей силой в паре с медью и высокой температурно-временной стабильностью электросопротивления. В зависимости от соотношения компонентов изменяются электрические и тепловые характеристики сплавов (рис. 16). Сплавы систем Cu–Ni (константан, никелин) используют для изготовления проволочных и ленточных резисторов. Наимень-

Таблица 22

Состав и свойства сплавов с высоким электрическим сопротивлением

Наименование сплава	Марка	Содержание компонентов, %					Показатели свойств			
		Ni	Mn	Cr	Al	Fe	$\sigma \cdot 10^{-6}$, Ом·м	$\beta \cdot 10^6$, °C ⁻¹	T _{max} , °C	ТЭДС в паре с медью, мкВ/°C
Сплавы для нагревательных элементов										
Нихром	X20H80	Осталь-ное	-	20...23	0,2	1,5	1,11	16,5	1100	-
	X15H60	55...61	-	15...18	0,2	Осталь-ное	1,11	16,3	1000	-
Фехраль	X13Ю4	0,6	-	12...15	3,5...5,5	«	1,26	-	1000	-
	X27Ю5Т	0,6	-	26...28	5,0...5,8	«	1,42	15,0	1300	-
Сплавы для резистивных элементов										
Кон-стантан	MHMc40-1,5	40	1,5	-	-	-	0,47	20	500	39
Никелин	MHMc30-1,5	30	1,5	-	-	-	0,35	200	400	20
Манганин	MHMc3-12	3	12	-	-	-	0,47	25	200	1

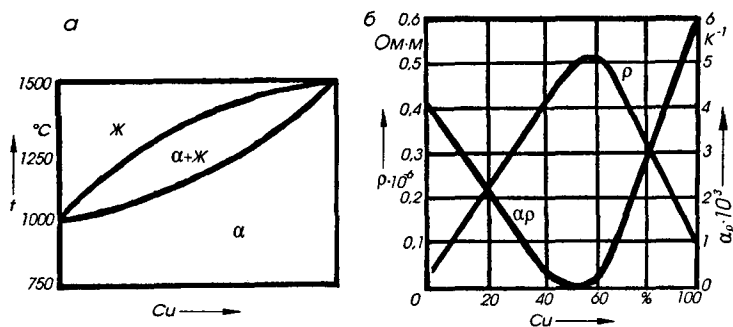


Рис. 16. Диаграмма состояния сплава $Ni - Cu$ (а) и изменение удельного электро-сопротивления ρ и температурного коэффициента электро-сопротивления α_ρ в зависимости от содержания компонентов в сплаве (б)

ший температурный коэффициент электросопротивления имеет магнанин, имеющий структуру твердых растворов марганца, меди и никеля, легированных алюминием и железом. Для стабилизации характеристик магнанина применяют его рекристаллизационный отжиг в вакууме при 400 °С с последующим нагревом до 250 °С.

Для изготовления **тензорезисторов** — приборов для измерения деформаций в конструкциях — используют сплавы, которые под действием механических напряжений изменяют электросопротивление. К числу таких сплавов относят константан, фехрالي, нихромы. Сплавы для изготовления терморезисторов должны обладать высоким температурным коэффициентом электросопротивления. Широкое распространение получил сплав H50K10 (50 ... 52% Ni, 10 ... 11% Co, остальное — Fe). Он имеет практически линейную зависимость электросопротивления от температуры в диапазоне 20 ... 200 °С. Хромаль ОХ21Ю9 используют при температурах от 196 до 480 °С, константан — от -60 до -300 °С.

Сплавы с заданным температурным коэффициентом линейного расширения.

Коэффициент линейного расширения сплавов, образующих твердые растворы, в зависимости от их состава изменяется нелинейно. Для сплавов Fe–Ni его изменение имеет сложный характер (рис. 17), что обуславливает возможность создания материалов с заданным температурным коэффициентом линейного расширения. Такие сплавы (табл. 23) называют *инвариными* (неизменяемыми).

Наряду с увеличением размеров деталей из сплавов инварного типа при увеличении температуры для них характерно и изменение формы при намагничивании, обусловленное обменными силами в областях намагничивания выше технического насыщения ферромагнетиков. Степень этого изменения определяется магнитострикцией парапроцесса. Благодаря этому суммарное изменение размеров тел при нагреве до точки Кюри незначительно.

Сплавы инварного типа содержат 29 ...45% Ni, что и предопределяет аномальный температурный коэффициент расширения сплава.

Сплав 36Н (инвар) обладает хорошими служебными характеристиками, технологичен и коррозионностоек. Для улучшения эксплуатационных свойств инвара его подвер-

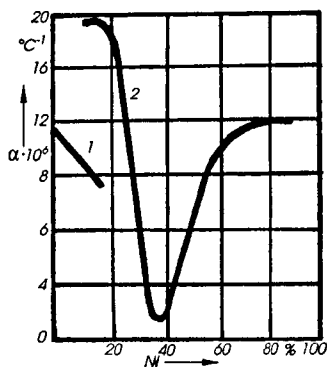


Рис. 17. Зависимость температурного коэффициента линейного расширения сплава Fe - Ni от содержания в нем никеля:
1 – α – фаза;
2 – γ – фаза

Таблица 23

Состав и свойства инварных сплавов

Марка сплава	Содержание компонентов*, %			Показатели свойств	
	Ni	Co	Cu	$6 \cdot 10^6, ^\circ\text{C}^{-1}$	Температурный интервал измерения $б, ^\circ\text{C}$
36Н (инвар)	35 - 37	—	—	1,5	- 60 ... + 100
32НКД (суперинвар)	31,5 - 33	3,1 - 4,2	0,6 - 0,8	1,0	- 60 ... + 100
29НК (ковар)	28,5 - 29,5	17 - 18	—	4,5 - 6,5	- 70 ... + 420
47 НД (платинит)	46 - 48	—	4,5 - 5,5	9,0 - 11,0	- 70 ... + 440

*Остальное – Fe.

гают закалке при 880 °С и отпуску при 315 °С с последующим старением. В результате формируется структура безостаточных внутренних напряжений. Легированием инвара кобальтом получают *суперинвар*. Для соединений металлических деталей приборов со стеклянными применяют сплавы Fe–Ni, легированные кобальтом или медью. Коэффициент α таких сплавов близок по значению и характеру температурной зависимости к коэффициенту линейного расширения стекла. Для соединения с термостойким стеклом применяют сплав 29НК (29% Ni, 18% Co) — *ковар*. При нагреве на поверхности ковара образуется пленка, взаимодействующая со стеклом. Для нетермостойких стекол применяют сплав 48Н — *платинит*.

В приборостроении широко используют материалы, состоящие из двух слоев материалов с различными температурными коэффициентами линейного (объемного) расширения — *термобиметаллы*. Сплавы, составляющие термобиметаллы, имеют марки 19НХ, 20НТ, 24НХ, 27НМ, 46НХ и др. Марки биметаллов: ТБ 2013 (75ГНД/36Н), ТБ 1613 (75ГНД/45НХ), ТБ 1523 (23НТ/35Н). В скобках указаны сплавы, образующие биметаллы. Термобиметаллы применя-

ют для изготовления тепловых реле, компенсаторов, сигнальных пожарных устройств.

Разработаны магнитострикционные термобиметаллы, деформирующиеся при изменении магнитных свойств. Такие материалы применяют в авиационном приборостроении.

Стали и сплавы с особыми упругими свойствами. В машиностроении широкое применение получили материалы, обладающие высоким пределом упругости и пределом выносливости. Эти свойства материалов обеспечивают их термической обработкой — закалкой и последующим отпуском. Среднеуглеродистые стали с упругими свойствами применяют для изготовления пружин, рессор общего назначения.

Для изготовления упругих элементов в приборостроении применяют сплавы с особыми упругими свойствами, обладающие стабильностью упругих и прочностных характеристик в заданном диапазоне температур. Упругие чувствительные элементы приборов и механизмов — мембраны, сильфоны, анероидные коробки — изготавливают из сплавов 42НХТЮ, 36НХТЮ, 17ХНГТ, 68НХВКТЮ, 95НЛ, 95НЛМ. Эти сплавы в закаленном состоянии достаточно технологичны в переработке, а после старения приобретают высокие упругость и прочность. Упрочнение их обусловлено образованием дисперсных частиц γ' -фазы, когерентно связанных с аустенитом.

Изделия из сплава 36НХТЮ применяют при температуре эксплуатации до 300 °С, из сплава 68НХВКТЮ — в интервале -196 ... + 500 °С.

Для изготовления упругих элементов особого назначения применяют бериллиевые бронзы с малыми неупругими эффектами при больших упругих деформациях. Они упрочняются термической обработкой. Например, старение бронзы Бр Б2 при 350 °С после закалки (780 ... 790 °С) сопровождается повышением $\sigma_{0,2}$ с 120 до 760 МПа. Бериллиевые бронзы дополнительно легируют титаном и нике-

лем, микролегируют бором (до 0,1%), магнием (0,1%). Термомеханическая обработка позволяет повысить предел упругости бериллиевых бронз до 1060 МПа. Для защиты упругих элементов от воздействия коррозионно-активных сред применяют их оксидирование, кадмирование, никелирование.

Для изготовления упругих элементов, работающих под воздействием электрического тока, применяют сплавы на никелевой и кобальтовой основе: 95НЛМ, ЭП431. Такие сплавы при обеспечении защиты от окисления сохраняют работоспособность при температуре до 800 °С.

Глава 5. Древесина и волокна

5.1. Структура и свойства древесины

Древесина — ткань высших растений, состоящая из органических высокомолекулярных (целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы — до 90...95%), низкомолекулярных экстрагирующихся (алифатических углеводов, кислот, смол, эфирных масел, жиров, стеаринов — до 5...25%) и минеральных веществ (карбонатов, силикатов, фосфатов, оксидов металлов — до 0,25...1,25%).

Химический состав древесины различных пород практически постоянен: 50,9% углерода, 43% кислорода, 6,4% водорода и 0,1% азота.

В растущем дереве различают три основные части — корни, ствол и крону. Каждая из этих частей выполняет различные функции в росте дерева и имеет разное промышленное значение.

Корни обеспечивают ствол и крону питательными веществами, содержащимися в почве. Эти вещества вместе с водой всасываются корнями и поступают в ствол и крону. Такой поток питательных веществ называется восходящим. Корни удерживают дерево в вертикальном положении и аккумулируют запас питательных веществ на зимний период. Их используют в качестве топлива и основного сырья для лесохимической промышленности (для получения канифоли, скипидара). Некоторые корни применяют в производстве плетеной мебели. В зависимости от породы на долю корней приходится от 15–25 (сосна) до 5–12% (береза) всего объема растущего дерева.

Ствол является основной частью растущего дерева, опорой кроны и проводником питательных веществ от корней к

кроне и от кроны к корням (нисходящий поток). В стволе накапливаются питательные вещества для роста дерева. На долю ствола приходится от 65 до 90% всего объема дерева. Из древесины ствола изготавливают различные полуфабрикаты и готовые изделия.

Крона представляет собой ветви с листьями или хвоей. В листьях во время роста дерева образуются за счет фотосинтеза сложные органические питательные вещества, которые проводятся ветвями к стволу и корням. На долю кроны приходится от 6–8 (лиственница) до 10–20% (дуб) всего объема дерева. Ее используют в качестве топлива и сырья для лесохимической промышленности. Ветви применяют также для изготовления обручей, плетеной мебели и других мелких изделий.

Макроскопическое строение древесины. Древесина имеет слоисто-волокнутое строение и является неоднородным материалом. Строение и свойства древесины принято рассматривать в трех разрезах: торцовом, радиальном и тангентальном (рис. 1). Торцовый — это разрез поперек ствола (волокон), радиальный — вдоль волокон по оси ствола через сердцевину, тангентальный — вдоль оси ствола на различном расстоянии от сердцевины (по хорде).

На торцевом разрезе строение древесины представлено в виде концентрических наслоений, которые называются годовыми кольцами, или слоями; на радиальном разрезе — в виде параллельных линий от годовых слоев. На тангентальном разрезе строение древесины имеет вид овальных линий, сходящихся в центре и расходящихся по краям.

На торцевом разрезе в направлении от периферии к цент-

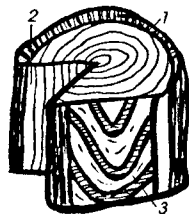


Рис. 1. Разрезы ствола:

- 1 – торцовый,
- 2 – радиальный,
- 3 – тангенциальный

ру различают следующие основные части ствола: кору, камбий, собственно древесину с сердцевинной трубкой (рис. 2).

У отдельных пород можно заметить еще сосуды, сердцевинные лучи и смоляные ходы.

Удельный объем каждой части зависит от породы, возраста и условий произрастания дерева.

Кора — наружный слой ствола. Она защищает дерево от насекомых, резких колебаний температуры, испарений влаги, а также механических повреждений. По коре движется нисходящий поток питательных веществ.

Кора состоит из наружного слоя, называемого коркой, и внутреннего — луба. Наружный слой более развитой, пористый и менее теплопроводный. По лубяному слою движется поток питательных веществ, в нем же они откладываются на зимний период; луб хорошо развит у липы. Кора ежегодно нарастает в толщину и одновременно отпадает. Относительный объем коры составляет в среднем от 8% (ель) до 25% (пробковое дерево). Он уменьшается от комля к кроне, с возрастом дерева и увеличением толщины ствола.

Кору используют как сырье для получения дубильных экстрактов для дубления кож, а также изготовления теплоизоляционных пробковых плит. Из луба липы изготавливают рогожу, мочало.

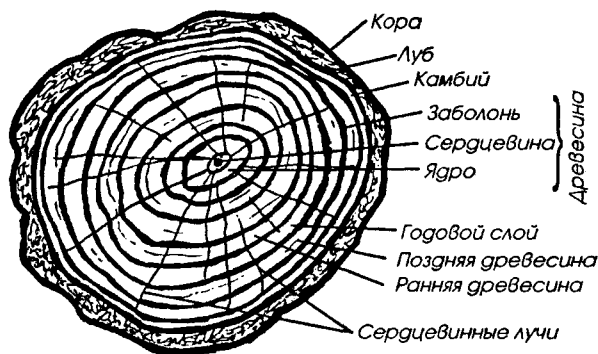


Рис. 2. Строение дерева на торцовом разрезе

Камбий расположен под корой и представляет собой очень тонкий (невидимый невооруженным глазом) слизистый слой. Он состоит из живых клеток, за счет деления которых происходит рост дерева. Рост дерева наблюдается весной, летом и осенью при температуре не ниже 2 градусов по Цельсию. При росте дерева клетки откладываются как в сторону сердцевины, так и коры, но в сторону сердцевины в десять раз больше. Клетки, образующиеся весной, более крупные, рыхлые и светлые, а летом и осенью — более мелкие, плотные и темные. Из клеток, откладываемых ежегодно камбием в сторону сердцевины, образуется собственно древесина, составляющая основную часть ствола (60–90%).

Древесина состоит из множества годовых слоев в виде концентрических окружностей. По числу годовых слоев можно установить возраст дерева. Древесина большинства пород по окраске, свойствам и строению однообразна. У некоторых пород древесина делится на две части: наружную, примыкающую непосредственно к камбию, и внутреннюю, примыкающую к сердцевине.

Наружная часть древесины — **заболонь** в отличие от внутренней более рыхлая, мягкая, светлая, однако менее стойкая к гниению и механически прочная. Заболонная древесина более позднего образования состоит из молодых клеток, среди которых имеются и живые. В заболонной древесине содержится меньше дубильных, красящих (в лиственных породах) и смолистых (в хвойных) веществ, что обуславливает ее свойства и внешний вид. По заболони движется восходящий поток питательных веществ, в ней же откладываются запасные питательные вещества. Ширина заболони изменяется с возрастом дерева, как правило, в сторону уменьшения. В нижней части ствола заболонь наиболее широкая, по высоте ствола (сосны, ели) она постепенно уменьшается. У некоторых пород, например дуба, она почти не изменяется.

Внутренняя часть древесины называется *ядром*. В ядровой древесине в отличие от заболонной содержится больше дубильных, красящих и смолистых веществ, поэтому она более темная, плотная, гнилостойкая и механически прочная. Ядро образуется в растущем дереве в возрасте около 20 лет (у сосны — 30–35 лет, акации — 3–5) за счет отмирания живых клеток, закупорки водопроводящих путей, отложения смолы и пропитки дубильными и красящими веществами. При этом повышаются объемная масса и другие физико-механические свойства древесины, а также стойкость к гниению. Ядровая часть древесины не принимает участия в питании ствола. Породы деревьев, древесина которых состоит из заболони и ядра, называются ядровыми, а породы, не имеющие ядровой древесины — безъядровыми, или заболонными.

К ядровым породам относятся: из хвойных — лиственница, сосна, кедр, тис, можжевельник; из лиственных — дуб, ясень, вяз, ильм, карагач, платан, тополь, грецкий орех, ива, рябина, яблоня и др.

У безъядровых пород восходящий поток питательных веществ идет по всей толще ствола. Они бывают спелодревесными и собственно заболонными. К спелодревесным относятся породы, у которых древесина центральной части ствола содержит влаги меньше, чем периферическая. Заболонными называют породы, у которых древесина центральной и периферической частей ствола одинакова по цвету и содержанию влаги.

Безъядровые породы — ольха, липа, береза, граб, клен, самшит, груша и др. Спелодревесными породами являются: из хвойных — ель и пихта; из лиственных — бук и осина. От соотношения в стволе ядровой и заболонной древесины зависят свойства ее и готовых изделий.

Сердцевина занимает центральное положение в стволе дерева. Она состоит из слабо связанных между собой клеток, образующих с древесиной первых лет роста дерева сердцевинную трубку. Диаметр сердцевинной трубки от

2 до 5 мм. У хвойных пород сердцевинная трубка меньше, чем у лиственных. В комлевой (нижней) части ствола диаметр сердцевинной трубки наименьший, к кроне он постепенно увеличивается. Форма сердцевины различна в зависимости от породы дерева. Она легче, чем другие части ствола, подвергается гниению, поэтому растущее или срубленное дерево начинает гнить с сердцевины, а затем гниль распространяется на окружающую древесину. При изготовлении изделий сердцевинную трубку обычно удаляют. Древесина сердцевины имеет малую прочность при растяжении, в ней часто образуются трещины.

Годовые слои представляют собой ежегодные наслоения древесины на торцовом разрезе, образующиеся в результате роста дерева. За год образуется одно кольцо. При неблагоприятных условиях роста дерева (недостатке питательных веществ, сильной обрезке ветвей) одно годовое кольцо может образоваться за два года или за один год может образоваться два годовых слоя с неярко выраженной границей между ними. На радиальном разрезе годовые слои представлены в виде параллельных полос, на тангентальном — овальных или гиперболических линий. Ширина годовых слоев зависит от породы, возраста и условий произрастания дерева и колеблется от 1 мм (самшит) до 10 мм (липа, тополь). Более широкий годовой слой у деревьев в раннем возрасте и произрастающих в благоприятных условиях. По мере продвижения с севера на юг ширина годовых слоев увеличивается. От комля к кроне уменьшается, причем в стволе больше, чем в ветвях. В зависимости от ширины годового слоя изменяются плотность и механические свойства древесины: древесина с узкими годовыми слоями более прочная. Механическая прочность древесины повышается с увеличением числа годовых слоев на один погонный сантиметр. Годовые слои хорошо заметны у дуба и хвойных пород, а у березы, ольхи незаметны невооруженным глазом.

В пределах одного годового слоя древесина состоит из двух частей — наружной и внутренней, которые различаются окраской, плотностью и другими свойствами. Внутренняя древесина, обращенная в сторону сердцевины, более светлая, рыхлая, легкая и менее прочная. Называется она ранней древесиной, образуется в весенний период роста дерева. Наружная часть древесины, обращенная в сторону коры, более темная, плотная, тяжелая и механически прочная. Она называется поздней древесиной, образуется в летний и осенний периоды роста дерева. По ранней древесине растущего дерева идет восходящий поток питательных веществ. Поздняя древесина выполняет механические функции. От соотношения поздней и ранней древесины в годовом слое зависят прочность и другие свойства древесины. Древесина считается прочной при содержании поздней древесины более 50 %, средней прочности — от 25 до 50 %, механически непрочной — менее 25%.

В комлевой части ствола содержание поздней древесины на 20–25% больше, чем в вершине, поэтому ее используют для несущих конструкций. По толще ствола от сердцевины к коре содержание поздней древесины возрастает до определенного предела, а затем уменьшается. Общее содержание поздней древесины увеличивается с возрастом дерева.

Прочность поздней древесины в два — три раза выше, чем у ранней, например, у дуба она равна соответственно 180 и 70 МПа. Она имеет большую объемную массу по сравнению с ранней, у дуба она составляет соответственно 0,725 и 0,5 г/см³. Объемная усушка поздней древесины в полтора — два раза выше, чем у ранней; у дуба она равна 22,2 и 16,4%.

У дуба и большинства хвойных пород границы между поздней и ранней частью древесины хорошо заметны, у других пород наблюдается постепенный переход.

Микроскопическое строение древесины. Элементами микроструктуры, которую исследуют методами мик-

роскопии, являются проводящие (трахеиды, сосуды), механические (волокна, либриформа) и запасающие (паренхимные) клетки (рис. 3).

Сосуды состоят из цилиндрических или призматических клеток, расположенных одна над другой в продольном направлении. Первоначально имевшиеся у них поперечные стенки растворены; образуются трубки длиной до 1 м. Сосуды свежесрубленной древесины заполнены водой и воздушными пузырьками.

По сосудам идет поток питательных веществ от корней к кроне. Они имеют форму капиллярных трубок различной длины и диаметра. Длина сосудов в зависимости от породы колеблется от 10 см до 3,6 м (у дуба). Диаметр мелких сосудов от 0,016 до 0,1 мм, а крупных — 0,2–0,4 мм. Крупные сосуды, общий объем которых достигает иногда 40%, располагаются преимущественно в древесине ранней части годового слоя и обуславливают ее пористость и пониженную механическую прочность. Мелкие сосуды, объем которых 10–20%, чаще всего встречаются в поздней дре-

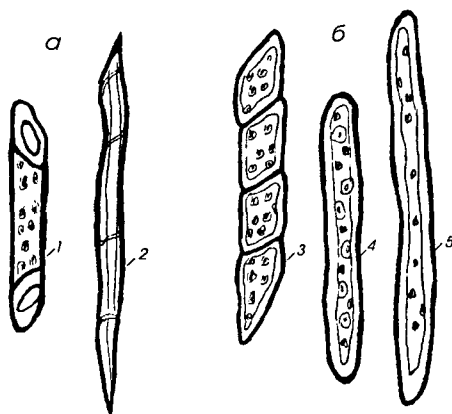


Рис. 3. Типы клеток древесины лиственных (а) и хвойных (б) пород: 1 — сосуды; 2 — клетки механической ткани; 3 — клетки запасающей ткани; 4, 5 — трахеиды ранней и поздней древесины

весине. Сосуды в ранней и поздней древесине располагаются неравномерно.

Породы, у которых сосуды в виде колец сосредоточены в ранней древесине, называются кольцесосудистыми. К ним относятся дуб, ясень, вяз, ильм, карагач и др. У других пород сосуды равномерно распределены по всему годовому слою, они называются рассеянно-сосудистыми. К ним относятся береза, ольха, бук, орех и др. От расположения сосудов, их количества и размера зависят свойства и внешний вид древесины — *текстура* (рис. 4). Древесина кольцесо-



Рис. 4. Текстура древесины лиственных пород: 1— дуб (радиальный разрез); 2— дуб (тангентальный разрез); 3— ясень; 4— карагач; 5— береза; 6— береза карельская; 7— орех; 8— клен «птичий глаз»; 9— бук; 10— чинара

судистых пород имеет более красивую, выразительную текстуру, она лучше гнется без разрушения волокон. Но такая древесина, особенно с крупными сосудами, трудно поддается лицевой отделке. Изделия из нее во избежание проседания пленки отделявают преимущественно лакированием; отделка полированием возможна лишь после тщательного заполнения сосудов специальными порозаполнителями. В древесине хвойных пород сосудов нет.

Весьма близкая к сосудам клеточная ткань, называемая *трахеиды*, имеет такое же строение продольных стенок и клеточное содержание. Трахеиды имеют форму заостренных волокон, а сосуды — срезанных трубок. Длина трахеид сосны — 2,1–3,7 мм, а ели 2,6–5 мм. Длина клеток, образовавших сосуды, в среднем составляет 1–1,5 мм.

У хвойных пород, не имеющих настоящих сосудов, главную роль играют трахеиды (рис. 5). Широкие тонкостенные трахеиды ранней древесины заменяют сосуды. Трахеиды поздней древесины с толстыми стенками с заостренными концами создают основу, определяющую механическую прочность древесины.

Трахеиды являются мертвой тканью. Только образующийся годовой слой состоит из живых клеток, отмирание которых начинается весной и заканчивается к концу зимы.

Трахеиды являются основным элементом древесины хвойных пород, занимая 90–95% общего объема древесины.

Главную массу древесины лиственных пород (до 75% общего объема) составляет *либриформ* (древесные волокна). Это относительно длинные, тонкие и заостренные на обоих концах клетки, имеющие приблизительно форму иглы. Стенки либриформа очень толсты. Внутриклеточное пространство в виде еле заметной продольной полости содержит чаще всего воздух или остатки плазмы, которая наполняла ранее либриформные волокна. Длина либриформных волокон в среднем составляет 0,5–1,5 мм, ширина — 0,02–0,7 мм. Либриформ выполняет роль меха-

нического костяка древесины. В хвойных породах либриформа нет.

Живой частью древесины являются *паренхимные клетки*, заполненные плазмой и продуктами обмена веществ. Паренхима представляет сеть клеток, расположенных в двух взаимно перекрещивающихся направлениях: вертикальном — древесная паренхима и горизонтальном — паренхима сердцевидных лучей, идущая от центральной части ствола к периферии.

Паренхимные клетки представляют собой обычно короткую прямоугольную четырехгранную призму. Древесная паренхима в хвойных породах занимает малый объем (не

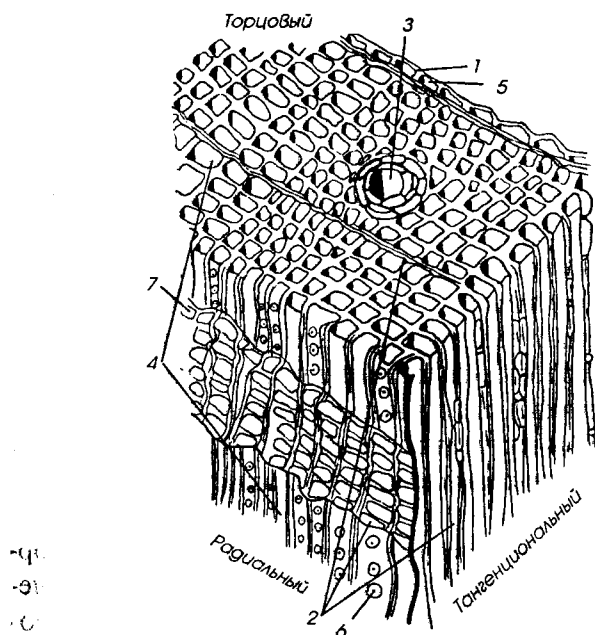


Рис. 5. Схема микроскопического строения сосны:

- 1 — годовой слой; 2 — сердцевитный луч;
3 — вертикальный смоляной ход; 4 — ранние трахеиды;
5 — поздние трахеиды; 6 — поры; 7 — лучевые трахеиды

более 2%). Сосна не имеет древесной паренхимы; сердцевидные лучи сосны и ели занимают 5–8% общего объема древесины.

Сердцевинные лучи — тонкие и блестящие линии, радиально расходящиеся на торцовом разрезе от сердцевины к коре. Сердцевинные лучи есть у всех пород, но хорошо заметны лишь у некоторых. По сердцевинным лучам распределяются питательные вещества по толще ствола растущего дерева. Они бывают первичными и вторичными. Лучи, идущие по всей толще древесины, называются первичными. Лучи, пересекающие древесину не по всей длине радиуса, называются вторичными. Больше сердцевинных лучей в комлевой части ствола. Ширина их от 0,005 до 1 мм. Широкие лучи хорошо заметны невооруженным глазом у дуба, бука, клена, платана. У хвойных и некоторых лиственных пород (ясеня, каштана, березы, тополя и др.) сердцевинные лучи заметны с трудом или через лупу.

Общий объем сердцевинных лучей у лиственных пород около 15%, у хвойных — 5–6%. От их количества и величины зависят прочность, блеск и текстура древесины. С увеличением их объема повышается блеск и уменьшается прочность, особенно при сжатии вдоль волокон. Это объясняется тем, что они состоят из слабой ткани и имеют более слабую связь с волокнами, чем между собой. На радиальном разрезе сердцевинные лучи заметны в виде блестящих полос, темных точек, черточек; на тангентальном — в виде веретенообразных скоплений, что придает древесине своеобразный вид.

Смоляные ходы — тонкие каналы в древесине ряда хвойных пород, заполненные смолой. Они являются особенностью таких пород как сосна, кедр, лиственница. Смоляные ходы бывают вертикальными и горизонтальными, наиболее распространенными являются вертикальные ходы, которых примерно в 5–6 раз больше. Вертикальные ходы сосредоточены преимущественно в поздней древесине, что способ-

ствует повышению ее стойкости к гниению. Смоляные ходы составляют от 0,2 до 0,7% всего объема древесины; больше их в древесине сосны и кедра, меньше — ели и лиственницы. Содержание смолы в древесине отрицательно влияет на ее склеивание.

Микроскопическое строение древесины лиственных пород. Древесина лиственных кольцесосудистых пород по сравнению с хвойными породами имеет менее упорядоченное строение на торцовом разрезе (рис. 6). Основной частью являются либриформы в форме пятигранников, между которыми размещаются сосуды, расположенные в ранней части годового слоя. В поздней древесине встречаются очень мелкие сосуды и в меньшем количестве. Между либриформами и сосудами располагаются сердцевинные лучи. На радиальном и тангентальном разрезах рисунок древесины этих пород аналогичен хвойным породам, с той лишь разницей, что сердцевинных лучей гораздо больше и цепочки их более крупные по высоте и ширине.

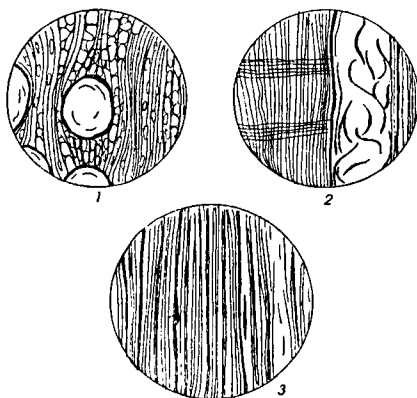


Рис. 6. Микроскопическое строение древесины лиственных кольцесосудистых пород (дуба): 1 — торцовый разрез; 2 — радиальный разрез; 3 — тангентальный разрез

Такое же строение имеет и древесина рассеянно-сосудистых пород. Для нее характерно более равномерное расположение сосудов по всей толщине годового слоя (рис. 7).

Микроскопическое строение древесины хвойных пород. Древесина хвойных пород характеризуется более простым и упорядоченным строением. Основным элементом являются трахеиды (до 95%), которые на торцовом срезе имеют вид полых каналов и расположены вертикальными рядами в виде четырехгранников.

Среди трахеид иногда встречаются смоляные ходы (до 1%), Между рядами трахеид заметны сердцевинные лучи (3–4%). Границы годового слоя хорошо заметны. На радиальном разрезе они имеют вид параллельных прямых трубок, на стенках которых заметны мелкие точки — поры. Вертикальные ряды трахеид пересекаются сердцевинными лучами. На тангентальном разрезе сердцевинные лучи собраны в виде цепочек, внутри которых расположены смоляные ходы (рис. 8).

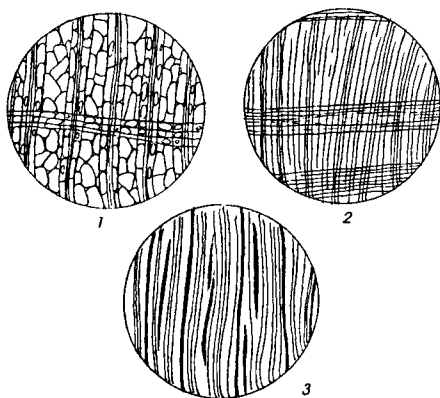


Рис. 7. Микроскопическое строение древесины лиственных рассеянно-сосудистых пород (липы): 1 — торцовый разрез; 2 — радиальный разрез; 3 — тангентальный разрез

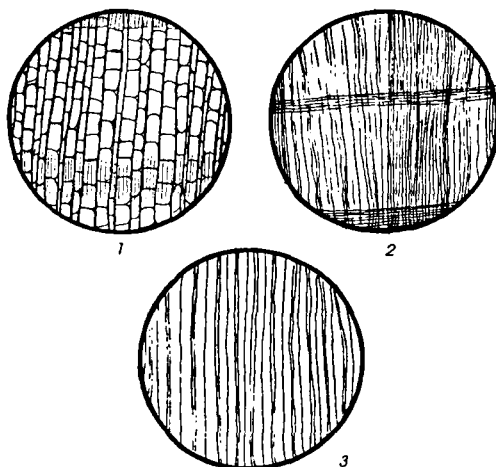


Рис. 8. Микроскопическое строение древесины хвойных пород (сосны): 1 — торцовый разрез; 2 — радиальный разрез; 3 — тангентальный разрез

5.2. Физико-механические свойства древесины

Физико-механические свойства древесины зависят от ее макро- и микроструктуры. Механические свойства определяются стереорегулярным строением макромолекул целлюлозы и высокой степенью их ориентации. Однако вследствие того, что древесина представляет собой природный продукт, ее свойства зависят от ряда факторов: влажности, возраста дерева, строения, направления приложения нагрузки по отношению к направлению волокон.

В свежесрубленном дереве вода находится в древесных волокнах и полостях клеток. При естественной сушке в первую очередь испаряется вода из полостей клеток. Этот про-

цесс идет относительно быстро и не влияет на механические свойства древесины и размеры лесного материала. Затем начинается испарение влаги из стенок древесных волокон, что связано с деформациями и изменениями свойств древесины. Процесс испарения продолжается до некоторого предела, который зависит от температуры и влажности окружающего воздуха.

Прогревая древесину в сушильном шкафу при температуре 100–105°C, можно добиться полного испарения воды. Такая древесина называется *абсолютно сухой*.

По содержанию влаги древесина различается:

1. Воздушно-сухая с влажностью до 18%;
2. Полусухая с влажностью 18–25%;
3. Сырая с влажностью более 25%.

В свежесрубленной древесине влажность ядра колеблется в зависимости от времени года от 30 до 50%, а влажность заболони доходит до 150%.

Влажность древесины оказывает сильное влияние на ее объемный вес. Чем больше влажность, тем больше объемный вес. Например, средний вес сосны в воздушно-сухом состоянии составляет 500 кг/м³, а в полусухом состоянии — 550 кг/м³, в сыром — 600 кг/м³ и мокром — 800 кг/м³. Объемные веса некоторых пород древесины приведены в табл. 1.

При определении веса деревянных изделий, пропитанных антисептиками, объемный вес древесины — сосны, ели и пихты — принимается 700 кг/м³, а лиственницы — 900 кг/м³.

Таблица 1

Объемные веса древесины

Породы древесины	Объемный вес, кг/м ³		
	в конструкциях, защищенных от увлажнения	в конструкциях, поверхностно увлажняемых и высушающих	свежесрубленной древесины
Сосна, ель, кедр, пихта	500	600	800–880
Лиственница	650	800	830
Дуб, бук, береза	700	800	900–1000

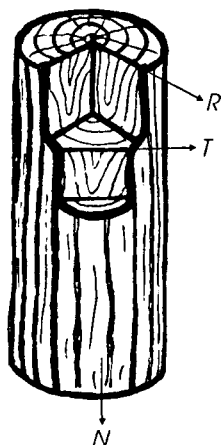


Рис. 9. Усушка древесины

При испарении влаги ткань клеток уплотняется, в результате чего изменяются размеры древесины. Происходит усушка древесины. При увеличении влажности наблюдается разбухание древесины.

Из-за неоднородности строения древесины изменение размеров ее по разным направлениям происходит неодинаково. При высыхании до абсолютно сухого состояния средняя усушка вдоль волокон (направление N) составляет всего 0,1% (рис. 9–10).

Усушка волокон по радиусу бревна (направление R) равна 3–5%, а поперек волокон в тангенциальном направлении (направление T) усушка доходит до 6–10%. Изменение объема древесины происходит при изменении влажности в пределах 0–30%. Дальнейшее увеличение влажности не вызывает разбухания древесины.

При сушке древесины более интенсивно высыхают наружные слои, что приводит к разной влажности отдельных слоев. Наружные слои получают большую усушку, чем внутренние, что, усугубляясь неравномерной усушкой древесины по разным направлениям, приводит к появлению внутренних напряжений и трещин (рис. 10).

Большое влияние на механическую прочность древесины оказывает влажность (рис. 11).

По оси абсцисс отложены влажность древесины в процентах ($W\%$), а по оси ординат — отно-



Рис. 10. Усушечные трещины

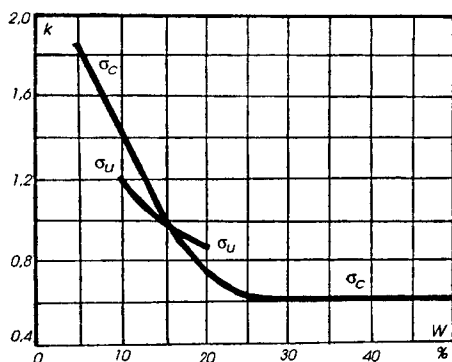


Рис. 11. Влияние влажности на прочность древесины

шения предела прочности при данной влажности к пределу прочности древесины при влажности 15% (k).

Из диаграммы следует, что наибольшему влиянию подвержен предел прочности на сжатие (σ_c); при изменении влажности от 10 до 30% предел прочности на сжатие уменьшается в 2,33 раза.

Механические свойства древесины определяются при ее стандартной влажности 12%.

На свойства древесины существенное влияние оказывает температура. При сушке древесины при температуре 80...100°C снижаются ее прочность при сжатии вдоль волокон и ударная вязкость. Обработка при температуре 150...180°C обуславливает снижение твердости древесины. Оптимальная температура сушки — 70°C.

Механическая прочность древесины в сильной степени зависит от ее объемного веса. Чем больше объемный вес, тем выше предел прочности древесины (рис. 12).

Наибольшей прочностью обладает древесина с толстостенными клетками, поскольку в такой древесине процентное содержание целлюлозы выше.

Легкая раскалываемость древесины вдоль волокон объясняется относительно слабой связью между клетками древе-

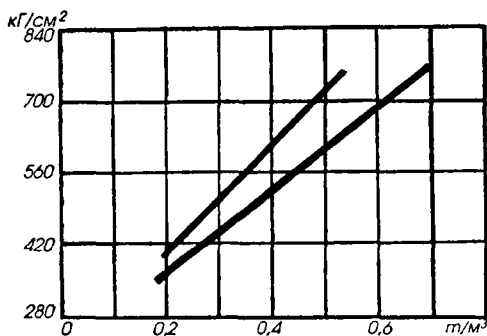


Рис. 12. Зависимость предела прочности при изгибе от объемного для двух разных хвойных пород леса

сины в радиальном направлении и малой механической прочностью межклеточного вещества, в основном лигнина.

Механическая прочность древесины повышается с увеличением процентного содержания летней (поздней) древесины, поскольку она состоит из узких толстостенных клеток.

Наименьшую механическую прочность имеет древесина сердцевидной трубки. Наибольшей прочностью обладает древесина с годовыми слоями в возрасте 50–80 лет; механическая прочность более поздней древесины от оси к периферии ствола сперва возрастает, а затем снова снижается.

Механическая прочность древесины к вершине дерева убывает. Толстые бревна имеют большую механическую прочность, чем тонкие.

Значительное влияние на прочность древесины, в особенности при работе на растяжение, оказывает сучковатость лесного материала. Наличие сучка уменьшает рабочее сечение. Кроме того, вблизи сучков волокна дерева имеют резкие отклонения от продольного направления (присучковатый косослой), что снижает предел прочности древесины.

Косослой, т. е. неправильное строение дерева, выражающееся в косом (винтообразном) направлении волокон, снижает механическую прочность древесины. Исследования

показывают, что при наклоне волокон к действующей силе до 0,05–0,07 снижение прочности может не учитываться.

Для улучшения природных свойств и обеспечения заданных эксплуатационных характеристик древесины применяют различные методы ее модифицирования. Благоприятные возможности для модифицирования представляет капиллярно-пористое строение древесины, которое позволяет наполнить ее ткань растворами и расплавами различных веществ: синтетических смол, легкоплавких металлов и сплавов, солей, мономеров и др. При наполнении древесины металлами и сплавами значительно повышаются ее прочность и теплопроводность. Плотность древесины с металлическим наполнителем составляет 5500...6000 кг/м³, микротвердость — 176...186 МПа, коэффициент трения — 0,09...0,15.

Для защиты древесины от гниения применяют антисептики — вещества, обладающие противомикробным действием. К числу наиболее распространенных антисептиков относят фторид натрия NaF, кремнефторид натрия Na₂SiF₆, каменноугольное креозотовое масло, битумную пасту.

Пропитка древесины антисептиками, предотвращающими ее гниение, уменьшает предел прочности в среднем на 10%. Это объясняется химическим действием антисептиков и влиянием относительно высоких давлений и температур на древесину при пропитке.

Стойкость древесины к возгоранию повышают обработкой ее антипиренами, в качестве которых используют огнезащитные красочные составы на основе жидкого стекла, содержащие пигменты и наполнители, соли различных металлов, разлагающиеся при повышенной температуре с образованием бескислородной газовой среды.

При наполнении древесины синтетическими смолами с последующей их полимеризацией увеличиваются ее стойкость к гниению, сопротивление сжатию, твердость.

В последнее время широкое применение получили способы традиционно-химического модифицирования древеси-

ны. Полимеризация мономеров и олигомеров в капиллярно-пористой матрице с помощью гамма-облучения позволяет повысить на 50...90% прочностные характеристики древесины, снизить на 20...25% ее деформируемость и в 10 раз водопоглощение. Разработка новых составов и методов наполнения древесины является в настоящее время одним из ведущих направлений материаловедения.

Эффективным приемом улучшения физико-механических характеристик древесины является ее механическое уплотнение (табл. 2) с помощью различных устройств.

Уплотненная древесина — *лигностоп* («каменное дерево») находит свое применение в машиностроении.

Сочетание пропитки с механическим уплотнением обеспечивает достижение комплекса ценных эксплуатационных свойств древесины.

Таблица 2

Свойства уплотненной древесины

Показатель	Значение показателя для древесины				
	натуральной	уплотненной			
		с предварительным подогревом	с предварительным пропариванием	беспронарным методом	с предварительной химической обработкой
Плотность, кг/м ³	570...780	1350...1990	1100...1350	1100...1200	1330
Предел прочности при сжатии, МПа: вдоль волокон поперек волокон в радиальном направлении	40...53	127...176	103...145	107...113	129
	6.2...7.1	49...68.5	44...51	21.6...60.7	
Предел прочности при механическом изгибе, МПа, в направлениях: поперек волокон вдоль волокон	132	—	—	132	230
	90...98	196...274	148...225	196	—

5.3. Классификация и строение волокон

Волокна — твердые гибкие тела, имеющие сравнительно большую длину и малую толщину. Так, например, средняя длина хлопковых волокон составляет 35 мм, а средняя толщина — 20 мкм; волокон из натурального шелка — соответственно 600 мм и 15 мкм. Таким образом, длина волокон в несколько тысяч или миллионов раз больше их толщины.

Элементарные волокна — одиночные волокна, которые не могут быть разделены на более тонкие и короткие. К ним относятся хлопковые, шерстяные, шелковые и химические волокна. **Технические волокна** — природные растительные волокна, состоящие из многих элементарных волокон, склеенных между собой клеящим пектиновым веществом. Это волокна льна, конопли, джута и др.

Жгутовые волокна — химические волокна, состоящие из большого числа параллельно расположенных волокон бесконечно большой длины.

Штапельные волокна получают на химических заводах путем разрезания жгутовых волокон на отрезки длиной от 32 до 120 мм. Они относятся к волокнам элементарного типа.

Мононити из синтетических волокон бесконечно большой длины используют для производства тканей, трикотажных изделий, рыболовных сетей, лесок, щеток и т. п. Их также относят к типу элементарных. Комплексные волокна — филаментные нити бесконечной длины, состоящие из большого числа скрученных элементарных волокон. Эти нити из искусственного шелка, кардные и другие нити.

Классификация волокон. Волокна делятся на три класса: природные, искусственные и синтетические.

Природные волокна представляют собой высокомолекулярные соединения. Различают два подкласса природных волокон — органического и минерального состава. Волокна

органического состава делятся на волокна растительного и животного происхождения.

Растительные волокна получают из различных частей растения. В зависимости от этого их делят на следующие группы: семенные, стеблевые, листовые и плодовые. К семенным волокнам относят хлопковые, к стеблевым — волокна льна, манильской пеньки, сизали и др., к плодовым — волокна из скорлупы кокосовых орехов.

Волокна животного происхождения делятся на две подгруппы: шерстяные и шелковые. К первой относят овечью, козью, верблюжью шерсть и др., ко второй — волокна, получаемые из продуктов жизнедеятельности гусениц тутового и дубового шелкопрядов.

К подклассу волокон минерального состава относятся природные асбестовые волокна, получаемые из горных пород.

Искусственные волокна бывают двух подклассов: органического и минерального состава. Волокна органического состава — это целлюлозные и белковые волокна. В группу целлюлозных волокон входят искусственные волокна, изготовляемые из целлюлозы и ее эфиров. Эти волокна делятся на подгруппы гидратцеллюлозных и эфиروцеллюлозных волокон. К гидратцеллюлозным относят вискозные, полинозные, медно-аммиачные волокна, к эфиروцеллюлозным — ди-ацетатные и триацетатные.

Группа искусственных белковых волокон включает белковые волокна растительного и животного происхождения. Волокна растительного происхождения получают из белка кукурузы, сои, земляного ореха и других растений. Волокна животного происхождения изготовляют из молока (казеиновое волокно).

Подкласс волокон минерального состава делится на две группы: силикатных и металлических волокон. Силикатные волокна получают из стекла (стеклянные волокна), металлические — из различных металлов и их сплавов (золотые, серебряные, латунные, медные, алюминиевые и другие во-

локна). Металлические волокна широко применяются для украшения шелковых, шерстяных тканей и текстильных изделий, а также для технических целей.

Гетероцепные волокна получают из полимеров, макромолекулы которых состоят из углерода, азота, кислорода, серы и др. В подкласс гетероцепных входят полиамидные и полиэфирные волокна. К первой группе относят капрон, анид, энант, дедерон, нейлон, амилан и др., ко второй — лавсан, дакрон, терилен, тесил.

Карбоцепные волокна — получают из полимеров, макромолекулы которых содержат в основной цепи только атомы углерода. К ним относят нитрон, орлон и акрилан, волькрилон, куртель и др.

Строение волокон. Свойства волокон определяются в основном их химическим составом и строением макромолекул, т. е. плотностью упаковки, взаимным расположением, регулярным строением отдельных функциональных групп и другими факторами.

Как отмечалось выше, в основе почти всех волокон природного и химического происхождения имеются высокомолекулярные соединения, состоящие из очень длинных и тонких нитевидных молекул. Так, целлюлозные волокна (хлопок, вискозное и др.) состоят из длинных цепных макромолекул, построенных из глюкозидных остатков. При этом повторяющимся звеном молекулы являются два глюкозидных остатка, называемых целлобиозой, длина которой 10,3 мкм.

Макромолекулы целлюлозы состоят из определенного числа глюкозидных остатков. Известно, что поперечник молекулы целлюлозы равен 7,5 мкм, а степень полимеризации целлюлозы хлопка — 10 000–15 000. Отношение длины к поперечнику макромолекулы целлюлозы в тысячи раз больше поперечника и составляет 7000–10 000. Это свидетельствует о том, что волокнистый целлюлозный материал имеет линейное строение, при этом волокна могут быть более вытянуты или несколько изогнуты. Такое строение обес-

печивает меньшее или большее удлинение волокон. Кроме того, макромолекулы могут иметь параллельное или хаотическое расположение. Параллелизация макромолекул в натуральных волокнах не является идеальной и для различных волокон изменяется в неодинаковых пределах.

Степень ориентации макромолекул существенно влияет на физико-механические свойства волокон. Так, хлопковое и льняное волокна имеют в основе целлюлозу, но прочностные или деформационные свойства их различны: прочность волокна хлопка 5 гс/вол. и удлинение 6–7%, а льняного волокна — соответственно — 15 гс/вол. и 1,5–2%. В процессе производства химических волокон на стадии их формирования можно регулировать степень ориентации макромолекул и получать волокна с заданными свойствами, например, с низкими или высокими прочностными свойствами.

С увеличением длины макромолекул силы их взаимодействия возрастают, что приводит к увеличению разрывной нагрузки волокна. Наглядно проявление межмолекулярных сил видно у хлопка и вискозного волокна, имеющих в основе целлюлозу, но разную степень полимеризации (для хлопка — 10000–15000, а вискозного волокна — 300–500). Прочность хлопкового волокна при набухании не изменяется, а вискозного уменьшается в 2 раза. На физико-механические свойства в процессе производства влияет и степень вытяжки (ориентации) молекул. Чем выше степень ориентации, тем больше макромолекулы распрямлены относительно продольной оси волокна и приближены друг к другу. Это приводит к возникновению дополнительных межмолекулярных связей, в результате — к упрочнению волокна.

Наряду с макромолекулами линейного строения имеются волокна с сетчатой (шерсть) и разветвленной структурами. Макромолекулы кератина шерсти, образованные из остатков аминокислот, имеют линейное, но изогнутое строение, при этом отдельные линейные макромолекулы связаны между собой ковалентными связями — боковыми цистино-

выми мостиками. Это придает макромолекуле сетчатое строение. При приложении нагрузки к шерсти происходит не только ориентация, но и распрямление макромолекулы, вследствие чего она сильно удлиняется (до 35%), однако вытянутая форма неустойчива, и после снятия нагрузки первоначальные размеры макромолекулы восстанавливаются под действием цистиновых мостиков.

Волокна, имеющие высокую степень ориентации, т. е. плотную упаковку макромолекул, отличаются от волокон с аморфной упаковкой макромолекул. Первые труднее набухают и, как следствие, плохо окрашиваются. Соотношение кристаллической и аморфной фаз в волокнах влияет не только на прочностные и упругие свойства, но и на температуру плавления (для синтетических термопластичных волокон), степень набухания и другие свойства.

Самым низшим структурным элементом волокна являются микрофибриллы тониной 50–1000 нм. Микрофибриллы соединяются между собой и образуют более крупные элементы — макрофибриллы толщиной около 1 мкм и длиной до нескольких десятков микрон. Макрофибриллы соединяются в пачки.

5.4. Основные технологические свойства волокон

Основными технологическими характеристиками волокон являются: длина, толщина, прочность, относительное удлинение при растяжении, плотность, извитость, рассыпчатость, дефектность, электризуемость и др.

Истинная длина волокна $l_{\text{и}}$ — расстояние между его концами. Естественная длина волокна $l_{\text{е}}$ — его длина в нерасправленном состоянии.

Длина волокон хлопка, шерсти, лубяных и химических волокон находится в прямой связи с толщиной и прочностью пряжи. Она определяет выбор систем прядения. С учетом

длины волокон устанавливают режим обработки волокнистых материалов и получения пряжи. Чем длиннее волокно, тем меньшую можно держать крутку пряжи, тем большее число контактов между волокнами. Следовательно, из более длинного волокна при одинаковой крутке можно получить более прочную пряжу.

Однако следует иметь в виду, что натуральные волокна различаются между собой по длине. Так, например, в хлопковой массе со средней длиной волокна 31...32 мм имеются волокна длиной от 6 до 50 мм, а в однородной тонкой шерсти при средней длине 55 мм — от 8 до 100 мм.

Средняя длина различных видов волокон, мм:

хлопкового.....	25–24
элементарного льняного.....	15–20
технического льняного длинного.....	500–750
технического льняного короткого.....	50–300
тонкого и полутонкого шерстяного.....	30–100
асбестового.....	9–20
химического штапельного.....	32–120

Толщина волокна характеризует его поперечный размер. Чем меньше толщина волокон, тем более тонкую, равномерную и прочную пряжу можно из них выработать. Чем прочнее пряжа, тем меньше обрывность ее в прядении и ткачестве, тем выше производительность труда. Из тонкой пряжи можно выработать тонкие и легкие ткани и трикотажные изделия. Линейная плотность волокна измеряется в тексах (г/км) как отношение массы (г) к длине волокна (км): $T = m/l$. Соотношение между линейной плотностью и диаметром волокна дано в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что при одной и той же линейной плотности диаметры волокон отличаются друг от друга. Выбор толщины химического волокна, смешиваемого с шерстью, должен обеспечивать лучшее протекание технологического процесса и получение пряжи более высокого качества.

Таблица 3

Соотношение между линейной плотностью
и диаметром волокна

Линейная плотность (толщина), текс	Диаметр волокна, мкм					
	Шерсть	Вискозное волокно	Лавсан	Нитрон	Капрон	Полипро- пилен
2,00	43,93	40,99	42,97	46,66	47,28	52,63
1,00	31,07	28,95	30,39	33,00	33,43	37,15
0,50	21,97	20,47	21,49	23,33	23,64	26,32
0,33	17,94	16,70	17,54	19,05	19,30	21,48
0,25	16,53	14,64	15,19	16,50	16,71	18,60
0,20	13,89	12,96	13,59	14,76	14,95	16,63
0,17	12,68	11,83	12,40	13,47	13,65	15,20

Под *извитостью* понимают количество извитков, входящих на 1 см длины волокна. От нее зависит технология переработки волокон, качество получаемых пряжи и изделий. Извитость волокон придает пряже, тканям, трикотажу пушистость, эластичность, объемность, за счет чего обеспечивается их более низкая теплопроводность.

Плотность волокон — отношение массы вещества волокна к его объему: $\rho = m/V$, где m — масса волокна (мг, г); V — объем волокна за исключением пустотелых полостей (каналов), не заполненных веществом (мм³, см³).

Плотность наиболее распространенных волокон: шерстяных — 1,28..1,33 г/см³, вискозного и медно-аммиачного — 1,52, ацетатного — 1,32, триацетатного — 1,28, лавсанового — 1,38, нитронового — 1,17, полипропиленового — 0,9...0,92, хлопковых и льняных — 1,52 г/см³. Чем меньше плотность волокна, тем больше объемность пряжи, ткани и трикотажа.

Прочность волокна — способность воспринимать без разрушения растягивающие усилия. Абсолютная прочность (разрывная нагрузка) определяется усилием, приложенным к волокну, при котором оно разрывается. Усилие выражается в ньютонах. Относительная прочность (удельная разрыв-

ная нагрузка) — это усилие, вызывающее разрыв волокна, отнесенное к линейной прочности волокна. Чем прочнее волокно и чем оно более однородно по прочности, тем легче технологический процесс его обработки, меньше обрывность волокон, выше выход продукции и производительность труда в чесании и прядении. Если коэффициент прочности тонкой шерсти (Кш) принять за единицу, то для химических волокон он составит: вискозного (Кв) — 1,04; нитрона (Кн) — 1,41; лавсана (Кл) — 1,758; капрона (Кк) — 3,12.

Для более успешной переработки вискозного волокна в смеси с шерстью необходимо, чтобы коэффициенты прочности шерстяного и вискозного волокна были одинаковы или чтобы $K_{ш} \leq K_v$.

В процессах переработки, особенно в кардочесании и гребнечесании, волокна подвергаются растяжению, при котором возникает их деформация тех видов: упругая, эластичная и пластическая (табл. 4).

Наименьшей упругой деформацией характеризуется вискозное полотно, наибольшей — шерсть и капроновое волокно. Деформации волокон необходимо учитывать как в технологии их переработки, так и при проектировании тканей и изделий; от деформации волокон зависят сроки носки изделий и степень их несминаемости.

Рассытчатость волокон характеризует степень легкости разделения их пучков на элементарные волокна без об-

Таблица 4

Деформация волокон при растяжении

Волокно	Линейная плотность, текс	Доля составляющей полной деформации		
		упругой	эластической	пластической
Шерсть тонкая	0,4	0,71	0,16	0,13
Вискозное обычное	0,2	0,21	0,14	0,65
Капроновое	0,4	0,71	0,13	0,16
Нитроновое	0,6	0,45	0,26	0,29
Лавсановое	0,3	0,49	0,24	0,27

рыва. Чем выше рассыпчатость волокон, тем легче процессы кардочесания и гребнечесания, а следовательно, и выше качество прочеса, пряжи и ткани. Кроме того, с повышением рассыпчатости волокон уменьшается необходимая сила чесания.

Дефектиность химических волокон характеризуется наличием склеек, мушек, жгутиков и других дефектов, возникающих в процессе производства и переработки этих волокон.

В процессе механической обработки и переработки волокнистый материал электризуется.

Электризуемость — это способность материалов к генерации и накоплению зарядов статического электричества. Электрические заряды возникают в результате взаимного трения волокон и нитей, трения их о рабочие органы машин (иглы игольчатой гарнитуры, иглы гребней, сучильные рукава, ремизы, бёрда и др.), а также действия давления, сжимающих и растягивающих усилий. Степень электризуемости волокон зависит от их строения, состояния поверхности, площади соприкосновения, давления на волокна, скорости движения волокон нитей и других факторов. Степень электризуемости различных волокон при трении их о синтетический каучук характеризуется данными табл. 5.

В наибольшей степени электризуется полиэфирное дакроновое волокно, в наименьшей — шерстяное. Это объясняется разным строением и разным содержанием в них влаги при одной и той же относительной влажности воздуха.

Таблица 5

Электризуемость волокон

Волокно	Электростатическое напряжение, В
Шерстяное	50
Вискозное	350
Хлопковое	550
Ацетатное	800
Нейлоновое	850
Орлоновое	900
Дакроновое	1025

5.5. Волокна растительного происхождения

Хлопком называют волокна, покрывающие семена хлопчатника.

Хлопчатник — однолетнее теплолюбивое растение высотой 70–200 см. Посев его производится ранней весной, через 1,5–2 мес. после посева растение достигает полного развития, и начинается его цветение. Затем образуются коробочки, разделенные перегородками на 3–5 гнезд, в которых находятся 5–9 семян, покрытых тонкими волосками (волокнами). Через 25–30 дней коробочка достигает нормальной величины, после чего наступает период ее созревания. Созревшие коробочки, в которых находится волокнистая масса хлопка, растрескиваются.

Волокно собирают с растения по мере созревания вместе с семенами. Такое волокно называют хлопком-сырцом.

Первичную обработку хлопка-сырца осуществляют на хлопкоочистительных заводах. Цель ее — отделение волокна от семян и очистка волокна от посторонних примесей (частиц коробочек, листьев, песка и т. д.). В процессе первичной обработки от семян последовательно отделяют хлопковое волокно длиной более 20 мм, пух — более короткие волокна (длиной менее 20 мм) и подпушек — самый короткий волокнистый покров (длиной менее 5 мм).

Химический состав волокна хлопка. Основным веществом всех растительных клеток является целлюлоза. Хлопковое волокно представляет собой наиболее чистую природную целлюлозу, однако оно содержит ряд сопутствующих веществ (пектиновые, жировосковые, азотистые, минеральные и др.). В зависимости от степени зрелости волокна его химический состав изменяется, причем доля целлюлозы по мере созревания волокна возрастает.

В состав зрелого хлопкового волокна входят (%): целлюлоза — 94–96, пентозаны и пектиновые вещества — 1,5, жиры

и воски, жировосковые вещества — 1, азотсодержащие вещества (в том числе белки) — 0,3–0,9, минеральные вещества — 0,3–1,2, органические кислоты — 0,8, естественные красители — следы.

Целлюлоза, являясь основной составной частью растительного волокна, обуславливает его физико-механические и химические свойства, а также влияет на технологические операции обработки волокна.

Элементарные звенья в макромолекуле связаны так называемой глюкозидной связью (кислородными мостиками). Особенностью глюкозидной связи является устойчивость к действию щелочей и очень легкое гидролитическое расщепление под действием минеральных кислот, в результате чего образуется гидроцеллюлоза, представляющая собой смесь продуктов различной степени деструкции целлюлозы. Образование гидроцеллюлозы сопровождается потерей механической прочности волокна.

Под действием растворов щелочей, даже при кипячении без доступа воздуха, целлюлоза не изменяется. Но при нагревании с доступом воздуха щелочные растворы, которые выполняют роль катализаторов, способствуют окислению целлюлозы.

Целлюлоза растворяется в очень немногих растворителях, причем лучший растворитель — медно-аммиачный комплекс. А эфиры целлюлозы в отличие от нее самой обычно хорошо растворяются во многих органических растворителях.

Окислители (гипохлорит, хлорит, перекись водорода и др.) оказывают на целлюлозу разрушающее действие. В результате окислительной деструкции образуется оксигидроцеллюлоза, которая представляет собой сложную смесь продуктов окисления. При окислении целлюлозы происходит окисление гидроксильных групп в альдегидные и карбоксильные с одновременным разрывом цепи по глюкозидной связи, что может привести к полной потере механической прочности целлюлозных материалов. Окисление под действием атмосфер-

ного кислорода в обычных условиях незначительное, но в присутствии щелочей и соединений тяжелых металлов резко усиливается.

Промытая водой щелочная целлюлоза, осажденная из растворов, дает другую модификацию целлюлозы — гидратцеллюлозу. Установлено, что в определенных условиях процесс «природная целлюлоза — гидратцеллюлоза» обратим. Это доказывает, что взаимное превращение обеих модификаций целлюлозы обусловлено лишь изменением взаимного расположения элементарных звеньев в ее макромолекулах.

Количественное содержание примесей целлюлозы в волокне хлопка невелико. Однако они увеличивают жесткость волокна, препятствуют быстрому смачиванию и набуханию его. Поэтому эти примеси удаляют в процессе отделки волокна.

В волокне хлопка содержатся низкомолекулярные фракции целлюлозы и другие полисахариды, к которым относятся пентозаны, гексозаны, пектиновые вещества. Пектиновые вещества являются своеобразной группой углеводов сложного состава; они находятся в волокне в виде нерастворимых в воде солей, а также в виде соединений с целлюлозой. В щелочных растворах пектиновые вещества гидролизуются, поэтому удалить их можно довольно легко. В незрелых волокнах пектиновые вещества содержатся в значительном количестве, но по мере созревания волокон содержание их уменьшается.

Азотсодержащие вещества входят в состав протоплазмы растительных клеток и содержат до 16% азота.

Воскообразные вещества, входящие в состав растительных волокон, представляют собой ряд жирных многоатомных спиртов, жирные кислоты и собственно воски различного происхождения.

В состав всех растительных волокон, в том числе хлопка, входят минеральные вещества (зола). В волокне они на-

ходятся в виде углекислых, сернокислых, фосфорнокислых, кремнекислых солей кальция, натрия, магния, марганца и других солей органических кислот (малеиновой, лимонной). В составе золы хлопкового волокна имеются оксиды калия, кальция и др.

Естественные красители придают волокну хлопка желто-бурую или желто-коричневую окраску. Они не изменяются под действием слабых растворов щелочей, разрушаются под действием окислителей.

Строение волокна хлопка. Хлопковое волокно является элементарным и представляет собой растительную клетку. Под микроскопом имеет вид сплюсненной трубочки со штопорообразной извитостью, суживающейся на концах (к верхнему — в большей степени, к нижнему — в меньшей) (рис. 13). Верхний конец волокна конусообразный, наглухо закрыт, представляет собой естественное коническое образование. Нижний конец, который примыкает к семени, обрезан.

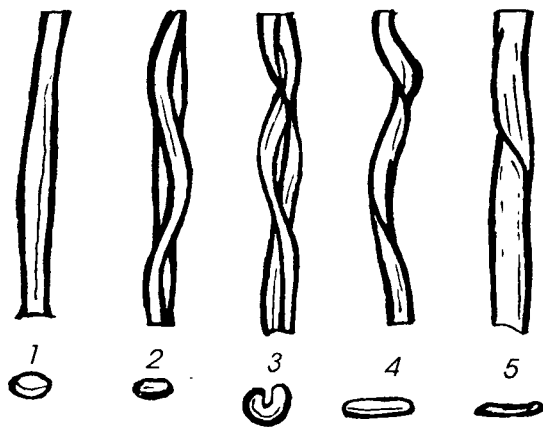


Рис. 13. Волокно хлопка под микроскопом: 1 — предельно зрелое; 2 — зрелое; 3 — недозрелое; 4 — незрелое; 5 — совершенно незрелое

Поверхность волокна покрыта тонким слоем жиро-восковых веществ. Этот слой называется первичной стенкой, или кутикулой. Он выполняет защитную роль и обладает достаточно высокой химической стойкостью, малой смачиваемостью и водонепроницаемостью. Слой из жировосковых веществ облегчает скольжение волокон в процессе их прядения. Первичная стенка имеет небольшую толщину (около 0,1 мкм), причем верхний ее слой упакован менее плотно, чем внутренний, что связывают с увеличением поверхности волокна в процессе его роста.

За кутикулой расположена вторичная стенка хлопкового волокна. Этот слой является основным, он содержит наибольшее количество целлюлозы. Вторичная стенка состоит из параллельно ориентированных и плотно упакованных фибрилл, которые располагаются в виде концентрических цилиндрических слоев (называемых кольцами роста) по спиралям вокруг оси волокна (рис. 14).

Надмолекулярная структура стенки волокна на разных ее участках неоднородна. Места наибольших изгибов поперечного сечения волокна (зоны А, рис. 14) характеризуются боль-

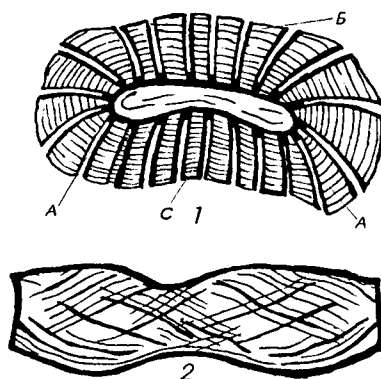


Рис. 14. Слоистость стенок хлопкового волокна:
1 — поперечный срез; 2 — вид волокна

шей плотностью фибриллярной структуры и, следовательно, наименьшей доступностью для реагентов. Зона Б, т. е. выпуклая часть, имеет хорошо ориентированную структуру концентрических слоев, но более доступна действию реагентов. Вогнутая часть поперечного сечения волокна (зона С) имеет более рыхлую структуру, поэтому волокно в этой зоне более доступно воздействию реагентов. Наличие этих зон обуславливает двустороннюю структуру хлопкового волокна.

Внутри волокна проходит канал, который у зрелого волокна заполнен воздухом. С нижнего, обрезанного, конца волокна канал открыт.

Формирование структуры волокна происходит в процессе его роста и созревания. В незрелых волокнах целлюлозные стенки развиты слабо, волокна тонкостенные, лентообразные, малопрочные, плохо окрашиваются. Зрелые волокна имеют хорошо развитые стенки, вследствие чего обладают высокими механическими свойствами, форма перезрелых волокон приближается к округлой, канал этих волокон мал, они обладают большей хрупкостью. Для волокна хлопка установлено 11 групп зрелости, характеризующихся коэффициентом зрелости от 0,0 до 0,5. Баллами 4,5–5 характеризуются волокна высшей степени зрелости (перезрелые), баллами 0,0–1,0 — незрелые; баллы 2,5–3,5 наиболее характерны для основной массы хлопка.

Длина хлопковых волокон колеблется от 1 до 55 мм. Хлопок длиной менее 20 мм непригоден к прядению. В зависимости от длины волокон хлопок подразделяют на коротковолокнистый (20–27 мм), средневолокнистый (28–34 мм) и длинноволокнистый (35–55 мм). Длина волокна хлопка определяет способ переработки его в пряжу и свойства получаемой пряжи. Между длиной и тониной хлопковых волокон существует зависимость: чем длиннее волокно, тем оно тоньше. Длинноволокнистый хлопок имеет наименьшую толщину — не более 20 мкм (130–150 мтекс) и является тонковолокнистым. Толщина средневолокнистого

хлопка — 20–23 мкм (160–220 мтекс). Коротковолокнистый хлопок имеет наибольшую толщину — более 23 мкм (220–330 мтекс) и является грубоволокнистым.

В период раскрытия коробочки хлопчатника протоплазма в канале волокна высыхает, стенки волокна спадают, и волокно закручивается. Закрученность (извитость) волокна — 40–120 извитков на 1 см. Чем длиннее хлопковые волокна, тем больше они извиты. Извитость повышает цепкость волокна и способствует образованию прочной нити.

Свойства волокна хлопка. Разрывная прочность волокна хлопка в зависимости от степени зрелости, разновидности хлопчатника (селекции) и условий произрастания его колеблется от 0,5 до 10 сН/вол. Средняя прочность одиночных волокон зрелого хлопка составляет 4,5–6 сН/вол., относительная разрывная нагрузка — 24–36 сН/текс. Разрывное напряжение хлопковых волокон 41–54 дН/мм². Хлопок тонковолокнистых сортов имеет более высокую разрывную нагрузку. Волокна, имеющие разрывную прочность до 2,5 сН/вол., не пригодны для текстильного производства. Достаточно хорошая разрывная прочность волокна хлопка обуславливает и достаточно высокие показатели механических свойств готовых текстильных изделий.

Удлинение волокна при разрыве колеблется в пределах от 5 до 10%, в среднем оно составляет 7–8%. Такое значительное удлинение волокна хлопка объясняется спиралеобразным расположением слоев целлюлозы в его стенке. Разрывное удлинение не связано с толщиной волокна. Хлопковые волокна характеризуются незначительным упругим и большим пластическим удлинением. Причем пластические деформации начинают проявляться уже при сравнительно небольших нагрузках. Вследствие низкой упругости волокон хлопка текстильные изделия из них легко и быстро мнутся, на них образуются нераспрямляющиеся складки и замины.

Гигроскопичность хлопкового волокна невысока по сравнению с другими природными волокнами, она снижается по

мере созревания волокна. Однако гигроскопичность хлопковых волокон вполне достаточна для обеспечения хороших гигиенических свойств тканей. В нормальных условиях, т. е. при относительной влажности воздуха 60–65% и температуре волокна (т. е. в условиях относительной влажности, близкой к 100%) — 20–23%. Причем некоторое количество воды (около 0,5%) очень прочно связано с целлюлозой и не удаляется даже при длительной сушке при температуре 105–110 °С. Содержание влаги зависит от степени очистки волокна и его обработки. По мере удаления из волокна примесей гигроскопичность его уменьшается.

С увеличением содержания влаги в хлопковых волокнах повышаются их разрывная прочность, удлинение, но снижаются светоустойчивость и устойчивость к микробным разрушениям. Гигроскопичность волокна обуславливает в основном паропроницаемость текстильных материалов, а следовательно, и гигиеничность изделий.

Волокно хлопка достаточно устойчиво к действию как холодной, так и горячей воды. При нагревании в горячей воде (до 150 °С) под давлением свойства волокна также не ухудшаются. В водной среде волокно хлопка набухает, поперечник его увеличивается на 15–30% в зависимости от температуры и длительности обработки. Набухание волокна сопровождается возрастанием его разрывной прочности на 15–17%, что объясняется увеличением степени ориентации макромолекул целлюлозы по направлению действия растягивающей нагрузки.

Устойчивость к действию высокой температуры волокна хлопка зависит от длительности обработки. Кратковременная обработка при температуре 100 °С не вызывает изменения свойств волокна, при этом лишь частично удаляется гигроскопическая влага. Волокно выдерживает кратковременную обработку при температуре 150 °С. При продолжительной обработке волокно становится жестким, хрупким, малоэластичным, желтеет и, кроме того, снижается ме-

ханическая прочность волокна. При температуре 250–275 °С целлюлоза волокна разлагается.

Под влиянием солнечного света и атмосферных условий волокно хлопка, как и другие текстильные волокна, постепенно разрушается, что выражается в уменьшении его разрывной прочности, удлинения, устойчивости к истиранию, в увеличении жесткости и ломкости.

Наиболее существенно на разрушение волокна влияют ультрафиолетовые лучи. Под воздействием солнечного света в веществах происходят химические превращения, которые получили название фотохимических реакций. Механизм разрушающего действия солнечной радиации на текстильное волокно очень сложен. Считают, что деструкция волокон происходит в результате фотолиза, фотоокисления и фотогидролиза. При действии на целлюлозные волокна ультрафиолетовых лучей с длиной волны короче 350 нм протекает процесс фотолиза, сопровождающийся разрывом углеродных (C–C) и глюкозидных (C–O–C) химических связей макромолекул целлюлозы.

Помимо этого, энергия ультрафиолетовых лучей приводит макромолекулы целлюлозы в возбужденное состояние, и они легко вступают в реакцию с кислородом, что и является причиной возникновения процесса фотоокисления. Наличие гигроскопической влаги в волокнах и окружающей среде рассматривается как один из основных факторов, способствующих процессу фотогидролиза. При облучении целлюлозы ультрафиолетовыми лучами этот процесс ускоряется.

Кроме того, происходит термическая деструкция волокна. При облучении текстильных материалов наблюдаются температурные колебания, которые хотя и незначительно, но оказывают известное влияние на фотоокисление и фотогидролиз. Процесс фотодеструкции волокна хлопка сопровождается снижением степени полимеризации целлюлозы и накоплением карбонильных и карбоксильных групп.

Хлопковые волокна обладают более высокой светостойчивостью, чем вискозные и волокна натурального шелка, но уступают по светостойчивости льняным и шерстяным. Так, в результате инсоляции в течение 54 ч прочность волокна хлопка снижается на 11%, а вискозного — на 22%. Существенно влияет на степень деструкции волокна отделка. Так, после 30 дней инсоляции суровая хлопчатобумажная ткань теряет 7,8% разрывной прочности, в то время как прочность отбеленной ткани снижается на 9,5%. Важным фактором, ускоряющим или замедляющим процесс фоторазрушения, является окраска волокна.

Химические свойства волокна хлопка обуславливаются химическими свойствами целлюлозы. Хлопковые волокна неустойчивы к действию не только концентрированных, но и разбавленных минеральных кислот. Под действием минеральных кислот волокно хлопка разрушается в результате гидролиза целлюлозы. Щелочеустойчивость хлопковых волокон весьма велика: даже при кипячении в растворах щелочей без доступа кислорода воздуха они почти не изменяются. Но при кипячении в щелочных растворах с доступом воздуха механическая прочность волокна снижается вследствие окисления целлюлозы.

Своеобразно действуют на хлопковые волокна крепкие растворы едких щелочей на холоде (при нормальной температуре 15–18 °С). Волокна при этом набухают, укорачиваются, теряют извитость, кроме того, повышается прочность и блеск (при натяжении), улучшаются адсорбционные свойства волокон. Способность волокна хлопка изменять свойства после обработки раствором щелочи широко используется в технологии отделки хлопчатобумажных тканей и ниточных изделий. Этот процесс отделки известен под названием «мерсеризация».

Микробиологическая устойчивость — сопротивляемость волокон разрушению под влиянием биохимических процессов, возникающих в результате жизнедеятельности микро-

организмов. Хлопковое волокно по химическому составу представляет собой достаточно хорошую питательную среду для жизнедеятельности различного вида микроорганизмов (грибов, бактерий), которые начинают развиваться в волокне при наличии достаточного количества влаги (более 9%). Мицелий плесневых грибов растет как на поверхности, так и внутри волокна. Колонии некоторых видов бактерий могут пронизывать все волокно. Это вызывает химические, физические и морфологические изменения волокна, приводящие к повреждению или разрушению его. Вследствие повреждения микроорганизмами снижается механическая прочность волокна хлопка и затрудняется его переработка.

Лубяными называются волокна, получаемые из лубяного слоя стебля растения. Строение стебля лубяного растения, несмотря на разнообразие в деталях, может быть представлено общей схемой (рис. 15).

Лубяной слой, который является текстильным материалом, состоит из отдельных растительных клеток, вытянутых в длину и заостренных к концам. Клетки, составляющие лубяной слой, являются элементарными волокнами. Они тесно прижаты друг к другу и соединены пектином (и лигнином в джуте, кенафе и др.) в длинные волокнистые пучки,

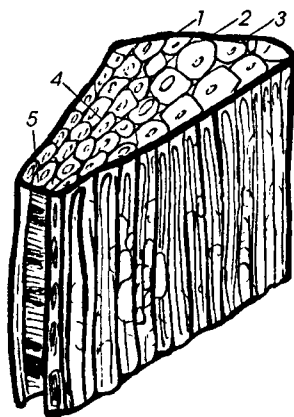


Рис. 15. Схематическое изображение поперечного продольного разрезов лубяного стебля: 1 — кожный покров; 2 — слой первичной коры; 3 — лубяной слой; 4 — древесный слой; 5 — сердцевина

которые проходят параллельно от стебля растения по всей его длине. Эти волокнистые пучки составляют комплексное (техническое) волокно, максимальная длина которого соответствует длине стебля растения.

В лубяных волокнах целлюлоза содержится в меньшем количестве, чем в хлопке, но в них больше сопутствующих целлюлозе веществ.

В табл. 6 приводится примерный химический состав лубяных волокон. В отличие от хлопка лубяные волокна содержат лигнин. Он входит также в состав лиственных и плодовых волокон. Лигнин — полимерное вещество, относящееся к высшим углеводам. В растительных волокнах он тесно связан с пектиновыми, азотистыми веществами и с целлюлозой. Наличие лигниновых веществ придает огрубление (одревеснение) растительным клеткам, что обуславливает потерю мягкости, гибкости, эластичности, повышенную ломкость волокон. Значительное содержание нецеллюлозных примесей в лубяных волокнах затрудняет отделку текстильных материалов.

Лен как текстильный волокнистый материал занимает в нашей стране второе место после хлопка среди природных волокон растительного происхождения и первое место среди лубяных волокон. Лен — исконно русская культура. Лен — однолетнее травянистое растение, имеющее две основные ботанические разновидности: лен-кудряш и лен-долгунец. Последний имеет маловетвистый стебель высотой 60–89 см,

Таблица 6

Примерный химический состав лубяных волокон

Составные части	Содержание, %		
	Лен	Пенька	Джут
Целлюлоза	75—79	77	64—65
Пектиновые вещества	5	5—6	До 26
Лигнин	4,8—5	7,5	До 26
Жировосковые вещества	2,5	0,6	0,4
Минеральные вещества	0,7—1	0,8—1,2	2
Остальные вещества	6,5	5,1	4,6

дающий мягкое, тонкое и длинное волокно, ради которого его и высевают.

Строение волокна льна. Комплексное (техническое) льняное волокно состоит из пучков элементарных волокон, склеенных пектиновыми веществами. Элементарное волокно льна представляет собой вытянутую растительную клетку, оба конца которой заканчиваются конусом. Длина элементарного волокна составляет 4–70 мм (в среднем около 25 мм), толщина — 15–17 мкм (125–556 мтекс). Снаружи элементарное волокно покрыто тонкой пленкой пектиновых веществ, которые служат клеевым веществом волокнистого пучка. Затем следует первичная оболочка клетки, за которой расположена вторичная оболочка, составляющая основное «тело» элементарного волокна. Вторичная оболочка стенки волокна слоистая, комплексы макромолекул целлюлозы расположены плотнее, чем в волокне хлопка, хорошо ориентированы и направлены спиралеобразно. Однако спирали в волокне расположены только в одном направлении (правые) и под значительно меньшим углом наклона к продольной оси, чем в волокне хлопка. В отличие от волокна хлопка элементарное волокно льна не имеет извитости, у него сравнительно толстые стенки и наглухо закрытый на обоих концах канал. Длина комплексного (технического) волокна может быть равна длине стебля, длина трепаных комплексных волокон — 170–250 мм, линейная плотность их 5000–100000 мтекс.

Свойства волокна льна. Высокая ориентация структурных элементов стенки волокна, плотное их расположение, а также большая толщина самой стенки элементарного волокна обеспечивают высокие показатели прочности волокна. Разрывная прочность элементарных волокон льна составляет 15–20 сН/вол., комплексных (технического волокна) — 200–400 сН/вол., разрывное напряжение — 80–135 дН/мм²; прочность технического волокна зависит от толщины пучка элементарных волокон.

Льняное волокно имеет незначительное разрывное удлинение (1,5–2,5%), что объясняется небольшим углом наклона спиралей макромолекул и целлюлозы в стенке волокна. Поэтому льняные ткани обладают большой устойчивостью к растяжению. Упругая и эластичная доли деформации растяжения очень малы, вследствие чего изделия из льняного волокна легко мнутся. Льняное волокно — наиболее гибкое и мягкое из всех лубяных волокон.

Гигроскопичность льняного волокна выше, чем у хлопка (нормальная гигроскопичность — 12%, максимальная — 30–35%), поэтому изделия из льняных тканей отличаются хорошими гигиеническими свойствами. Льняное волокно трудно окрашивается вследствие большой плотности упаковки макромолекул в стенках волокна, а также значительного содержания жировосковых веществ, которые не удаляются полностью из волокна в процессе его отделки. Теплопроводность льняных волокон выше, чем у хлопка, так как они имеют более узкий канал, в котором находится меньше воздуха. Благодаря гладкой и ровной поверхности льняные волокна меньше загрязняются и легче очищаются от загрязнений, чем волокна хлопка.

Льняное волокно так же, как и хлопковое, устойчиво к водным обработкам, вследствие большей гигроскопичности оно более устойчиво к действию высоких температур.

По светостойкости льняные волокна превосходят волокна хлопка. Так, при действии прямых солнечных лучей прочность льняных волокон в неотделанной ткани снижается на 50% в течение 990 ч, а хлопковых волокон — в течение 940 ч.

По химическим свойствам волокно льна мало отличается от хлопка. Однако после щелочной обработки наблюдается значительная потеря прочности технического волокна вследствие удаления пектина (щелочи разрушают пектиновые вещества), который склеивает элементарные волокна. После такой обработки технические волокна распадаются

на элементарные. Льняные изделия не мерсеризуют, так как льняные волокна в отличие от хлопка не приобретают после щелочной обработки ценных свойств.

Устойчивость к микробным разрушениям волокна льна, как и других лубяных волокон, значительно выше, чем хлопка. Элементарные волокна редко повреждаются микроорганизмами. На волокне льна микробы развиваются при наличии благоприятных условий на пектиновых и жировосковых веществах, находящихся между элементарными волокнами.

Волокна других лубяных культур (пенька, джут, кенаф, кендырь) имеют строение, аналогичное строению льняного волокна, но отличаются большей толщиной технического волокна и большей жесткостью (вследствие значительного содержания лигнина). Эти волокна ограниченно применяют для изготовления изделий бытового назначения, но широко используют для производства специальных изделий.

Волокна **пеньки** получают из стеблей конопли, являющейся однолетним растением со стеблем длиной 70–250 см. Волокно пеньки имеет более короткие, чем у льна, элементарные волокна (в среднем 14–20 мм) с затупленными концами и содержит большее количество примесей. Волокно менее гибкое и эластичное по сравнению с льном, но более гибкое, чем джут и кенаф. Пеньку применяют для изготовления крученых изделий (ниток, шпагата, веревок, канатов), а также тарных, мебельных, брезентовых тканей.

Джут — волокно однолетнего лубяного растения высотой до 3–4 м, произрастающего в странах тропического и субтропического климата. Техническое волокно джута достигает длины 2,5 м и имеет значительное одревеснение. Волокно джута отличается высокой гигроскопичностью (может впитывать до 27% влаги, оставаясь на ощупь сухим), поэтому из него изготавливают тарные изделия для перевозки влагоемких товаров. Основной недостаток джутовых волокон — малая стойкость к действию влаги, что является

следствием небольшой длины (4–6 мм) элементарных волокон, и невысокая атмосфероустойчивость, обусловленная значительным содержанием лигнина. Прочность джутового волокна существенно зависит от его обработки; по прочности оно может не уступать волокну льна и пеньки (относительная разрывная нагрузка лучших сортов джута составляет 57 сН/текс). Джутовое волокно небольшой толщины используют для изделий бытового назначения (мебельно-декоративных тканей, ковровых изделий), а в сочетании с льняным волокном — и для тканей платьево-костюмного назначения. Оно наиболее устойчиво к микробным повреждениям.

Волокно **кенафа** получают из стеблей однолетнего растения, которое достигает высоты 5 м. Волокно кенафа по свойствам аналогично джутовым и является его полноценным заменителем.

Листовые волокна. Волокно **абаки**, получившее в торговой практике название манильской пеньки, получают из листьев текстильного банана, или абака. Это многолетнее растение с мощным (до 5 м высоты и до 30 см в диаметре) ложным стволом, образованным листовыми влагалищами, из которых и получают волокна. Волокно отличается высокой прочностью, гигроскопичностью, устойчивостью к действию морской воды, поэтому является лучшим сырьем для изготовления морских канатов. Волокна можно использовать для выработки тканей.

Волокно **агавы** известно под названием «сизальская пенька». Агава — многолетнее растение с узкими, мясистыми листьями, из которых добывают волокна. Волокно используют в основном для выработки веревочно-канатных изделий.

5.6. Волокна животного происхождения

Шерстью называется волосяной покров, который снимают с овец, коз, верблюдов и других животных стрижкой или реже вычесыванием в период линьки. Основную долю (около 95–97%) шерстяного волокна, используемого в текстильном производстве, составляют овечья шерсть и козья шерсть — 2–3%, верблюжья — 1–2%.

Химический состав волокна шерсти. Шерсть по химическому составу относится к белковым волокнам. Все природные белки, как известно, состоят из остатков аминокислот, связанных между собой пептидной (карбамидной) группой CONH. Волокно шерсти относится к белковым соединениям типа кератинов с содержанием примерно 50% углерода, 21–24% кислорода, 16–18% азота, 6–7% водорода и 2–5% серы.

Макромолекулы кератина состоят из остатков (более 14) различных аминокислот (лейцин, аргинин, цистин, глютаминовая кислота и др.), образующих цепи главных валентностей с боковыми ответвлениями, при помощи которых главные цепи соединяются друг с другом за счет поперечных связей.

Строение волокна шерсти. Шерстяное волокно представляет собой роговидное образование в кожном покрове животного. Шерстинка, или волокно, имеет форму, близкую к цилиндрической. Если шерсть снята с молодого животного впервые, то один конец шерстинки конусообразный, а другой — обрезанный, при повторных стрижках оба конца волоса обрезаны.

Шерстяное волокно может иметь три слоя: чешуйчатый, корковый и сердцевидный (канал).

Чешуйчатый слой волокна состоит из тончайших роговидных пластинок (чешуек), образующих внешний покров

волокна. Форма, размеры чешуек, их расположение различны у разных видов волокон. Количество чешуек может колебаться в пределах от 45 до 250 на 1 мм длины волоса. Чешуйчатый слой характеризуется большей механической прочностью и химической устойчивостью и выполняет роль защитного слоя: предохраняет внутренние слои волокна от атмосферных и механических воздействий.

Чешуйчатый слой сообщает шерстяным волокнам ряд ценных свойств. Благодаря чешуйкам повышается цепкость волокон, что обеспечивает большую прочность пряжи. Чешуйчатый слой обуславливает свойлачиваемость волокна шерсти, т. е. способность его под действием тепла, влаги и механических воздействий (сжатия, трения) образовывать войлокообразную массу. Между многочисленными чешуйками находится значительное количество воздуха, что делает шерстяные волокна менее теплопроводными. Размеры, форма и характер взаимного расположения чешуек обуславливают поверхность шерстяного волокна. Мелкие, рыхло расположенные чешуйки образуют шероховатую, матовую поверхность. Крупные, плотно прилегающие друг к другу чешуйки делают поверхность волокна гладкой и, следовательно, блестящей.

Корковый слой располагается непосредственно под чешуйчатым и образует основное тело волокна, обуславливающее его основные свойства. Корковый слой состоит из двух видов клеток — ортокоры и паракоры, расположенных в виде двух сегментов, переплетающихся по всей длине волокна. Клетки ортокоры характеризуются более высокой реакционной способностью, что объясняется большим содержанием в них цистина и более развитой общей поверхностью клеток. Участки паракоры имеют более плотную упаковку, что может способствовать их большей химической стабильности. Между клетками имеются поры, заполненные воздухом. В клетках имеется пигмент, придающий волокну определенный природный цвет.

Сердцевидный слой расположен в центральной части волокна и состоит из клеток различной формы и воздушных промежутков. Размеры сердцевидного слоя не одинаковы у разных волокон. Наличие сердцевидного слоя является признаком грубого волокна с пониженной прочностью.

Для кератина шерсти характерно присутствие цистина, остатки которого входят в состав двух линейных макромолекул, образуя между ними поперечные связи ($-S-S-$), так называемые цистиновые мостики. Поперечные связи образуются также посредством солевых и водородных связей. Благодаря этому макромолекула кератина имеет сетчатое строение.

Наличием поперечных связей в макромолекуле кератина объясняют высокую упругость шерстяного волокна. Белковой цепи макромолекулы свойственна извитая структура. Причем в волокне шерсти различают две структурные модификации кератина: кератин (α -спираль) и β -кератин (β -спираль) (рис. 16.) В α -спиральной белковой цепи поворотные изомеры фиксируются внутримолекулярными водородными связями. В β -спирали боковые цепи сильно вытянуты и образуют зигзаги; структура стабилизируется межмолекулярными водородными связями между параллельно вытянутыми цепями. Некоторые из поперечных свя-

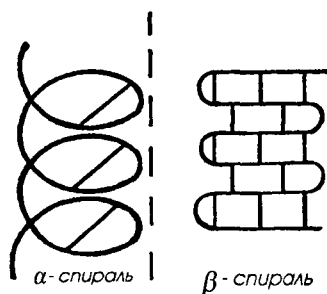


Рис. 16. Схема строения α и β -спиралей белка кератина

зей подвижны, благодаря чему макромолекулы кератина могут переходить из одной формы в другую. Переходом при растяжении макромолекулы из α в β -состояние (что отражается на рентгенограмме) объясняется удлинение шерстяных волокон. Плотность кератина $1,3 \text{ г/см}^3$.

Наличие пептидных связей в макромолекулах белка обуславливает основные химические свойства кератина: относительно высокую устойчивость к действию минеральных кислот и неустойчивость к действию щелочных растворов. Содержащиеся в макромолекулах кератина химические активные амино (NH_2)—и карбоксильные (COOH) группы сообщают ему амфотерность. Вследствие этого шерстяные волокна в зависимости от pH среды проявляют либо кислотные, либо щелочные свойства.

В зависимости от строения различают следующие типы шерстяного волокна: пух, ость, переходный волос, мертвый волос (рис. 17).

Пух состоит из двух слоев — чешуйчатого и коркового. Чешуйки имеют преимущественно кольцеобразное строение. Это самое тонкое, мягкое волокно.

Ость состоит из трех слоев — чешуйчатого, коркового и сердцевидного (канала), который проходит через все тело волокна. Чешуйчатый слой имеет черепицеобразную форму. Волокна наиболее толстые, грубые, мало извитые.

Переходный волос занимает промежуточное положение между пухом и остью. Эти волокна имеют больший поперечник, чем волокна пуха, и на некоторых участках могут иметь канал.

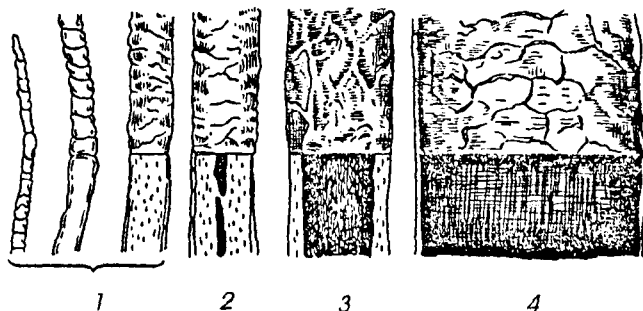


Рис.17. Волокна шерсти при увеличении:

1 — пух; 2 — переходный волос; 3 — ость; 4 — мертвый волос

Мертвый волос — остовое волокно с очень тонким корковым слоем и широким каналом, грубое на ощупь, ломкое, слабое на разрыв, плохо окрашиваемое.

Овечья шерсть. Для технологии переработки шерсти и свойств получаемых материалов большое значение имеют состав шерсти по типу волоса и ее однородность. Шерсть, состоящая из волокон одного типа (пуха, ости или переходного волоса), называется однородной. Шерсть, содержащая различные по типу волокна, носит название неоднородной (смешанной). В зависимости от тонины волокон, составляющих шерстяной покров, различают шерсть тонкую, полутонкую, полугрубую и грубую.

Тонкая — это однородная шерсть, состоящая только из волокон пуха, толщиной до 25 мкм, с мелкой равномерной извитостью, одинаковой длины, мягкая, эластичная. Ее получают от тонкорунных овец (мериносы, цигайские). Тонкая шерсть — самая ценная, ее используют для наиболее высококачественных тканей и трикотажных изделий.

Полутонкая — это однородная шерсть, состоящая из волокон более грубых, чем тонкая шерсть (с поперечником 25–35 мкм), и относящихся к пуху или переходному волосу. Ее получают от полутонкорунных овец (прекосы, казахские, куйбышевские и др.).

Полугрубая шерсть в зависимости от породы овец может быть однородной и неоднородной; состоит из волокон переходного волоса или сравнительно тонких волокон ости, разных по длине. Средняя толщина волокон этой шерсти 35–40 мкм. Получают ее от тонкорунно-грубошерстных овец (задонские, степные, волжские, воронежские, горьковские).

Грубая — это неоднородная шерсть, состоящая преимущественно из волокон ости. Но она может состоять и из разных по типу волокон в различных соотношениях. Средняя толщина волокон 41 мкм и более. Грубая шерсть может содержать мертвый волос. Получают ее из овец грубо-

шерстных пород (карачаевская, тушинская, мазех, кавказские и др.).

Козья шерсть. Ее подразделяют на два вида: полугрубую и грубую. Полугрубую шерсть получают от придонских, ангорских коз и их помесей, в волосяном покрове которых содержится около 60% пуха и 40% ости. Особенно ценную шерсть дают ангорские козы. Эта шерсть тонкая (30–38 мкм), длинная (113–160 мм), отличается мягкостью, блеском, красивой извитостью. Грубую шерсть получают от различных пород грубошерстных коз, она содержит 10–40% пуха. Козью шерсть используют в смеси с овечьей для выработки тканей, трикотажных и фетровых изделий, а также в чистом виде для изготовления трикотажных изделий.

Верблюжья шерсть. Получаемая от взрослых животных шерсть состоит из сравнительно тонких волокон пуха и грубой ости толщиной 30–125 мкм и длиной 70–100 мм и более. Эта шерсть характеризуется высокой прочностью и низкой теплопроводностью.

Свойства волокна шерсти. Длина и толщина шерстяного волокна являются показателями, определяющими способ переработки волокна, и влияют на свойства готовой продукции. По длине шерстяное волокно чрезвычайно неоднородно. Длина шерсти тонкорунных пород овец до 200–300 мм. Волокна грубой шерсти неравномерны по длине, средняя длина грубой шерсти 60–130 мм. Существенное влияние на длину волокна оказывают половозрастные признаки и условия содержания животных. Толщина волокна шерсти в зависимости от вида животного, его породы, индивидуальных особенностей, условий содержания колеблется от 15 до 160 мкм, а толщина мертвого волоса может составлять 200 мкм.

Шерстяное волокно отличается от других текстильных волокон волнообразной извитостью. Форма и число извитков волокна различны. По форме различают следующие типы извитости: слабую (гладкая, растянутая, плоская); нор-

мальную (с извитками, близкими по форме к полуокружности) сильную (сжатая, высокая, петлистая). Петлистая извитость свидетельствует об отклонении шерсти от нормального типа.

Грубые волокна шерсти характеризуются слабой извитостью (3–5 извитков на 1 см), отдельные остевые волокна могут быть прямыми. Совершенно лишен извитости мертвый волос. Тонкая и полутонкая шерсть имеют нормальную или высокую извитость — 8–13 извитков на 1 см. У однородной шерсти извитость волокон примерно одинакова по форме и размерам. Извитки неоднородной шерсти различны не только в смежных шерстинках, но даже на разных участках одного волокна. Извитость волокна шерсти обеспечивает хорошую сцепляемость волокон в процессе их переработки, а также повышенную пушистость и пористость пряжи.

Прочность волокна шерсти находится в прямой зависимости от ее тонины, так как с увеличением поперечника волокна и площади коркового слоя прочность, естественно, возрастает. По мере огрубления и увеличения сердцевидного слоя прочностное напряжение (Н/мм^2) волокон снижается. По сравнению с другими природными волокнами прочность шерстяных волокон невелика и составляет 4–28 сН/вол., относительная разрывная нагрузка — в среднем 10–14 сН/текс, среднее разрывное напряжение — 15–18 дН/мм², что ниже, чем у целлюлозных природных волокон.

Удлинение шерсти наиболее высокое по сравнению с другими текстильными волокнами. При растяжении волокно шерсти сильно деформируется вследствие того, что макромолекулы кератина сильно изогнуты. В сухом состоянии относительное разрывное удлинение волокна шерсти составляет 20–35%, причем значительная доля общей деформации растяжения приходится на упругую и эластичную. В обычных условиях при малых нагрузках, когда удлинение составляет 1–2%, наблюдаются лишь упругие деформации; при

увеличении нагрузки наряду с упругими появляются и высокоэластические деформации, доля которых может достигать 50%. При повышении влажности воздуха доля упругого удлинения возрастает. Наибольшей упругостью обладают волокна тонкой шерсти. Высокие упругие свойства волокон шерсти обеспечивают хорошую несминаемость шерстяных материалов, а также высокую устойчивость к истирающим и многократно растягивающим усилиям.

Свойлачиваемость шерсти — образование войлокоподобной массы осуществляется в процессе валки, где под действием внешних сил волокна перемещаются. В результате этого волокна переплетаются, а чешуйки препятствуют их смещению и удерживают волокна в определенном положении, что приводит к уплотнению всей волокнистой массы. Валкость шерсти зависит от строения (характера чешуйчатого слоя извитости) и от свойств (упругости, мягкости, растяжимости) волокна. Наибольшей способностью к свойлачиванию обладает тонкая шерсть, меньшей — грубая.

Гигроскопичность волокна шерсти в нормальных условиях составляет 15–17%. При повышенной влажности воздуха шерсть может поглощать до 35%–45% влаги, оставаясь на ощупь сухой. Такое значительное поглощение влаги из окружающей среды обусловлено высоким содержанием в белковых волокнах гидрофильных групп ($-\text{NH}$, $-\text{CO}-\text{OH}$, $=\text{C}$, $-\text{OH}$). Вследствие высокой гигроскопичности шерстяного волокна шерстяные изделия характеризуются очень хорошей гигиеничностью.

Под действием воды шерстяное волокно набухает, при этом поперечное сечение его увеличивается на 30–40%, а длина — на 1–2%. Волокно становится более растяжимым и соответственно менее прочным. При повышении температуры воды и увеличении продолжительности обработки эти изменения проявляются в большей степени. Под действием горячего пара так же, как и воды, происходит гидролитическое разрушение волокна, но при одинаковых услови-

ях вода оказывает более сильное действие, чем пар. Набухшее волокно шерсти легко деформируется, при высушивании сохраняет приданную ему форму, что обусловлено переходом одной модификации кератина в другую. Поэтому шерстяные материалы способны изменять размеры, образовывать складки при влажно-тепловой обработке.

Термостойкость. При нагревании шерсть теряет гигроскопическую влагу, становится жесткой и ломкой. После кратковременного нагревания свойства шерсти восстанавливаются. При длительном нагревании при температуре выше 100 °С происходит пожелтение шерсти и последующее постепенное разрушение ее выделением серы и аммиака. В результате обработки при 170–180 °С в течение 30–40 с волокно разрушается. В пламени шерсть горит и выделяет запах жженого рога. Вне пламени горение прекращается. А на конце волокна образуется шарик пористой золы.

Свето- и атмосфероустойчивость волокна шерсти выше, чем волокон хлопка и льна. Однако под действием солнечного света понижается прочность шерстяного волокна, увеличивается ломкость, уменьшается чешуйчатость и изменяется способность к усвоению красителей. Влияние света и светопогоды на белковые волокна носит окислительный характер. При фотохимической деструкции шерсти происходят разрыв цистиновых связей и гидролитический распад полипептидных цепей.

Химическая устойчивость. К действию кислот волокно шерсти весьма стойко. При обработке слабыми растворами кислот прочность волокна не уменьшается, а даже несколько увеличивается. Кратковременная обработка и более крепкими растворами (до 80%) без подогрева также не отражается на прочности шерсти. Концентрированные кислоты вызывают заметное разрушение, степень которого зависит от длительности обработки и температуры. Кератин шерсти чувствителен к щелочам, которые оказывают на него разрушающее действие. Щелочи разрушают

отдельные связи (пептидные, цистиновые) в макромолекуле кератина, что сопровождается уменьшением прочности волокна.

Отношение к действию кислот и щелочей шерстяного волокна и целлюлозных волокон различно, что используется для удаления растительных примесей при отделке шерстяных материалов.

К действию окислителей белковые волокна очень чувствительны. При действии окислителей на кератин шерсти в первую очередь идет окисление цистиновых связей, а затем и разрушение полипептидных.

К действию восстановителей шерсть также очень чувствительна, особенно в щелочной среде. В этих условиях происходит разрушение солевых связей, гидролиз пептидных связей, а также восстановление дисульфидных групп.

Устойчивость к микробным разрушениям волокна шерсти выше, чем хлопка. Волокно шерсти разрушается при большом содержании в нем влаги (свыше 24%). Микроорганизмы, развивающиеся на шерсти, выделяют ферменты, разрушающие пептидные связи макромолекул кератина; легче всего разрушается корковый слой волокна. Поэтому разрушение шерсти с поврежденным чешуйчатым слоем наступает значительно быстрее.

Натуральный шелк — ценнейшее текстильное волокно, которое представляет собой продукт выделения шелкоотделительных желез гусениц шелкопрядов. Наибольшее распространение и ценность имеет шелк тутового шелкопряда, который составляет 90% всего мирового производства натурального шелка. Тутовый шелкопряд относится к ночным бабочкам и в своем развитии проходит четыре стадии. Сначала бабочка откладывает яички (грены), из которых выводятся гусеницы; в зрелом возрасте гусеница (шелковичный червь) завивает кокон, стенки которого состоят из тонкой, непрерывной, правильно расположенной нити, выпускаемой гусеницей. В коконе гусеница превращается в ку-

колку, а затем в бабочку; последняя делает отверстие в стенке кокона и выходит наружу. Для получения волокна натурального шелка коконы после завивки собирают, сортируют и подвергают запариванию (нагреванию), вследствие чего куколки внутри коконов погибают, а стенки коконов остаются неповрежденными.

Сухие коконы поступают на кокомотальные фабрики для размотки. Для облегчения размотки коконы запаривают в горячей воде (93–95 °С), в результате чего размягчается серицин (шелковый клей), который склеивает нити в коконе. Затем наружный слой кокона снимают (коконный сдир) и находят конец коконной нити. Одна коконная нить очень тонка и недостаточно прочна для использования в текстильном производстве. Поэтому при размотке нити нескольких коконов соединяют в одну, называемую нитью шелка-сырца. Количество соединенных коконных нитей в нити шелка-сырца различно (от 3 до 20) в зависимости от требований производства.

Кокон состоит из непрерывной нити длиной 600–1500 м и более в зависимости от породы шелкопряда. Однако наружные и внутренние слои коконов, состоящие из тонких, плотно склеенных нитей, невозможно размотать, и выход шелковой нити после размотки на 24–34% меньше общей длины коконной нити. Отходы, получаемые в процессе размотки коконов (коконный сдир, неразмот коконный, рвань шелка-сырца и др.), используют для получения короткого волокна, из которого вырабатывают шелковую пряжу.

Химический состав натурального шелка. Основным белковым веществом волокна натурального шелка является фиброин. В состав его входят различные (около 10) аминокислоты, в наибольшем количестве содержатся аланин и глицин. Макромолекулы фиброина достаточно распрямлены. Белок фиброина имеет β -форму макромолекулы, в которой белковые цепи образуют зигзаг, этим объясняется высокая эластичность нити. Макромолекулы фиброина в во-

локне хорошо ориентированы, что обуславливает высокую прочность нити. Плотность фиброина 1 г/см^3 .

Коконная нить состоит примерно на 70–80% из белка фиброина и на 20–30% из белка серицина (шелковый клей). Серицин шелка отличается от фиброина большим содержанием кислорода, меньшей устойчивостью к физико-химическим реагентам. В коконной нити содержатся в небольших количествах минеральные вещества (1–1,7%), жировоско-вые вещества (0,5–3,2%), пигменты (следы); количество этих веществ непостоянно и зависит от породы и условий выкорма шелкопряда.

Строение коконной нити. Коконная нить состоит из двух параллельно расположенных фиброиновых шелковинок, склеенных серицином (рис. 18). У фиброиновых шелковинок ярко выраженная фибриллярная структура. На поперечном разрезе элементарное волокно (фиброиновая шелковинка) не имеет правильной цилиндрической формы.

Серицин расположен на шелковинах неравномерно: на некоторых участках может отсутствовать или образовывать скопления. В отличие от фиброина серицин легко растворяется в горячей воде (не ниже 90°C). Поэтому при отварке в горячем мыльном растворе коконная нить в результате растворения серицина легко распадается на элементарные нити — мягкие, блестящие, более светлые фиброиновые шелковины. Такое волокно называется шелком вареным.

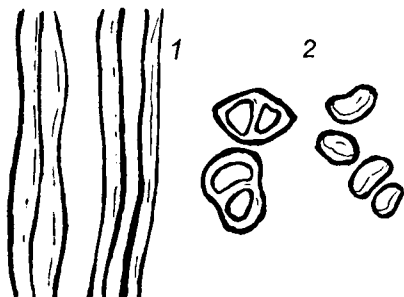


Рис. 18. Волокно натурального шелка:
1 — продольный срез;
2 — поперечный срез

Свойства натурального шелка. Натуральный шелк отличается от всех остальных природных волокон большой длиной и поэтому не нуждается в прядении. Длина коконной нити у шелкопряда разных пород различна и при размотке составляет 400–850 м, в отдельных случаях — до 1500 м. По толщине как коконная, так и элементарные нити неодинаковы. В начале, т. е. в верхних слоях кокона, толщина нитей изменяется незначительно, а к концу нити сильно утоняются. В среднем толщина коконной нити 20–30 мкм, или 290–330 мтекс. Поперечник элементарной шелковины колеблется от 10 до 20 мкм. По тонине элементарных нитей шелк относится к наиболее тонковолокнистым природным волокнам.

Волокно натурального шелка имеет довольно высокую разрывную прочность, что объясняется высокой степенью ориентации макромолекул фиброина вдоль оси волокна. Разрывная прочность коконной нити составляет в среднем 8–10 сН/вол., элементарной нити — 3–4 сН/вол., разрывное напряжение элементарной нити достигает 47 дН/мм². Относительная прочность коконной нити составляет 26–28 сН/текс.

Разрывное удлинение шелковых волокон 20–22%, причем шелковые волокна характеризуются высоким упругим и низким пластическим удлинением. Благодаря высокой упругости шелкового волокна ткани и изделия из них не сминаются в процессе эксплуатации. Но упругость волокна натурального шелка меньше, чем шерсти.

По гигроскопичности натуральный шелк занимает промежуточное положение между хлопком и шерстью. В нормальных условиях гигроскопичность его составляет 11%.

Под действием влаги, температуры, щелочи и кислот шелк претерпевает те же качественные изменения, что и шерсть, отличия наблюдаются лишь в количественных результатах. В воде нити шелка набухают, при этом их поперечник увеличивается на 16–18%. В мокром состоянии шелк теряет 10–15% прочности, растяжимость его увеличивается на 15–20%.

Термоустойчивость натурального шелка в отличие от других природных волокон пониженная. При нагревании шелк становится жестким и ломким, нагревать его свыше 100 °С не рекомендуется.

Разбавленные щелочи вызывают набухание нити, при нагревании в щелочах шелк полностью разрушается.

Слабые растворы минеральных кислот даже при нагревании не оказывают заметного действия на шелковые волокна. Еще более устойчивы они к растворам органических кислот. Концентрированные растворы минеральных кислот разрушают шелк и тем быстрее, чем выше температура.

Натуральный шелк довольно легко адсорбирует на поверхности соли тяжелых металлов (олово, железо). Поэтому шелковые ткани с целью повышения их драпируемости утяжеляют.

Натуральный шелк характеризуется пониженной устойчивостью к действию света и светопогоды: его светостойкость примерно в 4 раза ниже, чем хлопка, и в 5 раз меньше, чем шерсти. В результате фотохимических реакций под действием света и светопогоды волокно желтеет, кроме того, ухудшаются его механические свойства.

Натуральный шелк характеризуется высокой устойчивостью к микробным разрушениям, что объясняется особенностями его структуры. Нити с нарушенной структурой повреждаются микроорганизмами значительно быстрее.

Глава 6. Природные каменные материалы — горные породы

6.1. Определение, классификация, методы изучения горных пород

Земная кора сложена различными минеральными агрегатами, называемыми горными породами. Горные породы могут быть мономинеральными (мрамор) или полиминеральными (гранит). Минеральный состав каждой горной породы более или менее одинаков. Химический состав ее, естественно, зависит от того, из каких минералов она состоит; он не может быть точно выражен формулой, так как количество входящих в породу различных минералов не является строго постоянным. Хотя минеральный, а следовательно, и химический состав горной породы подвержен некоторым колебаниям, но в целом достаточно точно характеризует ее.

Горная порода образуется в определенных геологических условиях. Эти условия влияют на форму ее залегания, характер и взаимоотношения составляющих ее минералов (структуру).

Каждая горная порода отличается от других пород также и по физическим свойствам: цвету, плотности, механической прочности, плавкости и т. д.

Таким образом, горная порода — это агрегат более или менее количественно и качественно постоянных минеральных зерен, отличающихся определенным строением, физическими свойствами и геологическими условиями образования. По своему происхождению все горные породы разделяются на три большие группы: 1) магматические — связанные с процессами магматической деятельности; 2) оса-

дочные — связанные с экзогенными процессами; 3) метаморфические — образующиеся в результате преобразования магматических и осадочных пород. Распространение этих пород неодинаково. Подсчитано, что литосфера на 95% сложена магматическими и метаморфическими породами, и только 5% составляют осадочные породы. В то же время последние покрывают 75% земной поверхности и только 25% ее занято магматическими и метаморфическими породами. Петрография изучает минеральный и химический состав горных пород, их строение, происхождение, геологические условия залегания, взаимоотношения между различными породами, а также изменение пород с течением времени.

Горные породы изучаются в полевых условиях и в лабораториях. В результате полевых наблюдений дается полевое определение породы.

В лабораторных условиях петрографы пользуются теми же методами, что и минерологи. Для определения химического состава горной породы применяется химический анализ, часто ему предшествует спектральный анализ. Из специальных петрографических методов чрезвычайно широко используется кристаллооптический метод исследования, основанный на применении поляризованного света. Для этого служат поляризационные микроскопы различных систем, с помощью которых изучаются мелкие кристаллические зернышки или специально изготавливаемые препараты — шлифы (рис. 1).

Шлиф представляет собой срез (пластинку) горной породы толщиной около 0,03 мм, наклеенной на стекло. На такую пластинку горной породы сверху наклеивается тонкое, так называемое покровное стекло, предохраняющее ее от загрязнения. При изготовлении шлифов пользуются специальным клеем — канадским бальзамом.

Так как все рудные минералы в проходящем свете непрозрачны и выглядят одинаково черными, то их изучают

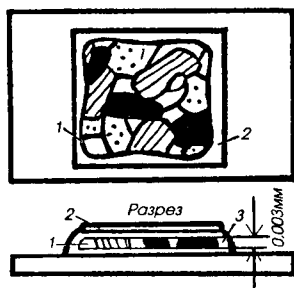


Рис. 1. Петрографический шлиф: 1 — предметное стекло; 2 — покровное стекло; 3 — канадский бальзам; 4 — пластина горной породы

при помощи специального микроскопа, в котором используется свет, отраженный от зеркально отполированной поверхности образца (аншлифа).

Метод кристаллооптического анализа давно вошел в практику минералогических и петрографических исследований и дает точное представление о минеральном составе и структуре горных пород, взаимоотношениях минералов, их размере, количестве и порядке выделения.

Большое значение имеют методы разделения минералов горных пород, в особенности метод тяжелых жидкостей. Последний дает возможность разделять минералы по фракциям с определенной плотностью. Существуют наборы тяжелых жидкостей, в которых исследуемый минерал всплывает, если его плотность меньше, чем плотность жидкости, плавает, если плотности минерала и жидкости одинаковы, и тонет, если плотность минерала больше, чем жидкости.

Для характеристики осадочных пород применяются специальные методы исследования. Так, одним из важных методов является гранулометрический (или механический) анализ. Последний заключается в разделении пород на составные части, различающиеся по величине зерен. Разделение производится либо при помощи сит, либо по скорости оседания в воде. После разделения эти составные части (фракции) всесторонне изучаются. При изучении осадочных пород пользуются также и всеми указанными выше метода-

ми: химическим, шлиховым, рентгеноструктурным, оптическим, термическим (для глины), при исследовании карбонатных пород изучают их нерастворимый в кислоте остаток.

6.2. Магматические горные породы

Механизм образования. Магматические горные породы образуются в результате остывания и кристаллизации магмы; они также называются изверженными горными породами.

Магма представляет собой огненно-жидкий силикатный расплав, содержащий различные элементы, их окислы и летучие компоненты (фтор, хлор, воду, углекислоту и др.). Магма может застывать в глубине земной коры под покровом вышележащих пород и на поверхности или близ поверхности земли. В первом случае процесс остывания протекает медленно, вся магма успевает закристаллизоваться — образуются полнокристаллические зернистые породы. При быстром поднятии магмы на поверхность земли температура ее быстро падает, давление понижается до нормального, и от магмы отделяются летучие компоненты. В этом случае породы иногда имеют стекловатую структуру, т. е. не являются полностью закристаллизованными.

Магматические породы, образовавшиеся в глубоких недрах земли, носят название интрузивных, или глубинных, пород. Если застывание магмы происходит на поверхности земли, то образуются эффузивные или излившиеся породы. Исходя из условий образования, интрузивные и эффузивные породы различают по условиям залегания и сложению (структуре и текстуре).

Магма всегда содержит некоторое количество газов и перегретых паров воды, которые при извержении взрываются. Вулканические выбросы состоят из раздробленных или распыленных продуктов извержений. Сюда относятся вулканический пепел, песок, лапилли и вулканические бомбы.

В совокупности они называются *пирокластическим* материалом, для последнего характерны угловатость обломков и отсутствие какой-либо сортировки.

Пирокластический материал накапливается по склонам вулканов, оседает в долинах и подвергается цементации. В результате образуются горные породы, которые носят общее название — вулканические туфы. Они имеют примерно тот же химический состав, что и породившие их эффузии.

При медленном охлаждении магмы на глубине из нее начинают кристаллизоваться минералы. Вначале кристаллизуются минералы, температура образования которых велика. Они свободно растут в еще жидкой магме и поэтому имеют хорошо выраженные кристаллографические очертания. Такие минералы называются *идиоморфными* (т. е. обладающими собственными очертаниями).

Затем начинает кристаллизоваться основная часть магмы — это главная фаза кристаллизации. Сразу возникает множество центров кристаллизации. Кристаллы растут, заполняя свободное пространство и образуя зернистую породу. Минералы в ней уже не имеют четких кристаллографических очертаний.

Минералы, имеющие частично собственную форму и частично обусловленную другими минералами, называются

гипидиоморфными. Если минералы заполняют промежутки между ранее образованными минералами и не имеют собственных кристаллографических очертаний, то они называются *кxenоморфными*.

Степень идиоморфизма минералов в породе может быть различна. На рис. 2 видно, что наиболее идио-

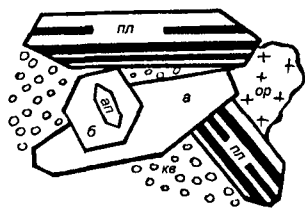


Рис. 2. Степень идиоморфизма минералов: ап — апатит; б — биотит; а — амфибол; пл — плагиоклаз; кв — кварц; ор — ортоклаз

морфными минералами являются апатит (ап) и биотит (б). Амфибол (а) имеет четкие линии ограничения, т. е. он более идиоморфен, чем плагиоклаз (пл), а последний более идиоморфен, чем ортоклаз (ор). Кварц же (кв) является ксеноморфным минералом, так как он не имеет собственных линий ограничения.

При излиянии лавы на поверхность земли в силу быстрого падения температуры и давления она не успевает закристаллизоваться и часто образует скрытокристаллические и стекловатые массы, среди которых нередко находятся оплавленные зерна ранее выделившихся минералов.

Существует много видов магматических пород, в то время как исходных по составу магм одна-две или в крайнем случае три. Такое разнообразие пород объясняется процессами дифференциации магмы, ассимиляцией вмещающих пород и зависит от геологических условий, при которых происходило образование магматических пород.

Дифференциация (разделение) магмы — совокупность различных физико-химических процессов, в результате которых из одной материнской магмы возникают вторичные магмы, дающие различные по химическому и минеральному составу магматические породы. Различают магматическую и кристаллизационную дифференциацию.

Магматическая дифференциация происходит на больших глубинах и при высоких температурах, причину ее некоторые ученые видят в явлениях диффузии. Сюда же следует отнести ликвацию, т. е. разделение одной жидкой магмы на две несмешивающиеся жидкости. При длительном охлаждении обеих жидкостей они дают различные по составу породы. Так образуются, например, шлировые выделения — минеральные скопления несколько иного состава, чем основная масса. Иногда в результате ликвации расплав, богатый соединениями металлов, обособляется от силикатного, что приводит к образованию важных в промышленном отношении ликвационных месторождений меди, никеля и хрома.

Кристаллизационная дифференциация происходит благодаря процессам кристаллизации. Минералы, образовавшиеся в первую фазу кристаллизации, плавают в расплаве. Если их плотность больше, чем плотность расплава, они тонут на дно магматического резервуара. Подобная дифференциация происходит в том случае, если вязкость магмы не особенно велика. Обычно первыми выпадают тяжелые железомagneзиальные минералы, например, оливин. Кристаллы оливина погружаются к основанию магматического бассейна и скапливаются там. Образовавшиеся в первую фазу кристаллы не всегда скапливаются в нижней части бассейна, они могут долгое время находиться во взвешенном состоянии и реагировать с расплавом. Так, оливин в результате подобных реакций переходит в пироксен. В случае, если кристаллы легче расплавов, они всплывают и накапливаются в верхних частях бассейна.

Большую роль при образовании магматических пород играют процессы ассимиляции. Внедряясь в вышележащие толщи, магма захватывает и переплавляет обломки различных пород (ксенолиты), тем самым изменяя свой состав. Такое изменение состава магмы приводит к образованию разнообразных гибридных пород. Особенно сильные изменения, как правило, наблюдаются в приконтактных частях крупных магматических тел, поскольку там процессы ассимиляции идут наиболее интенсивно.

Синонимом ассимиляции до известной степени является контаминация (загрязнение). В этом случае постороннее вещество обычно бывает не полностью переработанным или ассимилированным.

Все описанные выше процессы и приводят к большому разнообразию магматических пород.

Структуры и текстуры магматических пород. Под структурой понимают особенности строения горной породы, зависящие от степени кристалличности, формы, размера и взаимоотношений минералов. Текстура горной породы

показывает, как минеральные агрегаты распределены в пространстве, т. е. показывает сложение породы.

Различают полнокристаллические, полукристаллические и стекловатые (гиалиновые) структуры. Первые характерны для интрузивных пород, вторые — для эффузивных (и некоторых гипабиссальных), третьи — для лав.

Полнокристаллические, зернистые структуры интрузивных пород свидетельствуют о медленной и спокойной кристаллизации под покровом вышележащих пород. Среди зернистых структур (в зависимости от величины зерна) можно выделить крупнозернистые, среднезернистые и мелкозернистые. Выделяют также равномернозернистые и порфировидные структуры. Порфировидной называется такая структура, когда среди основной, обычно мелкозернистой массы, рассеяны крупные вкрапленники минералов, например, полевого шпата.

По степени идиоморфизма минералов для соответствующих пород выделяют следующие виды структур: аплитовую, габбровую, гранитную и др. Также можно различать: аллотриоморфнозернистую структуру, характеризующуюся отсутствием собственных кристаллографических очертаний у минералов (аплиты), и пандиоморфнозернистую, когда минералы имеют идиоморфные или почти идиоморфные очертания (габбро).

Когда минералы проявляют различный идиоморфизм по отношению друг к другу, структуру называют гипидиоморфно-зернистой. Так, гипидиоморфнозернистая структура гранита характеризуется идиоморфизмом цветных минералов к полевым шпатам, а последних — к кварцу.

Среди прочих структур интрузивных пород следует отметить пегматитовую, возникающую при одновременной кристаллизации двух минералов, закономерно прорастающих друг друга. Примером такой структуры служит письменный гранит, при образовании которого происходила одновременно кристаллизация полевого шпата и кварца.

Покилитовая структура отличается прорастанием одного крупного минерала мелкими зернами других минералов.

Кристаллизация эффузивных пород начинается еще до излияния на поверхность. Минералы, образовавшиеся в первую стадию кристаллизации магмы и плавающие среди основной нераскристаллизованной массы, при излиянии и быстром охлаждении образуют вкрапленники — порфировые выделения, или фенокристы. Эти вкрапления рассеяны среди скрытокристаллической или стекловатой основной массы, не успевшей закристаллизоваться. Так образуется характерная только для эффузивных пород порфировая структура.

Микролиты (т. е. зародыши минералов) могут присутствовать в стекле в различных количествах. Если их много, а стекла мало, структуру называют интерсертальной; при малом количестве микролитов и преобладании стекла образуется витрофировая, или стекловатая, структура; примером последней может служить обсидиан.

Полнокристаллические, зернистые породы обычно имеют массивную текстуру. Для некоторых излившихся пород характерна флюидальная текстура, связанная с течением магмы, и миндалевидная текстура, обязанная присутствию пустот (миндалинов), выполненных кальцитом, цеолитами и другими минералами.

Различают также такситовую текстуру, образующуюся при расположении минеральных скоплений в виде отдельных пятен.

Химический и минеральный состав магматических пород. Химический состав магматических пород разнообразен. Главнейшими элементами, из которых состоят магматические породы, являются следующие: O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, H. Они носят название петрогенных элементов (табл. 1).

Следует отметить, что средний химический состав магматической породы не соответствует составу магмы, из которой она образовалась. Это объясняется тем, что многие

Таблица 1

Средний химический состав магматических горных пород, %

Компоненты	Гранит (173 анал.)	Гранодиорит (137 анал.)	Сиенит (96 анал.)	Диорит (50 анал.)	Анлезит (49 анал.)	Габбро (160 анал.)	Базальт (370 анал.)	Дунит (9 анал.)	Перидотит (23 анал.)
SiO ₂	72,54	66,88	58,79	51,86	54,20	48,36	47,71	40,16	43,54
TiO ₂	0,32	0,57	0,88	1,50	1,31	1,32	1,57	0,20	0,81
Al ₂ O ₃	12,98	15,66	15,39	16,40	17,17	16,84	13,70	0,84	3,99
Fe ₂ O ₃	1,97	1,33	2,92	2,73	3,48	2,55	3,15	1,88	2,51
FeO	1,68	2,59	4,01	6,97	5,49	7,92	8,43	11,87	9,84
MnO	0,07	0,07	0,14	0,18	0,15	0,18	0,16	0,21	0,21
MgO	0,34	1,57	2,72	6,12	4,36	8,06	10,38	43,16	34,02
CaO	0,68	3,56	4,17	8,40	7,92	11,07	10,35	0,75	3,46
Na ₂ O	3,86	3,84	4,67	3,36	3,67	2,26	2,22	0,31	0,56
K ₂ O	4,96	3,07	5,37	1,33	1,11	0,56	0,81	0,14	0,25
H ₂ O	0,48	0,65	0,58	0,80	0,86	0,64	0,66	0,44	0,76
P ₂ O ₅	0,13	0,21	0,36	0,35	0,28	0,24	0,27	0,04	0,05

составные части магмы (вода, углекислота, соединения Cl, P и прочие летучие соединения) при ее излиянии уходят из нее и не фиксируются в минералах пород.

Минеральный состав магматических пород также весьма разнообразен. Наиболее распространены шпаты, кварц, амфиболы, пироксены, слюды, в меньшей степени — оливин, нефелин, лейцит, магнетит, апатит и другие минералы. Ниже приводится процентное содержание минералов, среднее для 700 магматических пород (в %):

полевые шпаты	60
кварц	12
амфиболы и пироксены	17
слюды	4
прочие силикаты	6
остальные минералы	1
	100%

Среди минералов различают главные породообразующие минералы, слагающие основную массу породы, и второстепенные минералы, присутствующие в меньшем количестве

(могут отсутствовать). Главными пороодообразующими минералами являются кварц, калиевые полевые шпаты, плагиоклазы, лейцит, нефелин, пироксены, амфиболы, слюды, оливин и некоторые другие.

Выделяют еще акцессорные минералы, присутствующие в небольшом количестве в виде редкой, но характерной примеси, например циркон, титанит, ортит и др. Иногда в породах присутствуют и рудные минералы (магнетит, хромит, пирит, пирротин и др.), но количество их в большинстве случаев очень невелико.

Минералы, богатые Si и Al, называются сиалическими, они имеют светлую окраску. Таковы полевые шпаты, кварц, мусковит и др. Минералы, содержащие Mg и Fe, называют мафическими, или фемическими; их также называют цветными минералами; они темно-окрашенные, к ним принадлежат пироксены, амфиболы, биотит, оливин.

При отсутствии цветных минералов или при их малом содержании породу называют лейкократовой, т. е. светлой. Если цветных минералов много, породу называют меланократовой, т. е. темной.

Минералы магматических пород разделяются по происхождению на первичные (магматические) и вторичные. Первичные минералы образуются в результате кристаллизации самой магмы. Вторичные минералы образуются за счет первичных в последующие этапы существования пород. Например, плагиоклазы (первичные) при разложении дают серицит, цеолиты (вторичные); пироксены и амфиболы (первичные) замещаются хлоритом и эпидотом (вторичные). Типичными представителями вторичного минералообразования являются серпитизация, каолинизация, хлоритизация, серпентизация и т. д.

В последнее время к вторичным минералам относят лишь те, которые образовались благодаря выветриванию породы. Минералы, образовавшиеся в породе после ее затвердевания под действием гидротермальных или других пос-

лемагматических процессов, относят к послемагматическим, или эпимагматическим.

Классификация магматических пород. Все магматические породы по геологическому принципу разделяют на интрузивные (глубинные) и эффузивные (излившиеся) породы. Несколько особняком стоит третья группа — жильные породы, которые выполняют трещины.

В результате изменений, которым подвергаются магматические породы с течением времени, они имеют различное состояние, называемое фазой породы. Различают первичную, диагенетическую и зеленокаменную фазы, особенно хорошо выраженные у эффузивных пород. Первая характеризуется свежестью породы, когда минералы почти не изменены. В диагенетическую фазу благодаря выветриванию порода буреет и мутнеет, по полевым шпатам развивается серицит и каолин. В зеленокаменную фазу породы, особенно магматические основного состава, сильно изменяются. Благодаря интенсивному развитию процесса хлоритизации они приобретают зеленый цвет.

В зависимости от степени сохранности (свежести) эффузивные породы одного и того же состава носят различные названия. Так, например, слабо измененная, свежая эффузивная порода среднего состава носит название *андезит*, а сильно измененная, с разложившимися минералами — *порфирит*, или *андезитовый порфирит*.

Помимо геологического признака, магматические горные породы классифицируют по минеральному и химическому составу.

При характеристике породы главное значение имеет присутствие или отсутствие таких минералов, как кварц, полевые шпаты, фельдшпатиды и цветные минералы. Точное определение минерального состава под микроскопом дает возможность установить и химический состав породы.

Для химической характеристики породы показательно содержание кремнекислоты SiO_2 . На этом основании при-

нято условное разделение магматических пород на следующие группы:

ультраосновные	менее 45% SiO_2
основные	от 45% до 52% SiO_2
средние	>> 52% >> 65% SiO_2
кислые	>> 65% >> 75% SiO_2

В отдельную группу выделяют щелочные породы, характеризующиеся значительным содержанием щелочей (до 20%) и меньшим по сравнению с кислыми породами количеством SiO_2 (около 40–55%).

В табл. 2 приводится сокращенная классификация магматических пород. Здесь наряду с интрузивными породами показаны близкие им по химическому и минеральному составу эффузивные породы, разделенные по степени измененности (сохранности).

Следует отметить, что между указанными группами пород имеются промежуточные породы. Например, между гранитами и диоритами находятся гранодиориты, между гранитами и сиенитами — граносиениты и т. д.

Описание магматических пород. *Ультраосновными* (или ультрабазитами, или гипербазитами) породы названы потому, что содержат всего около 40–45% SiO_2 . Они богаты окислами железа и магния при почти полном отсутствии глинозема и щелочей. Все ультраосновные породы тяжелые, плотность их около 3,0–3,4. Они состоят исключительно из цветных (мафических) минералов: оливина, пироксенов и роговой обманки. Отсюда и окраска их темно-зеленая, буровато-черная до черной. Второстепенными и аксессуарными минералами являются: хромит, магнетит, ильменит, самородная платина и др.

Ультраосновные породы преимущественно глубинные, они представлены перидотитами, дунитами, пироксенитами и горнблендитами, излившиеся аналоги их встречаются крайне редко.

Таблица 2

Классификация магматических пород

Группа	Интрузивные (глубинные)	Эффузивные (излившиеся)			Минералы	
		Слабо-измененные	Сильно-измененные	Главные	Второстепенные и акцессорные	Вторичные
1. Ультраосновные	Дунит, перидотит, пироксенит	-	-	Оливин, пироксены, реже роговая обманка	Магнетит, ильменит, хромит, шпинель, пирротин	Серпентин, уралит, хлорит, тальк
2. Основные	Габбро	Базальт	Диабаз (или ба-зальтовый пор-фирит)	Основные плагиоклазы, пироксены, реже оливин, роговая обманка и биотит	Ортоклаз, кварц, апатит, магнетит, титанит, ильменит	Альбит, хлорит, уралит, тальк, серицит
3. Средние: а) с плагиоклазами	Диорит	Андезит	Порфирит (или андезитовый порфирит)	Средние плагиоклазы, роговая обманка, реже биотит, пироксены	Кварц, калиевый полевой шпат, апатит, титанит, магнетит	Серицит, каолинит, цоизит, хлорит, карбонаты
б) с К-полевыми шпатами	Сиенит	Трахит	Ортофир	Калиевый полевой шпат, роговая обманка, кислый плагиоклаз, реже биотит	Кварц, циркон, титанит	Серицит, каолинит, хлорит
4. Кислые	Гранит	Липарит	Кварцевый порфирит	Кварц, калиевый полевой шпат, кислый плагиоклаз, биотит, реже мусковит, роговая обманка	Циркон, магнетит, турмалин, апатит	Серицит, каолинит, хлорит
5. Щелочные	Нефелиновый сиенит	-	-	Калиевый полевой шпат, щелочные пироксены и амфиболы, реже биотит	Циркон, титанит	Серицит, каолинит, хлорит, цеолиты

Перидотиты — обычно среднезернистые породы темно-зеленого, темно-серого или черного цвета, состоящие преимущественно из оливина и пироксена при преобладании оливина (название породы происходит от старого названия оливина — «перидот»).

Оливин присутствует в виде желтовато-зеленых зерен неправильной формы; пироксен таблитчатого вида, почти черный, с металловидным блеском. В породах нередко содержатся хромит, магнетит и ильменит. Среди перидотитов различают гарцбургиты, состоящие из оливина (— 65%) и псевдоромбического пироксена, и лерцолиты, сложенные оливином (— 50%) и различными пироксенами.

Дуниты состоят почти исключительно из одного оливина. Цвет породы желтовато-зеленый, при разрушении оливина (серпентинизация) становится темно-зеленым и черным. Строение зернистое. Часто содержат магнетит, хромит, иногда платину.

Пироксениты — породы, в которых пироксен резко преобладает над оливином. Они черного цвета, средне- и крупнозернистые, тяжелые. Согласно минеральному составу, различают энстатиты, гиперстениты, диаллагиты и т. д. Вебстерит состоит из примерно равного количества псевдоромбических и моноклинных пироксенов.

Горнблэндиты состоят преимущественно из роговой обманки. Они менее распространены по сравнению с вышеописанными породами.

Железо-магнезиальные силикаты ультрабазитов под влиянием газовых и водных растворов легко разлагаются и дают новые минералы. Важнейшим процессом вторичного изменения ультраосновных пород является серпентизация — превращение оливина в серпентин (или змеевик). Серпентизация происходит на значительной глубине и, строго говоря, должна быть отнесена к метаморфическим и метасоматическим явлениям.

Все поверхностные выходы ультраосновных пород в той или иной степени изменены и часто полностью серпентизированы. При переходе оливина и пироксенов в серпентин последний нередко сохраняет внешние формы минералов, из которых он образовался. Серпентин, возникший при изменении оливина, имеет петельчатую структуру, а образующий псевдоморфозы по ромбическим пироксенам, — крупнопластинчатую.

Горные породы, состоящие из серпентина, называют *серпентинитами*; они представляют собой плотные с неровным изломом породы зеленого цвета различных оттенков, иногда почти черные.

Из других процессов изменения ультрабазитов следует отметить хлоритизацию и уралитизацию.

В крупных геологических структурах все ультраосновные породы обычно входят в состав сложных интрузивных комплексов и тесно связаны с основными породами группы габбро, образуя промежуточные породы — габбро-периодиты, габбро-пироксениты и др.

Основные породы содержат около 45–52% SiO_2 . Цветных (мафических) минералов в среднем около 45–50%, поэтому основные породы темно-зеленого, иногда почти черного цвета. Все основные породы тяжелые, их плотность 2,6–3,27.

Главными породообразующими минералами являются основной плагиоклаз (от лабрадора до анорита) и пироксен, реже присутствуют оливин, роговая обманка и биотит.

Средний химический состав представлен в табл. 3.

При увеличении содержания железа и магния и уменьшении содержания кремнекислоты основные породы дают постепенные переходы к ультраосновным породам. Наоборот, при уменьшении содержания железа и магния и увеличении содержания кремнекислоты они связаны постепенными переходами со средними и щелочными породами.

Интрузивные основные горные породы представлены габбро, норитами, анортозитами и лабрадоритами.

Габбро — средне- или крупнозернистая полнокристаллическая порода темно-зеленого, темно-серого или черного цвета. Отличается вязкостью и большой механической прочностью. Габбро (рис. 5) состоит из плагиоклаза и пироксена, преимущественно авгита (диаллага). Иногда присутствуют оливин (оливиновое габбро) и роговая обманка (роговообманковое габбро). Из рудных и аксессуарных минералов встречаются магнетит, титано-магнетит, ильменит, хромит, апатит, шпинель, корунд, гранат.

Плагиоклазы в габбро таблитчатой или неправильной формы, цвет их серый или зеленоватый. Пироксен обычно относится к авгиту, но встречаются и ромбические пироксены.

Габбро, содержащееся в виде цветных компонентов энстатит, бронзит или гиперстен, называется *норитом*. Пироксены характеризуются темно-зеленым цветом и металло-видным блеском; выделения их таблитчатой или неправильной формы.

При выветривании пироксены превращаются в уралитовую роговую обманку и хлорит; по плагиоклазам развиваются тонко-чешуйчатые образования соссюрита.



Рис. 5. Габбро под микроскопом:
ПЛ — плагиоклаз,
п — пироксен,
р — роговая обманка.

Рудные минералы выделяются в виде шпир или отделяются от силикатного расплава в результате ликвации и кристаллизуются после силикатов, образуя донные залежи, жиллообразные и трубообразные тела.

Габброидные породы с параллелепипедальной отдельностью находят применение в качестве брусчатки для мостовых.

Анортозиты — основные породы, лишенные мафических минералов и состоящие почти целиком из основного плагиоклаза. Цвет их серый или темно-серый. Структура среднезернистая до крупнозернистой.

В зависимости от состава плагиоклаза и присутствия второстепенных минералов выделяют несколько разновидностей. Особенно интересны среди них почти мономинеральные лабрадориты — породы, состоящие в основном из одного минерала — лабрадорита.

Лабрадорит имеет крупнозернистое строение и темно-серый цвет с характерными отливами синего цвета на плоскостях спайности кристаллов. Лабрадориты хорошо принимают полировку и высоко ценятся как прочный и красивый материал для облицовки зданий и для памятников.

Породы типа габбро имеют переходные разновидности, с одной стороны, к ультраосновным породам (габбро-перидотиты, габбро-пироксениты), а с другой — к средним (габбро-диориты и габбро-сиениты).

К излившимся основным породам относятся слабоизмененные базальты и более сильно измененные диабазы (или базальтовые порфириты).

Базальты — наиболее распространенная из всех излившихся пород. По внешнему виду это темные, темно-серые или черные, плотные или мелкозернистые породы, обладающие большой прочностью. Минеральный состав их аналогичен габбро. Они состоят из авгита, основного плагиоклаза и вулканического стекла. В меньшем количестве могут присутствовать псевдоромбические пироксены, оливин (оливиновые базальты), магнетит и ильменит.

Присутствие стекла в базальтах необязательно, они могут быть полностью кристаллическими; крупнозернистые базальты называют долеритами.

Обычно различают базальты, содержащие оливин, и базальты без оливина (толеитовые базальты). В толеитовых базальтах нередко присутствует кварц.

Диабазы (или базальтовые порфириты) в отличие от базальтов более сильно изменены вторичными процессами, в них интенсивно развиты хлоритизация, уралитизация, сосситизация, альбитизация. Благодаря развитию уралита и хлорита они имеют темно-зеленый цвет, поэтому отнесены к зелено-каменной фазе.

Диабазы — обычно тонкозернистые плотные породы порфировой структуры. Во вкрапленниках находятся удлиненные кристаллы плагиоклаза или авгит. Часто наблюдается шаровая отдельность.

Для некоторых диабазов, а также для базальтов характерна миндалекаменная текстура. Миндалины бывают vyplнены кальцитом, цеолитами, халцедоном, опалом, хлоритом. Порода в этом случае носит название диабазового мандельштейна.

Среди разновидностей щелочных базальтов и диабазов нужно упомянуть спилиты. Спилиты, спилитовые базальты, спилитовые диабазы — эффузивные породы, богатые натрием (плагиоклаз их представлен альбитом или олигоклазом), обычно сильно карбонатизированные и хлоритизированные. Другая разновидность щелочных базальтов — *трахибазальты*; последние содержат более 10% калиевого полевого шпата.

Базальты и диабазы используются как строительный материал (щебень), брусчатка для мощения улиц и в камнелитейной промышленности.

Средние породы содержат по сравнению с основными больше кремнекислоты (52–65%) и меньше цветных минералов (около 25%). Плотность их около 2,7–2,9. Они подраз-

деляются на породы с плагиоклазами и калиевыми полевыми шпатами.

Главными породообразующими минералами средних пород с плагиоклазами являются средний плагиоклаз и роговая обманка, реже присутствуют биотит, пироксен и кварц. В этой группе также преобладают излившиеся породы над глубинными. Глубинные породы представлены диоритами и кварцевыми диоритами, излившиеся — андезитами и порфиритами (андезитовыми порфиритами).

Диориты — серые, темно-серые или зеленовато-серые зернистые интрузивные породы. В состав диоритов входят плагиоклаз (андезин, олигоклаз) и роговая обманка, реже пироксен и биотит. На долю плагиоклаза приходится около 70%, он обычно таблитчатой формы серо-белого или зеленоватого цвета. Роговая обманка образует удлиненные, иногда призматические кристаллы темно-зеленого или черного цвета.

Кварц, как правило, отсутствует, но встречаются разновидности, содержащие его, — кварцевые диориты. Иногда встречается калиевый полевой шпат. Акцессорные минералы — апатит, титанит, магнетит. Вторичное минералообразование заключается в развитии хлорита, эпидота, серицита, соссюрита и гидроокислов железа.

Диориты занимают промежуточное положение между основными и кислыми интрузивными породами и связаны с ними взаимными переходами (габбро-диориты, гранодиориты и др.). По сравнению с гранитами диориты более меланократовые породы.

Употребляются диориты в качестве облицовочного материала, а также как щебень и бутовый камень.

Андезиты — очень распространенная эффузивная порода темно-серого или серого, или черного цвета. Строение андезитов порфировое. В порфировых выделениях присутствует плагиоклаз, обычно свежий, белый (в отличие от порфиритов), хорошо заметный на общем сером фоне породы.

Цветные минералы представлены авгитом, реже роговой обманкой и биотитом. Основная масса чаще всего полукристаллическая. Порода на ощупь шероховата.

Порфиристы (или андезитовые порфиристы) аналогичны по составу, строению и формам залегания андезитам, но представляют собой сильно измененные породы. Цвет порфиров темно-серый или темно-зеленый. Порфировые вкрапленники плагиоклаза в отличие от вкрапленников андезита кажутся мутными, грязно-серыми.

Цветные минералы и плагиоклаз при изменении переходят в хлорит, эпидот, альбит, серицит, циозит и другие минералы.

Андезиты и порфиристы употребляются как кислотоупорный материал и в строительном деле.

Слабо и сильно измененными аналогами кварцевых диоритов являются соответственно дациты и кварцевые порфиристы (или дацитовые порфиристы). С андезитами и порфиритами они связаны постепенными переходами. Дациты отличаются присутствием кварца, который иногда можно видеть невооруженным глазом.

Для некоторых средних пород характерно существенное содержание *калиевого полевого шпата* (ортоклаза или микроклина для интрузивных пород и санидина и ортоклаза для эффузивных). Интрузийные фации таких пород имеют непрерывный переход как к породам типа габбро, так и к гранитам. Примером средней породы с калиевым полевым шпатом являются сиениты. Они образуют ряд переходов через авгитовые сиениты к породам, называемым монцонитами, содержащим, помимо калиевого полевого шпата, резко идиоморфный по отношению к нему плагиоклаз ряда лабрадора. Уменьшение количества калиевого полевого шпата и увеличение содержания плагиоклаза и пироксена приводит к породам габбрового ряда — ортоклазовому габбро. С другой стороны, сиениты с появлением у них кварца переходят в кварцевые сиениты, образующие незаметные переходы к гранитам.

Сиениты — глубинные средние породы. Окраска их светлая, обусловленная цветом полевых шпатов. Главными породообразующими минералами являются калиевый полевой шпат (микроклин, ортоклаз) и роговая обманка (нормальные роговообманковые сиениты); реже присутствует биотит; кварц отсутствует или встречается в очень незначительном количестве. Из второстепенных минералов могут присутствовать титанит, циркон, магнетит. По химическому составу сиениты, как и граниты, разделяются на нормальные (калиенатровые) и щелочные (натровые) с альбитом и щелочным амфиболом.

Структура сиенитов зернистая, главным образом среднезернистая; отдельность пластовая, параллелепипедальная.

Трахиты представляют собой свежие излившиеся аналогии сиенитов. Они шероховаты на ощупь, откуда и получили свое название («трахит» — по-гречески шероховатый). Окраска трахитов белая, желтоватая, сероватая, буроватая. Структура порфировая. На фоне основной стекловатой массы, плотной или мелкопористой, выделяются небольшие вкрапленники полевого шпата. Цветных минералов немного (биотит, роговая обманка).

Ортофиры (бескварцевые порфиры, ортоклазовые порфиры или просто порфиры) отличаются от трахитов степенью измененности. Минеральный и химический состав их одинаковый. Порфиновые вкрапленники представлены ортоклазом, который всегда выглядит мутным, тусклым вследствие каолинизации и серицитизации. Порода имеет более темную по сравнению с трахитами окраску: красновато-бурую или буро-зеленую.

Излияния щелочных лав сопровождаются выбросом большого количества кластического материала (пепел, лапилли, бомбы). Особенно распространены пепловые туфы, обладающие иногда тонкой слоистостью.

Трахиты и ортофиры применяются в качестве строительного и кислотоупорного материала.

Кислые породы характеризуются высоким содержанием кремневой кислоты (выше 65%), незначительным содержанием цветных компонентов (3–12%) и общей светлой окраской. Плотность их около 2,7.

Главными породообразующими минералами кислых пород являются кварц, калиевый полевой шпат, кислый плагиоклаз, биотит, реже мусковит и роговая обманка. Из акцессорных минералов типичны апатит, циркон, турмалин. Вторичные изменения выражаются в развитии серицита, каолина, хлорита.

Глубинные породы кислой магмы чрезвычайно широко распространены и встречаются гораздо чаще излившихся. К ним относятся граниты и близкие по составу, структуре и геологическому положению переходные породы к кварцевым диоритам, которые объединяются под общим названием гранитоидов.

Граниты — интрузивные полнокристаллические светлые породы. Макроскопически в граните можно различить кварц, полевой шпат и слюду (обычно биотит, значительно реже мусковит), иногда присутствует роговая обманка.

Кварц ксеноморфен, встречается в виде серых, белых или дымчатых зерен со стекляннным блеском. Полевые шпаты таблитчатой или неправильной формы; цвет их белый, серый, розовый до мясо-красного. От цвета полевого шпата зависит и общая окраска гранитов. Полевые шпаты представлены микроклином, ортоклазом и кислым плагиоклазом (обычно олигоклазом). Биотит образует пластинчатые кристаллы черного цвета. Наиболее распространенными являются граниты с биотитом — биотитовые граниты, реже встречаются биотит-мусковитные (или двуслюдяные) и мусковитовые граниты. Наряду с биотитом в гранитах иногда присутствует зеленая роговая обманка (биотит, рогово-обманковые граниты). Без биотита роговая обманка встречается редко. Из акцессорных минералов встречаются титанит, циркон, апатит, рутил, ортит. Иногда присутствуют ред-

кие мелкие зерна рудных минералов — магнетита и пирита. Случайными минералами, особенно в краевых частях массивов, могут быть гранит и турмалин. На рис. 6 показан гранит под микроскопом. Средние химические составы гранитов приведены в табл. 4.

По химическому составу различают нормальные и щелочные граниты. Последние богаты Na_2O , так как содержат щелочные полевые шпаты, щелочные амфиболы и пироксены; встречаются они гораздо реже нормальных. Если количество цветных минералов невелико (до 3%), границы называются лейкократовыми. Сюда относятся граниты, почти совсем лишенные цветных минералов и состоящие из щелочного полевого шпата и кварца — аляскинты.

Встречаются гранитоидные породы, по внешнему виду не отличающиеся от гранитов. Особенностью их состава является почти полное отсутствие калиевого полевого шпата. Такие породы получили у нас название **плагιοгранитов**, а за рубежом — **трондъемитов**. Их эффузионные аналоги представлены мелкозернистыми породами, иногда порфировой структуры, в значительной степени состоящими из альбита (первичного или вторичного). Таким породам дано название альбитофиров; иногда их называют также кератофирами и кварцевыми кератофирами.

Рис. 6. Биотитовый гранит под микроскопом.

б — биотит,
к — калиевый полевой шпат,
пл — плагиоклаз,
кв — кварц,
ц — циркон,
а — апатит

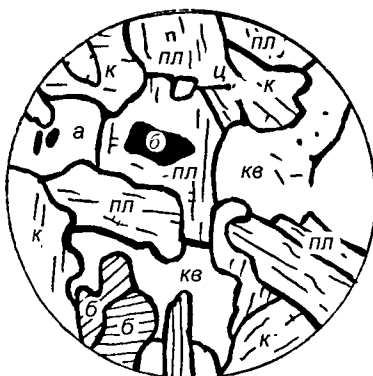


Таблица 4

Средние химические составы гранитов, %

Компо- ненты	Вид гранита						
	Граниты палеозой- ские, Забайкалье (из 34 анал.)	Граниты мезозой- ские, Забайкалье (из 59 анал.)	Граниты девонские, Казахстан (из 19 анал.)	Граниты герцин- ские, Казахстан (из 29 анал.)	Граниты, Урал (из 36 анал.)	Граниты, Средняя Азия (из 42 анал.)	Граниты, Приморье (из 43 анал.)
SiO ₂	72,63	70,84	72,88	72,61	73,81	73,77	73,22
TiO ₂	0,22	0,30	0,27	0,21	0,19	0,18	0,18
Al ₂ O ₃	14,74	14,61	14,17	14,03	13,76	13,84	13,78
Fe ₂ O ₃	0,92	1,10	0,90	1,09	1,05	0,94	0,99
FeO	0,77	1,40	0,80	0,97	1,16	0,75	1,13
MnO	0,03	0,05	0,04	0,08	0,28	0,03	0,04
MgO	0,51	0,78	0,77	0,49	0,45	0,49	0,52
CaO	1,31	1,60	0,87	1,19	1,22	1,17	1,31
Na ₂ O	3,95	3,71	4,01	4,01	3,53	3,36	3,16
K ₂ O	4,34	4,72	4,52	4,78	4,02	4,74	4,63
H ₂ O	0,57	0,79	0,77	0,66	0,28	0,69	0,74
P ₂ O ₅	0,01	0,10	0,01	0,02	0,11	0,04	0,12
F, Cl	—	—	—	—	0,27	—	0,11
BaO	—	—	—	—	0,12	—	0,07

По мере увеличения основности плагиоклазов и их количества граниты переходят в адамеллиты и гранодиориты. Гранодиориты занимают промежуточное положение между нормальными гранитами и кварцевыми диоритами и являются широко распространенными породами. При преобладании калиевого полевого шпата над кислым плагиоклазом и при небольшом количестве кварца и цветных минералов порода называется граносиенитом, она является переходной между гранитом и сиенитом.

Структура гранитов полнокристаллическая, зернистая (гипидиоморфнозернистая), часто характеризующаяся идиоморфизмом цветных минералов по отношению к полевым шпатам и последних — к кварцу. По крупности зерен различают крупно-, средне- и мелкозернистые граниты. Если на фоне основной массы видны более крупные выделения ми-

нералов, имеющих тот же состав, что в основной массе, структура называется порфировидной. Порфировидные, крупнозернистые биотитово-роговообманковые граниты с крупными выделениями («овоидами») калиевого полевого шпата называются рапакиви. Они сравнительно легко разрушаются при выветривании, откуда и происходит их название («рапакиви» — по-фински «гнилой камень»). Они широко используются как красивый облицовочный камень.

Граниты как горные породы применяются в строительном деле в качестве облицовочного материала, щебня и бута.

Липариты являются неизменными излившимися аналогами гранитов. Они имеют тот же минеральный состав, что и граниты, но калиевый полевой шпат обычно представлен более высокотемпературной разновидностью — санидином. В отличие от зернистой структуры гранитов липариты имеют порфировую структуру. В порфировых вкраплениях находятся кварц или полевой шпат.

Липариты нередко имеют флюидальную текстуру — характерное расположение минералов, отображающее течение магмы; отсюда синоним липарита — риолит (от латинского слова «рео» — теку, за флюидальную текстуру).

Цвет липаритов зависит от цвета основной массы, обычно он светло-серый, красноватый или желтоватый.

Кварцевые порфиры отличаются от липаритов степенью измененности. Структура их также порфировая, окраска более темная, обычно бурая, красно-бурая, серо-зеленая.

Липариты и кварцевые порфиры распространены гораздо меньше, чем граниты.

Излияние кислой магмы часто сопровождается рыхлыми продуктами извержения того же состава. К ним относится пирокластический материал в виде вулканического пепла, бомб, лапиллей, который при цементации и уплотнении образует вулканические туфы.

Стекловатые породы, соответствующие по составу липаритам, называются вулканическими стеклами. Наиболее

типичен для них обсидиан, имеющий характерный стеклянный блеск и раковистый излом, цвет его преимущественно черный. Обсидиан часто сопровождается пемзой — стекловатой, тонкопористой, пузыристой породой, которая не тонет в воде.

Вулканические туфы и пемза применяются как полировальный и абразивный материал. Обсидиан иногда употребляется как поделочный камень (Армения). Спекшиеся туфы из горы Артик (Армения) известны как прекрасный строительный материал. Эти породы часто называют игнимбритами, они образовались из раскаленных продуктов выбросов вулканов.

Щелочные породы характеризуются повышенным содержанием калия и натрия по отношению к алюминию. В их составе не хватает кремния для образования алюмосиликатов типа полевых шпатов, поэтому для щелочных пород характерно содержание нефелина, а для эффузивных разностей (сравнительно редко) — лейцита.

Щелочные породы обычно светлоокрашенные и имеют небольшую плотность: 2,7–2,8. Распространенность щелочных пород невелика, примерно 0,4% от всех магматических пород.

Нефелиновые сиениты — крупнозернистые глубинные породы, представляющие собой крайне щелочные разности сиенитов. От сиенитов они отличаются более низким содержанием кремнекислоты, полным отсутствием кварца, присутствием нефелина и большим содержанием щелочных амфиболов и пироксенов. Главными минералами являются калиевые полевые шпаты, нефелин, эгирин, щелочные амфиболы, иногда биотит. Для нефелиновых сиенитов характерно присутствие апатита и различных цирконо- и титано-силикатов (эвдиалит, титанит и др.), которые иногда становятся пороодообразующими минералами.

Нефелиновые сиениты характеризуются непостоянством химического и минерального состава, вследствие чего раз-

личают несколько разновидностей (фойяиты — роговообманковые или пироксеновые нефелиновые сиениты, миаскиты — слюдяные нефелиновые сиениты, хибиниты — крупнозернистые нефелиновые сиениты пегматоидной структуры и т. д.). Генетически все они тесно связаны со щелочными сиенитами.

Кроме нефелиновых сиенитов, щелочные породы могут быть представлены разностями, не содержащими полевых шпатов и состоящими только из нефелина и эгирина. По соотношению этих компонентов породы называются уранитами (до 15% эгирина), ийолитами (от 15 до 55% эгирина) и мельтейгитами (до 85% эгирина). Эффузивные аналоги щелочных пород называются *фонолитами* и *щелочными базальтами*. Иногда (Италия, Везувий) они почти целиком состоят из лейцита (лейциты), что позволяет их использовать как сырье для получения солей калия, окиси алюминия и тонкого коллоидного кремнезема — силикогеля. Фонолиты используются как хорошее сырье для стекольной и камнелитейной промышленности.

Различные по составу интрузии часто сопровождаются **жильными породами**. Особенно распространены жильные породы кислой магмы. Жильными они названы потому, что встречаются преимущественно в виде жил и даек, выполняющих трещины как в интрузивных породах, так и в породах кровли. Образуются они после кристаллизации интрузии их последних (остаточных) порций силикатного расплава. Это видно из того, что жильные породы пересекают интрузивные массивы, с которыми генетически связаны. Рудные гидротермальные жилы образуются после жильных пород.

Химический и минеральный составы жильных и интрузивных пород нередко сходны; жильные породы обычно являются гипабиссальной фацией интрузивных пород.

Жильные породы порфировой структуры в основной массе мелкозернистые и называются гранит-порфирами, сие-

нит-порфирами и габбро-порфиритами в зависимости от состава.

Лейкократовые мелкозернистые породы, в которых преобладают светлые минералы, носят название аплитов. В зависимости от связи с соответствующими интрузиями выделяют гранит-аплиты (или просто аплиты), сиенит-аплиты, диорит-аплиты и габбро-аплиты. Аплиты состоят из кварца, калиевого полевого шпата и кислого плагиоклаза, иногда содержат немного мусковита. Окраска их белая, розовая до мясо-красной.

Светлые крупнозернистые жильные породы называются пегматитами. Меланократовые жильные породы, состоящие в основном из темноцветных минералов (роговой обманки, биотита, пироксенов), называются лампрофирами. Это мелкозернистые плотные породы темно-зеленого или черного цвета. Среди них выделяют несколько разновидностей в зависимости от состава.

6.3. Осадочные горные породы

Образование и классификация осадочных горных пород. Осадочные горные породы образуются в результате разрушения и последующего отложения разнообразных продуктов выветривания магматических и метаморфических (а также и осадочных) пород.

Под влиянием колебаний температуры, воздействий воды, ветра, газов, деятельности организмов и других факторов протекает мощный процесс разрушения горных пород. Этот процесс представляющий собой совокупность действия физического разрушения и химического разложения горных пород, носит название *выветривания*. Различают физическое (или механическое) и химическое выветривание. Первое заключается в механическом раздроблении горных пород, их дезинтеграции, второе — в химическом разложении минералов (растворении, окислении, карботизации, гид-

ратизации) и образовании новых продуктов, устойчивых в зоне выветривания.

Небольшая часть продуктов выветривания остается на месте разрушения горных пород. Основная масса их переносится текущими водами, льдом, организмами. В зависимости от характера переноса продуктов выветривания — в твердом состоянии частиц или растворенном, отложение материала также происходит в виде твердых частиц (механические осадки) и в результате выпадения из раствора (химические и биохимические осадки).

Образовавшиеся осадки могут быть механическими, химическими, биохимическими и органогенными. Они еще не являются горными породами до прохождения стадии уплотнения и цементации — диагенеза. Диагенез выражается перекристаллизацией осадка, образованием конкреций и устойчивых минеральных модификаций, дегидратации (или гидратации) и цементации осадка.

Классифицируют осадочные породы по минералогическому и генетическому признакам.

По генетическим признакам, т. е. по условиям образования, все осадочные горные породы можно разделить на три группы: 1. Обломочные (механические или кластические) породы. 2. Химические (хемогенные) породы. 3. Органогенные породы.

Обломочные породы образуются из механических осадков; таковы гравий, песок, глины и другие.

Химические породы образуются из химических осадков истинных и коллоидных растворов. Выпадение осадка из растворов зависит главным образом от концентрации растворенных солей и температуры раствора. К химическим породам относятся галит, калийные соли, некоторые известняки, доломит, бокситы, кремнистые породы.

Органогенные породы образуются благодаря жизнедеятельности организмов, причем различают породы фитогенные (образовавшиеся из растений) и зоогенные (образова-

шиеся из животных); примером органогенных пород могут служить мел, известняк, диатомит и каустобиолиты (уголь, нефть).

Химические осадки обычно выпадают при прямом или косвенном участии организмов; многие органогенные осадки связаны с химизмом и зависят от него. Таким образом, обширная группа осадков, а следовательно, и пород связана одновременно с химическими и биогенными процессами. Такие породы называются биохимическими.

По месту образования осадочные породы разделяют на три группы: морские (прибрежные, мелководные, глубоководные), лагунные и континентальные (пресноводные, ледниковые, пустынные, эоловые и др.).

Состав и строение осадочных пород. Химический состав осадочных горных пород более разнообразен, чем исходных магматических и метаморфических пород (табл. 5). Это объясняется весьма тонким разделением продуктов разрушения этих пород и переходом в раствор их основных частей.

Минеральный состав осадочных пород характеризуется присутствием тех минералов, которые являются устойчивыми в зоне осадконакопления или образуются при экзогенных процессах. Среди них в первую очередь нужно отметить кварц, халцедон, опал, минералы группы каолинита (каолинит, монтмориллонит и др.), глауконит, силикаты железа, марганца, алюминия. Характерны карбонаты — кальцит, доломит, сидерит, арагонит, а также галоидные соединения и сульфаты — галит, сильвин, карналлит, гипс, ангидрит, барит, целестин, мирабилит и др.

Кроме минерального вещества, осадочные породы часто содержат скелетные остатки в виде окаменелостей.

Слоистость является важнейшей макротекстурой осадочных горных пород. Нередко она ведет к образованию пластовой отдельности, выражающейся в раскалывании породы на отдельные плитки.

Из других форм отдельности в осадочных породах иногда встречается шаровая, образующаяся вследствие раскола по кривым плоскостям. Шаровая отдельность характерна, например, для некоторых песчаников.

Текстуры поверхностного слоя осадочных пород весьма своеобразны. К текстурам поверхностного слоя относятся знаки ряби, прибоя, струи, отпечатки капель дождя, трещины высыхания и т. д. Знаки ряби, например, представляют собой следы движения водных струй на поверхности незатвердевшего осадка. Для образования указанных текстур необходимы благоприятные условия и, главное, быстрое накопление осадка. Структуры пород обломочного происхождения характеризуются величиной обломков или зерен, сла-

Таблица 5

Средний химический состав осадочных горных пород, %

Компоненты	Вид породы					
	Глинистые сланцы	Песчаники	Известняки	Доломиты	Осадочные породы (сланцы 82 %, известняки 6 %, песчаники 12%)	Средняя осадочная порода
SiO ₂	58,10	78,33	5,19	3,24	57,95	44,5
TiO ₂	0,65	0,25	0,06		0,57	0,6
Al ₂ O ₃	15,40	4,77	0,81	0,17	13,39	10,9
Fe ₂ O ₃	4,02	1,07	0,54	0,17	3,47	4,0
FeO	2,45	0,30		0,06	2,08	0,9
MgO	2,44	1,16	7,89	20,84	2,65	2,6
CaO	3,11	5,50	42,57	29,58	5,89	19,7
Na ₂ O	1,30	0,45	0,05		1,13	1,1
K ₂ O	3,24	1,31	0,33		2,86	1,9
H ₂ O	5,00	1,63	0,77	0,30	3,23	
P ₂ O ₅	0,17	0,08	0,04		0,13	0,1
CO ₂	2,63	5,03	41,54	45,54	5,38	13,4
SO ₃	0,64	0,07	0,05		0,54	
BaO	0,054	0,05				
C	0,80				0,66	
Сумма	100,00	100,00	99,84	99,90	99,93	100,00

гающих породу. Среди них выделяют грубообломочную, песчаную, иловатую, глинистую и смешанную структуры.

Структуры пород химического происхождения по величине зерен разделяются на крупнокристаллические ($> 1,0$ мм), среднекристаллические (1–0,1 мм), скрытокристаллические (0,1–0,01 мм), пелитоморфные ($< 0,01$ мм).

Органогенные породы, если они сложены из хорошо сохранившихся организмов, имеют биоморфную структуру, а если представлены обломками скелетов организмов, то структура называется детритусовой.

Наряду с формой и взаимным расположением зерен в структуре осадочных пород значительную роль играет цемент и его взаимоотношения с зернами породы. На рис. 7

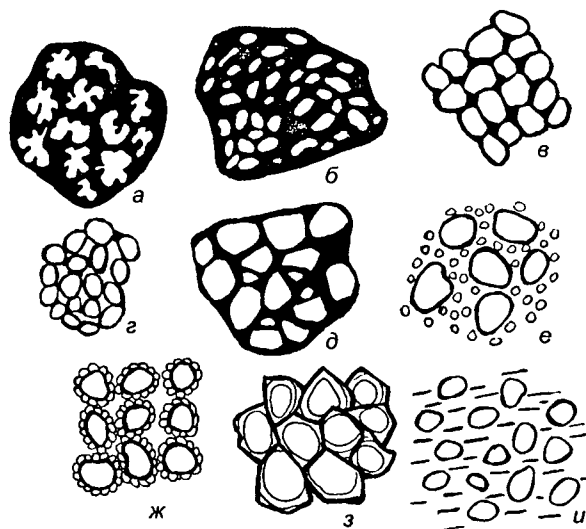


Рис. 7. Типы цементации: а — цемент базальный и разъедания (коррозийный), б — цемент базальный и сгустковый (неравномерный), в — цемент пор, г — цемент соприкосновения (контактный), д — цемент пор и выполнения, е — цемент беспорядочно-зернистый, кристаллический, ж — цемент обрастания (крустификационный), з — цемент нарастания (регенерации), и — цемент прорастания.

приведены типы цементации. По составу цемент может быть известковый, глинистый, кварцевый, мергелистый, глауконитовый, битуминозный, железистый и др.

Описание осадочных пород. Наиболее распространенными среди осадочных пород являются обломочные породы, которые также называют кластическими, или механическими, породами. Они состоят из обломков пород или минералов и представляют собой рыхлые или сцементированные осадки. Классификация обломочных пород основана на величине обломков. Выделяют следующие виды обломочных пород: 1) крупнообломочные, или псефиты (размер обломков более 2 мм): валуны, галька, гравий и др.; 2) среднеобломочные, или псаммиты (размер зерен от 0,1 до 2 мм): различные пески и песчанки; 3) мелкообломочные, или алевролиты и алевролиты (размер зерен от 0,1 до 0,01 мм): лесс, лессовидные суглинки; 4) тонкодисперсные глинистые, или пелиты (размер частиц менее 0,01 мм): различные глины.

Крупнообломочные породы (псефиты).

Глыбы — неокатанные, угловатые крупные обломки горных пород размером более 1 м.

Валуны — скатанные обломки горных пород размером более 100 мм. В горных областях, где водные потоки достигают большой силы, валуны часто встречаются среди аллювиальных отложений. Широко распространены валуны среди ледниковых образований (валунные отложения). В случае размыва и выноса тонкозернистого материала местность покрывается валунами, образуются валунные поля. Валуны иногда используются как строительные материалы. В качестве булыжника они употребляются для мощения дорог.

Щебень — рыхлая горная порода с остроугольными обломками размером от 10 до 100 мм. Щебень образуется при механическом разрушении горных пород и скапливается у подножья склонов. Он широко применяется как балластный материал в строительстве железнодорожных путей и шоссейных дорог.

Дресва — имеет меньший, чем щебень, размер неокатанных зерен (от 2 до 10 мм); в большинстве случаев является элювием гранита.

Галечник и гравий — образуется при переносе обломков водными потоками или в результате приобоя. В процессе переноса обломки скатываются, приобретая хорошо отполированные округлые формы. Галечник имеет размер галек от 10 до 100 мм, гравий от 2 до 10 мм. Мелкий гравий называют грубым песком. По своему происхождению галечник и гравий могут быть речными, озерными, морскими, ледниковыми. Являются ценным строительным материалом и широко применяются в дорожном строительстве.

Брекчия представляет собой цементированные неокатанные обломки, размер которых более 2 мм. Цемент может быть различный; обломки однородные и неоднородные по составу. Брекчии образуются в результате обвалов, оползней, выщелачивания, а также при тектонических движениях (тектоническая брекчия) и вулканической деятельности (вулканическая брекчия).

Конгломерат — цементированный галечник и гравий. Состав гальки и цемента может быть различный. Некоторые конгломераты являются красивыми облицовочным материалом. Гравелит — конгломерат, величина обломков в котором соответствует гравию.

Среднеобломочные породы (псаммиты).

Пески по величине зерна разделяются на грубозернистые (1–2 мм), крупнозернистые (0,5–1 мм), среднезернистые (0,25–0,5 мм) и мелкозернистые (0,1–0,25 мм). Минеральный состав и цвет их различны. Наиболее распространенным минералом песков является кварц, причем нередко встречаются чисто кварцевые пески. Пески, содержащие полевой шпат, носят название аркозовых. В том или ином количестве в песках могут быть встречены глауконит, слюда, карбонаты и рудные минералы — магнетит, монацит, циркон, золото, платина, касситерит, алмазы.

По своему происхождению пески могут быть речными, морскими, озерными, дюнными. Степень окантованности зерен различная: от угловатых до хорошо окатанных (морские пески).

В зависимости от того, сколько минералов входит в состав песка, различают: мономинеральные пески, состоящие из одного минера, олигомиктовые пески, состоящие из двух минералов, полимиктовые пески, состоящие из нескольких минералов.

Песчаники представляют собой сцементированные пески. Среди них можно выделить те же разновидности по составу, размеру и окатанности зерен, что и у песков. В определение песчаников также включают состав цемента (известковый, глинистый, кварцевый, битуминозный и др.).

Разнородные грубозернистые песчаники сложного состава, содержащие обломки некоторых основных эффузивных пород, носят название граувакков.

Полимиктовые песчаники, обогащенные пирокластическим материалом, называются туфогенными.

Пески и песчаники широко применяются для разнообразных строительных целей. Плотные песчаники в некоторых случаях используются как облицовочный материал.

Мелкообломочные породы (алевриты и алевролиты). Занимают промежуточное положение между песчаными и глинистыми породами и имеют более ограниченное распространение.

Алевритами называются тонкозернистые, пылевидные породы морского, речного и эолового происхождения. Характерной породой среди алевритов является лёсс.

Лёсс представляет собой однородную породу светло-желтого цвета, состоящую из кварца, глины и кальцита. Кварцевых зерен примерно 50%, глины 20% и более, кальцита 20–30%; в небольшом количестве присутствуют и некоторые другие минералы и известковые конкреции — журавчики. Для лёсса характерны высокая пористость и водопрони-

цаемость. Лёсс легко растирается в пыль. Слоистость отсутствует.

Близкими к лессу породами являются лессовидные суглинки. Они слоисты, более грубозернисты, содержат больше песчаного материала за счет углекислого кальция.

Алевролиты представляют собой сцементированный лесс или лессовидные суглинки. Они очень похожи на твердые глинистые породы, особенно на глинистые сланцы. Цемент в алевролитах преимущественно известковый или кремнистый. В воде не размокают.

Глинистые породы (пелиты). Имеют наибольшее распространение среди обломочных пород.

Глины — наиболее тонкодисперсные осадочные породы. В сухом виде они характеризуются землистым строением и легко растираются пальцами. Во влажном состоянии жирны на ощупь. При впитывании влаги глины становятся вязкими и пластичными, при высыхании сохраняют приданную им форму, а после обжига приобретают твердость камня. Цвет глин разнообразен. Глинистые пласты водоупорны.

По происхождению выделяют остаточные глины, образующиеся при накоплении глинистых минералов на месте разрушения пород, и осадочные (переотложенные) глины, образующиеся в результате осаждения из воды тонковзмученного материала.

Среди осадочных глин также различают морские (прибрежно-морские, лагунные, шельфовые) и континентальные (речные, озерные, делювиальные, пролювиальные).

По минеральному составу среди глин выделяют каолиновые, монтмориллонитовые и другие разновидности. Глины, содержащие большое количество каолинита, называют жирными, а содержащие примесь кварца, халцедона, опала, окислов железа — тощими.

Главными составными частями глин являются SiO_2 (40–70%), Al_2O_3 (10–35%), K_2O , Na_2O , MgO , Fe_2O_3 и H_2O .

Полиминеральные глины, которые в большинстве являются тощими, распространены чрезвычайно широко, исключая горные области, где они превращаются в аргиллиты и глинистые сланцы. Примеси, главным образом окислы железа, придают глинам разнообразные окраски, но преимущественно красно-бурые, серые, желто-бурые.

Месторождения тощих глин многочисленны. Применение их разнообразно. Они употребляются для изготовления кирпичей (кирпичные глины), грубой посуды (гончарные, горшечные), черепицы (черепичные), спекшегося кирпича — клинкера и как минеральные краски (красящие глины — мумия, охра). Глины необходимы также для изготовления портландцемента.

Мономинеральные глины (каолинитовые, монтмориллоновые и др.) являются более ценными; они также имеют широкое распространение.

Каолинитовые глины могут быть остаточными (первичными, или элювиальными), когда они образуются на месте выветривания полевошпатовых пород, и осадочными (вторичными или переотложенными) при отложении в водных бассейнах. Остаточные каолинитовые глины жирны на ощупь, отличаются белым цветом и присутствием зерен неразрушенного кварца. Осадочные каолинитовые глины встречаются чаще. Цвет их белый или серый. Они пластичны, но иногда отличаются значительной крепостью и хрупкостью (сухарные глины).

Из технических разновидностей выделяют фарфоровые глины, состоящие почти целиком из каолинита, и огнеупорные глины с температурой плавления около 1700 °С, содержащие также некоторое количество гидратов окиси алюминия и слюды. Фарфоровые глины применяются для производства фарфора и фаянса, огнеупорные — для изготовления огнеупорных кирпичей, в бумажной, химической и других отраслях промышленности.

Монтмориллоновые глины, содержащие некоторое количество каолинита, бейделлита и других глинистых мине-

ралов, отличаются высокой дисперсностью. Среди них выделяют отбеливающие глины, обладающие поглотительными свойствами.

К отбеливающим глинам относятся сукновальные глины (флоридины, бентониты), обладающие омыляющими свойствами и адсорбирующие жиры и некоторые красящие вещества. Они широко используются для очистки продуктов нефтяной промышленности, различных масел, жиров, вина, применяются для отбелики тканей и других целей.

Аргиллиты — плотные дегидратизированные и сцементированные глинистые породы, не размокающие в воде. Цементом в них часто служит кремнезем (халцедон). Иногда они имеют ложную слоистость — сланцеватость, что выражается в раскалывании их на тонкие пластинки. Последний признак указывает уже на незначительные метаморфические изменения. Породы с четко выраженной сланцеватостью — глинистые сланцы или филлиты — должны быть отнесены к метаморфическим.

Помимо чисто глинистых пород в природе широко распространены смешанные песчано-глинистые породы. К ним относятся супеси и суглинки. Супеси содержат примерно до 20–30% глинистых частиц, суглинки — от 20–30 до 40–50%. Суглинки ледникового происхождения, содержащие валуны, называются валунными суглинками.

Обломочные породы, в основном мелководные морские осадки, нередко образуют так называемые флишевые толщи. Флиш — четкое, ритмичное переслаивание песчаников, аргиллитов, мергелей, реже других пород.

К обломочным относятся также породы, состоящие из пирокластического материала или смеси пирокластического и осадочного материала. К последним относятся *туффиты* или *туфогенные песчаники*.

Химические и биохимические осадки образуются путем выпадения из растворов в результате различных реакций. Эти реакции вызываются увеличением концентрации

и изменением температуры растворов, коагуляций коллоидов и участием организмов, поглощающих и концентрирующих некоторые соединения в своих телах и скелетах (CaCO_3 , SiO_2 , фосфаты).

В стадию диагенеза их этих осадков образуются химические и биохимические осадочные горные породы.

Если обломочные породы являются результатом механической дифференциации, то химические и биохимические породы — продукты химической осадочной дифференциации. Среди химических и биохимических осадочных пород рассмотрим следующие: а) латериты и бокситы, б) железистые породы, в) марганцевые породы, г) фосфориты, д) кремнистые породы, е) карбонатные породы, ж) соли.

Все перечисленные породы имеют важное практическое значение. Распространенность карбонатных и кремнистых пород, а также солей значительна; остальные породы образуют местные скопления.

Латериты представляют собой остаточные (элювиальные) образования при выветривании алюмосиликатных магматических пород. Они богаты глиноземом и состоят в основном из диаспора, гидрагиллита и гидроокислов железа, которые представлены как аморфными, так и кристаллическими разностями.

Цвет латеритов красный. Они могут быть мягкими или плотными (твердость от 2 до 6); обычно землистые, часто имеют бобовое строение. Образование латеритов (латеризация) происходит в странах с жарким климатом, при чередовании засушливых и дождливых сезонов.

Бокситы (аллиты) — осадочные или остаточные горные породы, являющиеся рудой на алюминий. Они состоят из гидратов окислов алюминия — диаспора, бёмита, гидрагиллита, с примесью гидратов окислов железа, железистых хлоритов, каолинита, SiO_2 и TiO_2 . По минеральному составу выделяют диаспоровый, бёмитовый (моногидратный) и гидрагиллитовый (тригидратный) бокситы.

Макроскопически бокситы представляют собой тонкодисперсную мягкую или плотную породу. Твердость их обычно 2–4; плотность около 2,5. Цвет белый, серый, желтый, красный, особенно характерны белые и красные цвета (в зависимости от содержания железа). Бокситы часто имеют хорошо выраженную оолитовую структуру; нередко они похожи на глинистые породы. Мало гигроскопичны; в отличие от каолина они тощие.

Осадочные бокситы могут образоваться как механический осадок в результате сноса и переотложения латеритных пород и как химический осадок путем отложения из коллоидных растворов.

Бокситы имеют большое практическое значение как важнейшая руда на алюминий. Содержание Al_2O_3 в них должно быть не меньше 45%, содержание окиси железа не имеет большого значения и допускается до 20–25%. Главной вредной примесью является кремнекислота; кремневый модуль Al_2O_3/SiO_2 в промышленных рудах должен быть не меньше 2,6.

При метаморфизме бокситовых пород образуются корундовые породы и наждаки.

Железистые осадочные породы образуются в результате латеритного выветривания массивов ультраосновных пород или путем выпадения из растворов. Источником железа во всех случаях являются магматические и метаморфические породы, содержащие в среднем 4,5% Fe.

По внешнему виду железистые породы и руды разнообразны. Цвет их обычно бурый различных оттенков, нередко они имеют оолитовую структуру (бобовые руды), часто охристые, ячеистые, иногда в натечных формах и конкрециях.

Осадочные руды содержат 30–40% железа, примесь марганца, десятые доли процента фосфора, ванадия и мышьяка.

При метаморфизме осадочные железные руды обезвоживаются и переходят в гематит и магнетит.

Марганцевые осадочные породы имеют меньшее распространение по сравнению с железистыми породами, но также чрезвычайно важны в промышленном отношении.

Марганцевые руды представлены либо черными пиролюзитовыми и другими окисными соединениями марганца, либо серо-розовым родохрозитом. Они нередко имеют оолитовое строение, часто мягкие, сажистые.

Фосфоритами называют различные осадочные породы (песчаники, глины, мергели), обогащенные кальциевыми солями фосфорной кислоты (12–40% P_2O_5).

По внешнему виду фосфориты очень разнообразны. Цвет их серый до черного. Встречаются сплошные пластовые фосфориты, похожие на известняк, песчаник, кремень.

Более 90% добываемых фосфоритов применяется как удобрение в сельском хозяйстве, остальная часть идет на получение фосфора и различных фосфорных солей.

Кремнистые породы химического и органогенного происхождения имеют довольно значительное распространение. К ним относятся радиоляриты, диатомиты, трепел, опоки и яшмы. Радиоляриты и диатомиты имеют органогенное происхождение.

Радиоляриты — слабо сегментированные кремнистые породы желтовато-серого или красного цвета, состоящие более чем на 50% из скелетов радиолярий. Радиолярии представляют собой морские одноклеточные микроскопические организмы с кремнистым (опаловым) скелетом.

Диатомиты — сцементированные или рыхлые (диатомовая земля) кремнистые породы, состоящие из остатков диатомовых водорослей или диатомей (рис. 8). Рыхлый диатомит нередко называют кизельгуром. В диатомитах также встречаются скелеты радиолярий и иглы губок, из минеральных примесей часто присутствуют глинистое вещество, зернышки кварца и глауконита. Диатомит — легкая, пористая, мягкая на ощупь и липнущая к языку порода. Цвет ее белый или светло-желтый. Плотность 1,9–2,2.



Рис. 8. Диатомит под микроскопом

Трепел — порода, похожая на диатомит, но состоящая не из органических остатков, а из мелких (0,01–0,001 мм) опаловых или кремниевых зернышек.

По внешнему виду трепел представляет собой рыхлую, пористую, мучнистую породу, но может быть плотным, компактным. Цвет различный: белый, желтый, бурый, до темно-серого.

Благодаря большой пористости трепелы, как и диатомиты, обладают адсорбирующими свойствами, поэтому применяются как фильтрующий материал. Употребляются также как материал для тепловой и звуковой изоляции, как мягкий полирующий материал и при производстве цемента и жидкого стекла.

Опоками называют опаловидные пористые породы, очень похожие на трепел. От последнего они отличаются твердостью. Происхождение опок точно не установлено, возможно, они представляют собой измененные диатомиты и трепелы или являются химическими морскими осадками.

Яшмы — плотные нечистые халцедоновые породы, значительную часть которых составляют примеси и красящие

вещества. Окраска их разнообразна. Употребляются как хороший поделочный материал.

К кремнистым осадочным породам часто относятся гейзериты и другие кремнистые туфы, образовавшиеся при действии гейзеров или горячих источников.

Карбонатные породы наиболее распространены среди осадочных пород химического и биохимического происхождения. Они представлены известняками, доломитами, мергелями.

Известняки — широко распространенные осадочные породы, состоящие из одного минерала — кальцита $\text{Ca}(\text{CO}_3)$. В чистом виде они содержат 56% CaO и 44% CO_2 .

По происхождению среди них различают два главных типа: а) известняки органогенного происхождения и б) известняки химического происхождения. Иногда выделяют известняки обломочного происхождения, состоящие из обломков карбонатных зерен.

В основном известняки имеют органогенное происхождение. Они образуются за счет известковых скелетов и остатков раковин животных и растений (зоогенные и фитогенные известняки). Раковины и скелеты организмов могут сохраниться полностью или претерпеть дробление, разрушение, перекристаллизацию. В том случае, когда известняк состоит из целых и битых раковин, он называется ракушечником.

К органогенным известковым породам также принадлежит мел — белая землистая порода, сложенная мелкими частицами порошковатого кальцита, раковин фораминифер и кокколитов (одноклеточных морских водорослей с известковым панцирем).

В зависимости от преобладания остатков тех или иных организмов различают известняки криноидные, фузулиновые, нуммулитовые, мшанковые, литотамниевые и др. Криноидные известняки состоят из частей известкового скелета морских лилий; фузулиновые — сложены зернышками корнено-

жек (фузулин), напоминающих по форме и размеру зерна ржи; нуммулитовые — представлены известковыми фораминиферами, имеющими раковину в виде диска, чечевицы или монеты.

Известняки химического происхождения могут быть тонко зернисты, нередко имеют оолитовое, концентрическое строение, встречаются различные натечные образования — сталактиты, сталагмиты, корки и пр. Химическое происхождение имеют также известковые туфы (или травертины), которые образуются благодаря осаждению из горячих и холодных водных источников.

Окраска известняков преимущественно светлая, белая, серая. Твердость их равна 3 (поскольку они состоят из кальцита), но иногда она понижается (мел) или увеличивается (кремнистые известняки).

В воде известняки нерастворимы, не хорошо растворяются в воде, насыщенной углекислотой, или в разбавленных кислотах (с шипением).

Примесями в известняках могут быть глинистый материал, доломит, глауконит, гидроокислы железа, соли.

Известняки широко применяются в качестве строительных материалов как бутовый камень, для облицовки, при изготовлении извести, в цементном производстве и т. д. В металлургии известняки применяются в качестве флюса или плавня. Размолотый известняк — удобрение для бедных известью почв.

Доломит — распространенная осадочная порода, состоящая из минерала доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. В доломитах часто содержится примесь кальцита и глинистого материала, иногда встречаются гипс, флюорит, целестин, опал. Между доломитами и известняками имеются промежуточные разновидности, которые обычно называют доломитизированными известняками.

По внешнему виду доломиты — желтовато-белые породы, иногда с буроватым оттенком. Цвет известняков по срав-

нению с доломитом более светлый, белый. Некоторые доломиты мелкопористые в результате выщелачивания остатков раковин, первоначально слагавших породу.

Твердость доломитов около 3,5–4; плотность 2,8–2,9. В HCl на холоде доломиты разлагаются с трудом, без шипения и хорошо растворяются в порошке при нагревании.

Доломиты находят применение как строительный камень, для изготовления вяжущих веществ, в качестве флюса и огнеупоров в металлургии.

При метаморфизме (перекристаллизации) известняки переходят в зернистые породы — мраморы, а доломиты — в доломитовые мраморы. Частично перекристаллизованные карбонатные породы называются мраморизованными известняками или доломитами.

Мергель представляет собой известково-глинистую породу с содержанием глинистого материала около 30–50%. В зависимости от содержания глины различают известковистую глину, мергель и глинистый известняк.

Цвет мергелей обычно пестрый, серый.

Соли представляют собой типичные химические осадки, выпадающие из истинных водных растворов. Выпадение происходит в замкнутых водных бассейнах, мелководных заливах и соляных лагунах, где благодаря интенсивному испарению образуются насыщенные растворы, что и ведет к последовательной кристаллизации солей.

Среднее содержание солей в морской воде около 3,5%. В состав морской воды входят следующие соединения (в г/л):

CaCO ₃	—	0,12	MgSO ₄	—	2,25
CaSO ₄	—	1,27	KCl	—	0,74
NaCl	—	27,21	MgCl ₂	—	3,35
NaBr	—	0,09	Бораты	—	0,01

На долю NaCl приходится 77,8% от всех солей, на долю MgCl₂ — около 10%; процентное содержание других солей гораздо меньше.

Обычно соляные осадки представлены гипсом $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидритом $\text{Ca}(\text{SO}_4)$, галитом NaCl , сильвинем KCl и карналитом $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Важными в практическом отношении химическими осадками являются также мираболит и бораты. Состав соляных пород определяется составом исходного раствора.

Каустобиолиты. В переводе с греческого языка на русский слово «каустобиолиты» означает горючие камни органического происхождения. К каустобиолитам относятся ископаемые угли, торф и горючие сланцы. Нефть и горючие газы генетически и геологически связаны с каустобиолитами — все вместе эти природные продукты обычно рассматриваются как горючие полезные ископаемые.

Ископаемые угли. В настоящее время твердо установлено их растительное происхождение. Микроскопические исследования показали, что угли содержат те же составные части, что и торф.

В углеобразовании участвуют две группы растений: водоросли из группы низших растений и разнообразные высшие растения. Из первых образуются сапропелевые угли, встречающиеся сравнительно редко, и более распространенные горючие сланцы, из вторых получаются гумусовые угли, составляющие основную массу ископаемых углей.

Бурый уголь отличается от торфа большей плотностью, значительно меньшей влажностью и почти полным отсутствием неразложившихся частей растений (за исключением смол, восков, спор и т. п.).

Химизм процесса обуглероживания сводится к увеличению содержания в буром угле углерода и уменьшению содержания кислорода (табл. 6).

Для образования каменного угля из бурого требуются большое давление и температура порядка 300°C . Поэтому каменный уголь образуется обычно при наличии мощной (в сотни метров и более) кровли пород. Каменный уголь отличается от бурого еще более плотным сложением, от-

Таблица 6

*Среднее содержание (в %) основных элементов
в твердых каустобиолитах*

	С	Н	О	N
Древесина	50	6,0	43	1,0
Торф	59	6,0	33	2,0
Бурый уголь	69	5,5	25	До 0,8
Каменный уголь	82	5,0	13	То же
Антрацит	95	2,5	2,5	Следы

сутствием рыхлых или землистых разностей, черным цветом и отсутствием макроскопически различимых растительных остатков.

Наиболее углефицированной разностью ископаемых углей является антрацит, обладающий значительной твердостью (2–2,5), сильным металловидным блеском и однородностью строения. По химическому составу он еще более богат углеродом, чем каменный уголь, и содержит незначительное количество кислорода (табл. 6).

Физические свойства. Наблюдается довольно четкая смена физических свойств углей от бурых к каменным и антрацитам.

Плотность зависит от характера минеральных примесей, т. е. количества и состава золы, но в общем увеличивается от торфа (0,7–0,8) к каменным углям (1,1–1,3) и достигает у антрацитов 1,5–1,6. При наличии большого количества минеральных примесей, например глины (плотность 2,5), пирита (плотность 5,0) и других, плотность углей повышается.

Твердость возрастает от бурых углей (1–1,5) к каменным и антрациту (2–2,5).

Цвет углей различен. Для бурых характерно преобладание коричневых тонов, для каменных — черных, для антрацитов — серовато-черых с металловидным желтоватым оттенком.

Блеск углей возрастает от бурых к антрацитам: вообще, чем сильнее обуглерожен уголь, тем сильнее его блеск. Среди каменных углей различают матовые и блестящие.

Для бурых углей наиболее типичен землистый и неровный излом, для каменных углей — крупно- и мелкозернистый, для антрацитов — зернистый и раковистый.

Петрографический состав. При изучении каменных углей под микроскопом видно, что они состоят из слабо просвечивающего или непросвечивающего органического вещества, так называемой основной массы, и растительных остатков, сохранивших свое первоначальное строение — форменных элементов. К форменным элементам относятся остатки растений, сохранившие клеточную структуру — фюзен, споры, пыльца, кутикула, смоляные тельца, мелкие линзочки или прослойки блестящего однородного вещества с раковистым изломом — витрен. Каменный уголь, бедный форменными элементами и сложенный почти одной основной массой, называется блестящим, или клареновым, углем.

При наличии большого количества форменных элементов (кроме витрена) уголь будет матовым, или дюреновым. Часто наблюдается чередование дюреновых и клареновых прослоев, в таком случае уголь будет полосчатым. Кроме органических веществ, в состав углей входят различные неорганические образования: конкреции, обломки пород и т. д., обычно повышающие зернистость углей.

Химические и технические свойства. Органическая масса углей состоит из углерода (60–90%), водорода (1–12%), кислорода (2–25%), азота (1–3%) и небольшого количества серы и фосфора. Последние два элемента являются вредными примесями. Кроме указанных элементов, в углях встречаются Ca, Mg, Al, Na, K и др. В некоторых углях встречаются уран, ванадий, германий, концентрация которых может достигать промышленной. Поэтому, кроме анализа на основные элементы (C, H, O, N, P, S), необходимо делать полные спектральные анализы для выявления редких и рассеянных элементов.

Для оценки качества углей химический анализ, несмотря на его важность, недостаточен; необходимо проводить и тех-

нический анализ, который состоит в определении теплоты сгорания, влаги, золы, летучих веществ и коксующести углей.

Теплота сгорания характеризует энергетическую ценность угля. Ее определяют лабораторным способом путем сжигания навески угля в калориметрической бомбе или вычисляют по данным химического анализа. Величина ее колеблется у бурых углей от 3500 до 6000 ккал/кг, каменных 6–8500 ккал/кг, у антрацитов — около 8000 ккал/кг.

Влагу определяют нагреванием навески угля в сушильном шкафу до 105 °С и сравнением потери в весе с весом навески; это так называемая общая влага.

Зола — смесь минеральных веществ, оставшихся после сжигания угля. Вес золы меньше веса минеральных примесей в угле, так как часть последних выгорает, например: пирит FeS_2 при сжигании дает SO_2 , уходящий в воздух; гипс $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ теряет кристаллизационную воду и т. д. Зольность определяют в процентах на абсолютно сухое вещество. Она колеблется в широких пределах от 2–3 до 40–50% и более. В промышленности по проценту зольности проводят границу между углями и углистыми сланцами; горную породу с зольностью ниже 40% называют углем, с зольностью выше 40% — углистым сланцем. Влага и зола — негорючие составные части углей — представляют в угле так называемый балласт. За вычетом балласта остается горючая масса.

Летучие вещества образуются при нагревании угля до высоких температур (сотни градусов). При этом органическая масса выделяет газообразные и жидкие вещества, количество которых определяется в процентах к горючей массе. В среднем для бурых углей выход летучих веществ составляет 45–55%, для каменных — от 10 до 50%, для антрацита — не более 8%.

Коксовый остаток получается после удаления летучих веществ. Он может быть в виде порошка, слабо слипшегося порошка, спекшегося сплавленного кусочка, спекшегося

вспученного кусочка и спекшегося сильно вспученного кусочка. Последние случаи свидетельствуют о коксуетности угля, что является его чрезвычайно ценным свойством.

Торф образуется в результате накопления и разложения растительного материала. Основными местами формирования его являются торфяные болота.

Сырой торф представляет собой полужидкую кашеобразную массу, содержащую до 85–90% воды. Сырой торф сушат, доводя содержание влаги до 25%, при этом происходит его усадка в 3–7 раз; такой торф называют воздушно-сухим. Теплотворная способность такого торфа колеблется обычно от 1500 до 4200 ккал/кг. В бедных золой торфах зольность не выше 5%, в среднезольных — до 10%, богатые золой торфы дают 10–50% золы. При зольности выше 25% торф считается плохим. Торф относится к местным топливным ресурсам.

Горючие сланцы — это сланцевые глинистые или мергелистые породы, загорающиеся в тонких пластинках и горящие коптящим пламенем с характерным запахом битумов (нефти или керосина). Они обладают теплотворной способностью от 2000 до 3500 ккал/кг и могут быть использованы в качестве топлива на месте разработки, обычно на тепловых электростанциях. Основная ценность горючих сланцев состоит в том, что при нагревании до нескольких сотен градусов они выделяют жидкие и газообразные летучие вещества (деготь и газы), из которых получают нефтепродукты, а также ценные органические соединения. Например, ихтиол, тиокреолин и др. Обычно выход летучих веществ в промышленно ценных горючих сланцах не ниже 10–12%.

Нефть представляет собой маслянистую жидкость желтовато-коричневого, темно-коричневого или черного цвета. Большинство нефтей легче воды, плотности их колеблются в пределах 0,75–1,00; только некоторые густые асфальтовые нефти тонут в воде. Основными элементами, образующими нефть, являются углерод и водород. Отношение С: Н обычно

колеблется в пределах 5,7–8,5. На долю других элементов, главным образом кислорода, азота и серы, приходится не более 1–2%. Водород и углерод в нефтях связаны в виде углеводородов, которые могут быть газообразными, жидкими и твердыми. За счет преобладания в составе нефти легких или тяжелых углеводородов меняются плотность, вязкость и цвет нефти. Нефти с плотностью до 0,900 называют легкими, а более 0,900 — тяжелыми.

Исходным материалом нефти является вещество растительного и животного происхождения, подвергающееся разложению в условиях отсутствия притока кислорода.

С нефтью генетически и пространственно тесно связаны асфальт и озокерит. Асфальт представляет собой аморфное вещество черно-бурого или черного цвета, с удельным весом около 1, состоящее главным образом из водорода и углерода с резко подчиненным количеством кислорода, азота и серы. Многие исследователи рассматривают асфальт как продукт окисления нефти.

Озокерит, или горный воск, также является продуктом изменения нефтей в поверхностной части земной коры. По внешнему виду он напоминает пчелиный воск, отличаясь обычно более темным цветом. По составу озокерит близок к нефти и содержит твердые, жидкие и газообразные углеводороды с преобладанием твердых. Плотность его 0,90–0,94. Горит ярким коптящим пламенем.

Озокериты и асфальты являются хорошими диэлектриками, нерастворимы в воде, при сухой перегонке дают газообразные и жидкие углеводороды, смазочные масла и другие продукты. Благодаря этим свойствам они широко применяются в промышленности.

Янтарь представляет собой затвердевшую смолу хвойных деревьев палеогенового возраста (25–30 млн лет). Преимущественно это смола ископаемой ели, которая хорошо сохраняется в условиях накопления прибрежных песчаных остатков.

Янтарь — типичное органическое соединение, состоящее из углерода (79%), кислорода (10,5%) и водорода (10,5%). Химический состав его можно выразить формулой $C_{10}H_{16}O$. Аморфен.

Цвет янтаря желтый, желтовато-бурый, коричневый; может быть прозрачным или матовым. Нередко содержит включения листьев и насекомых. Твердость 2–2,5; плотность 1,05–1,10. Легко плавится; при горении издает приятный запах. Характерной особенностью является его электризация при трении о сукно.

В природе янтарь встречается в виде неправильных скаланных обломков среди песчаных или песчано-глинистых пород.

Янтарь употребляется в качестве разнообразных поделок в ювелирном деле (брошки, бусы и др.), а также идет на изготовление янтарной кислоты, янтарного лака, некоторых медицинских препаратов и реактивов. В электроприборах употребляется как изолятор.

6.4. Метаморфические горные породы

Процесс и виды метаморфизма. Вследствие движения земной коры осадочные магматические горные породы могут подвергнуться воздействию высокой температуры, большого давления и различных газов и водных растворов. Совокупность процессов, приводящих к изменению горных пород, называется метаморфизмом.

Метаморфизм горных пород зависит от температуры, давления, состава пород и состава газовых и водных растворов, если они участвуют в метаморфизме.

Механизм метаморфических процессов заключается в обезвоживании, перекристаллизации и действии разнообразных метасоматических явлений.

Количество H_2O и CO_2 в процессе метаморфизма пород может существенно меняться. Если при этом содержание других компонентов породы не изменяется, то метаморфизм называется изохимическим, т. е. происходит обезвоживание и простая перекристаллизация пород. Если содержание химических элементов изменяется, тогда имеют место метасоматические явления с переносом одних и выносом других элементов. Последнее особенно отчетливо проявляется при контактово-метасоматическом образовании скарнов, а также при ультраметаморфизме, в частности при гранитизации пород.

В зависимости от преобладания того или иного фактора различают несколько видов метаморфизма.

Термальный метаморфизм связан с изменением горных пород под влиянием температуры (обжиг, закалка, частичное изменение структуры — перекристаллизация).

Динамометаморфизм, или дислокационный метаморфизм, возникает при погружении горных пород на значительные глубины и при процессах складкообразования. В первом случае он связан с большим гидростатическим давлением вышележащих пород, во втором — с направленным давлением (стрессом). Благодаря динамометаморфизму происходит изменение структуры и частично минерального состава.

Контактовый метаморфизм связан с воздействием внедряющихся магматических масс на вмещающие породы. Если газовые и водные растворы действуют не только в зоне контакта, но и за ее пределами, говорят о пневмалитовом или гидротермальном метаморфизме.

В этом случае метаморфические явления заключаются в метасоматической переработке горных пород с изменением их химического и минерального состава. Если растворы действуют вдоль трещин или жил, которые являются наиболее ослабленными и удобными для проникновения направлений, то метаморфизм называют околотрещинным, или околोजильным.

Представителями глубокометаморфизированных пород являются гнейсы. Среди них нередко можно видеть полосчатые гнейсы, строение которых обусловлено послойным внедрением гранитного или пегматитового материала. Это явление называется инъекцией, а процесс, связанный с этим явлением, — инъекционным метаморфизмом. В сущности он является одним из выражений регионального метаморфизма. Полагают, что в результате большого количества инъекций образуются сложные породы — мигматиты (их образование называется мигматизацией).

Крайняя степень метаморфизма заключается в частичном или полном расплавлении горных пород с образованием вторичной магмы. Эти процессы носят название палигенеза, или анатексиса.

Среди процессов глубинной метаморфической переработки большое значение имеют поднимающиеся газовые или жидкие растворы, приносящие щелочи и кремнезем и вызывающие метасоматоз и перекристаллизацию. Совокупность всех этих процессов ведет в конце концов к образованию пород типа гранита и называется гранитизацией.

Существует еще один вид метаморфизма — регрессивный (ретроградный) метаморфизм, или диафторез. Он возникает в том случае, когда глубоко метаморфизированные породы вследствие их поднятия к поверхности подвергаются воздействию более низкотемпературных процессов (например, карбонатизация и процесс образования гидроксилсодержащих минералов). Регрессивный метаморфизм происходит при более низких температурах и давлении, чем обычный прогрессивный метаморфизм.

Состав, текстуры и структуры метаморфических пород. Исходным материалом для образования метаморфических пород являются осадочные и магматические породы.

В процессе метаморфизма порода может сильно изменить свой состав, но первоначально осадочные породы со-

храняют пластовую форму, а магматические — форму интрузии или покровов. Этим иногда пользуются для распознавания происхождения метаморфических пород. Конечно, форма осадочных или магматических пород часто нарушается в результате сдавливания, разрывов и прочих нарушений, которые сопровождаются явлением метаморфизма. Если удастся установить происхождение метаморфической породы за счет осадочной, то ей дается название с приставкой «пара»-, если за счет магматической — «орто»- (например, парагнейсы, ортогнейсы).

Химический состав метаморфических пород разнообразен и зависит в первую очередь от состава исходных пород. Однако состав метаморфизированной породы может существенно измениться по сравнению с исходной под влиянием привносимых растворов веществ и метасоматических процессов.

Минеральный состав метаморфических пород также разнообразен, они могут состоять из одного минерала, например, кварца (кварцит), кальцита (мрамор), или из многих сложных силикатов. Главные породообразующие минералы представлены кварцем, полевыми шпатами, слюдами, пироксенами и амфиболами. Наряду с ними присутствуют типично метаморфические минералы: гранаты, андалузит, дистен, силлиманит, кордиерит, скаполит и некоторые другие. Характерны, особенно для слабо метаморфизированных пород тальк, хлориты, актинолит, эпидот, поизит, карбонаты.

Среди минералов особенно распространены листовые, чешуйчатые и пластинчатые, что связано с приспособлением их к условиям кристаллизации при сильном давлении. Это выражается прежде всего в развитии сланцеватости метаморфических пород. Сланцевая структура характеризуется тем, что породы распадаются на тонкие плитки или пластинки. Они являются следствием расположения минералов плоскими поверхностями друг к другу.

Из структур метаморфических пород различают: полосчатую — проявляющуюся в чередовании различных по составу полос, образующихся при наследовании текстур осадочных пород или в результате инъекции; пятнистую — при наличии в породе участков (пятен), отличающихся по составу, цвету, устойчивости к выветриванию; массивную — при отсутствии ориентировки породообразующих минералов; плейчатую — когда под влиянием стресса порода собрана в мелкие складки; очковую — представленную более или менее округлыми или овальными агрегатами среди сланцеватой массы породы; катакластическую — отличающуюся раздроблением и деформацией минералов.

Структуры метаморфических пород возникают в процессе перекристаллизации в твердом состоянии, или кристаллобластеза. Такие структуры называются кристаллобластовыми.

В процессе регионального метаморфизма породы приобретают полосчатость, выражающуюся в чередовании прослоев или полос пород, отличающихся содержанием главных породообразующих минералов, и кристаллизационную сланцеватость, обусловленную закономерной параллельной ориентировкой слюд — биотита и мусковита. Ориентировка последних одновременно плоскопараллельная и линейно-параллельная, так что на плоскостях сланцеватости отчетливо можно видеть линейность. При наличии в гнейсах порфиробластов полевого шпата последние также бывают ориентированы параллельно простиранию сланцеватости.

Описание метаморфических пород. Роговики — породы, представляющие собой измененные в контакте с интрузией глинистые сланцы, перешедшие в плотные мелкозернистые породы роговиковой структуры. Перекристаллизация пород происходит в твердом состоянии. Среди роговиков можно отметить биотитовые, андалузитовые, андалузитплакоиглаз — кордиеритовые и другие разновидности.

Продукты динамометаморфизма, или дислокационного метаморфизма в «чистом виде», вызывают появление ка-

таклазитов и при полном перетирании пород милонитов. Кактаклазиты представляют собой раздробленные вследствие стресса породы. Дроблению и деформациям подвержены не только участки породы, но и слагающие ее минералы. При разрывных нарушениях горные породы, помимо раздробления, перетираются при перемещении вдоль нарушений и при этом уплотняются. Благодаря этому образуются тонкоперетертые плотные породы — милониты. В отличие от кактаклазитов для милонитов характерна большая степень дробления материала. Зоны меланжа, то есть раздробленных смешанных пород, очень характерны для контактов ультрабазитов. Раздробленные породы нередко залечиваются новообразованными минералами, происходят окварцевание пород и другие изменения.

Продуктами простого контактного метаморфизма являются отмеченные выше роговики, называемые силикатными. В результате контактово-метасоматических процессов образуются скарны. Скарны и породы гидротермального и пневматолитового метаморфизма (грейзены) были охарактеризованы выше, при описании процессов минералообразования. Примером более низкотемпературных околожильных изменений, чем процесс грейзенизации, является образование березитов и лиственинов. Березиты — кварцесерицитовые породы, возникшие за счет гидротермально-метасоматического околожильного изменения гранит-порфиров. Образование серицита и кварца за счет разложения полевых шпатов происходит одновременно с пиритизацией пород. С березитами связаны золотоносные кварцевые жилы. Лиственины — продукты гидротермального изменения основных пород и серпентинитов, происхождение их часто обязано контактовому взаимодействию серпентинитов с мраморами. Лиственины представляют собой зернистые породы светло- и ярко-зеленого цвета, состоящие из кварца, карбоната, ярко-зеленого фуксита (хромосодержащая разновидность мусковита) и хлорита.

Серпентиниты, или змеевики, также являющиеся продуктами гидротермального метаморфизма пород, были рассмотрены при описании ультраосновных пород.

Однако большинство метаморфических пород образовалось в результате совместного воздействия на породы высокой температуры и прогрессирующего (усиливающегося) давления. Так, по мере усиления метаморфизма возникают породы различных метаморфических фракций. Ниже приводится описание наиболее распространенных пород, образовавшихся в результате регионального метаморфизма (от менее метаморфизированных к более метаморфизированным).

Глинистые сланцы представляют начальную стадию метаморфизма глинистых пород. В них хорошо выражена сланцеватость, они легко раскалываются на плитки. Цвет глинистых сланцев серо-зеленый, серый, бурый до черного, в воде не размокают.

Глинистые сланцы частично состоят из глинистых минералов, частично из новообразований кварца, серицита, биотита, хлорита и др. Часто присутствует углистое вещество.

Филлиты — несколько сильнее метаморфизированные глинистые породы. Они полнокристаллические, тонкосланцевые. Цвет их очень разнообразен: зеленоватый, серый, черный; филлиты состоят из серицита, хлорита, биотита, кварца и полевого шпата, причем наибольшее распространение имеют серицит и кварц. Плоскости сланцеватости благодаря развитию тонких чешуек серицита имеют шелковистый блеск. Иногда филлиты содержат вкрапленность пирита, граната, андалузита (хиастолита). По сравнению с глинистыми сланцами филлиты более плотные породы.

Разновидности филлитов и глинистых сланцев, хорошо раскалывающиеся на тонкие и ровные плитки, называются **кровельными сланцами**. Они плотны, вязки, водонепроницаемы. Благодаря этим свойствам кровельные сланцы служат хорошим строительным материалом для покрытия зданий.

К породам метаморфической фации зеленых сланцев относятся широко распространенные тальковые, хлоритовые, серицитовые, актинолитовые и другие сланцы. В зависимости от преобладания тех или иных минералов выделяют хлорит-актинолитовые, тальк-хлоритовые, хлорит-эпидотовые, кварц-альбит-мусковит-хлоритовые и прочие разновидности. Они образуются за счет пелитовых пород, песчаников, в том числе и туфогенных, и вулканических пород.

Хлоритовые сланцы представляют собой сланцеватые или чешуйчатые породы, состоящие преимущественно из хлорита, а также актинолита, талька, слюды, эпидота, кварца и других минералов. Цвет их зеленый, на ощупь жирные, твердость небольшая. Хлоритовые сланцы часто содержат магнетит в виде хорошо образованных кристаллов (октаэдров).

Тальковые сланцы состоят в основном из мелких гибких листочков талька. Цвет их белый, серый, зеленоватый; царапаются ногтем. В зависимости от состава выделяют несколько разновидностей. Почти чистые тальковые сланцы называются тальковым камнем, последний широко применяется как хороший огнеупорный и кислотоупорный материал.

Тальковые и хлоритовые сланцы произошли в результате метаморфизма основных магматических пород и порфириров. Аналогичные породы образуются также при гидротермальной переработке этих пород и серпентитов. Среди отмеченных пород часто встречаются карбонат кальция, сланцы в этом случае называются известково-хлоритовыми, тальково-карбонатными и т. п.

Кристаллические сланцы — более глубоко метаморфизированные сланцевые породы. Все кристаллические сланцы — зернистые породы, глинистые минералы, серицит, хлорит и многие другие минералы в них перекристаллизованы, так как в условиях более значительных давлений и высоких температур все эти минералы оказались неустойчивыми.

Кристаллические сланцы характеризуются сланцеватостью, нередко пльчатостью. Некоторые минералы в них (слюды, дистен) ориентированы в одном направлении, перпендикулярно действию стресса.

Породообразующими минералами кристаллических сланцев являются слюды (мусковит, биотит), кварц, гранат (альмандин), дистен, графит и др.

Наиболее распространены *слюдяные кристаллические сланцы*. Они состоят из слюды и кварца. Если присутствует мусковит, они носят название мусковитных сланцев, если слюда представлена биотитом — биотитовых. При одновременном присутствии биотита и мусковита сланцы называются двуслюдяными.

Кроме слюд в кристаллических сланцах часто присутствуют изомерические зерна граната красного или красновато-фиолетового цвета (альмандин). В этом случае сланцы называют слюдяно-гранатовыми или гранато-слюдяными. Иногда породу переполняет дистен, который в виде голубых шестоватых кристаллов хорошо виден на общем сероватом фоне породы. Это дистеновые, слюдяно-дистеновые и прочие разновидности дистеновых кристаллических сланцев. Чисто дистеновые сланцы могут служить ценным керамическим сырьем для огнеупорных или кислотоупорных изделий.

Среди кристаллических сланцев, иногда переслаиваясь с ними, залегают амфиболиты, мраморы, кварциты, характерные примерно для тех же метаморфических фаций.

Амфиболиты — плотные или сланцеватные породы, состоящие в основном из роговой обманки и полевого шпата (плагиоклаза), кроме того, в них могут присутствовать кварц, эпидот, гранат и другие минералы. Цвет амфиболитов серо-зеленый, зеленый до темно-зеленого, почти черного.

По происхождению различают ортоамфиболиты и параамфиболиты. Первые образуются за счет основных и средних пород. Параамфиболиты могут образоваться при мета-

морфизме осадочных пород, в частности магнезиальных мергелей.

Кварциты представляют собой массивные плотные зернистые породы, состоящие главным образом из кварца. Они очень прочны и отличаются большой твердостью и сопротивляемостью выветриванию. Цвет кварцитов преимущественно серый. Образование их связано с метаморфизмом кварцевых песчаников.

Кварциты в основном применяются как сырье для производства огнеупорного кирпича — динаса. В этом случае они должны быть чистыми и содержать 96–99% SiO_2 . Большое значение кварциты имеют как прочный облицовочный материал.

Очень важны в промышленном отношении **железистые кварциты**, представляющие собой кварцитовые породы, в изобилии содержащие мелкую вкрапленность гематита и магнетита. Иногда они содержат целые прослои гематита.

Железистые кварцы являются первоклассной железной рудой.

Среди кварцевых пород выделяются так называемые вторичные кварциты, возникающие в результате гидротермальной переработки кислых и средних магматических пород.

Мрамор представляет собой зернистую метаморфическую породу, состоящую из одного минерала — кальцита. По крупности зерна выделяют мелко-, средне- и крупнозернистые мраморы. Они образуются при перекристаллизации известняков. Цвет белый, встречаются также голубые, розовые, полосчатые, пятнистые и прочие мраморы; твердость их небольшая. С разбавленной HCl мраморы бурно реагируют даже на холоде.

При перекристаллизации доломитов образуются доломитовые мраморы, цвет их обычно желтоватый. С HCl они реагируют только в порошке. Мрамор, содержащий небольшое количество граната, пироксена, шпинели, а иногда и других минералов, называется кальцифиром.

Как уже было отмечено выше, в контактах мраморов с гранитоидами нередко образуются ценные в промышленном отношении контактово-метасоматические породы — скарны. Мрамор является прекрасным облицовочным и электроизоляционным материалом. Белые, тонкозернистые однородные мраморы — лучший материал для скульптурных работ.

Гнейсы — глубоко метаморфизированные породы, характеризующиеся более или менее отчетливым сланцеватым строением. Состоят они из кварца, полевого шпата и цветных минералов. Наиболее распространены биотитовые и роговообманковые гнейсы. В гнейсах часто присутствуют мусковит, пироксен, гранат, ставролит, силлиманит, кордиерит, дистен, графит и др. материалы. По наличию того или иного минерала выделяют гранатовые, силлиманитовые, ставролитовые, кордиеритовые, графитовые, гранатставролитовые, гранат-кордиеритовые и прочие гнейсы.

Для гнейсов типична полосчатая структура, вызванная чередованием полос светлых (полевые шпаты, кварц) и темных минералов (биотит). В этом их главное внешнее отличие от гранитов, на которые они очень похожи. В некоторых гнейсах присутствуют крупные кристаллы полевого шпата среди более мелкозернистой массы (очковые гнейсы).

Между гнейсами и гранитами существуют взаимные переходы, связанные с процессами гранитизации. Промежуточные породы, в которых в той или иной степени выражена полосчатая структура, называются гранито-гнейсами и гнейсо-гранитами. Гнейсы, как условно полагают, связанные с инъекцией магматического, обычно гранитного материала, называются инъекционными. Они отличаются грубой полосчатостью, иногда пятнистостью, иногда пятнисты и зональны. Близкими к ним породами являются мигматиты.

Гнейсы применяются как строительный материал (щебень, бутовый камень), но уступают по прочности гранитам, так как более легко выветриваются.

Гранулиты — глубоко метаморфизированные мелкозернистые светлые породы кварц-полевошпатного состава, часто с гранатом. Гранулиты образуются главным образом за счет аркозовых и других песчаников.

Эклогиты типичны для глубоких зон метаморфизма. Состоят из зеленого пироксена (омфацита) и граната. Эклогиты образуются в безводных условиях на большой глубине и при высоком давлении за счет пород типа габбро. Встречаются редко.

Глава 7. Полимерные материалы

7.1. Классификация, структура, свойства полимеров

Полимерами называют вещества, макромолекулы которых состоят из многочисленных элементарных звеньев (мономеров) одинаковой структуры. Молекулярная масса их составляет от 5000 до 1000000. При таких больших размерах макромолекул свойства веществ определяются не только химическим составом этих молекул, но и их взаимным расположением.

Макромолекулы полимера представляют собой цепочки, состоящие из отдельных звеньев. Длина цепи в несколько тысяч раз больше их поперечного сечения, поэтому макромолекулам полимера свойственна гибкость (которая ограничена размером сегментов — жестких участков, состоящих из нескольких звеньев). Гибкость макромолекул является одной из отличительных особенностей полимеров.

Атомы, входящие в основную цепь, связаны прочной химической (ковалентной) связью. Энергия химических связей составляет 330–360 кДж/моль, силы межмолекулярного взаимодействия, имеющие обычно физическую природу, значительно меньше (5–40 кДж/моль). Наиболее сильные межмолекулярные взаимодействия осуществляются посредством водородных связей (до 50 кДж/моль). Сцепление молекул материала за счет сил притяжения называется когезией. Макромолекулы могут быть построены из одинаковых по химическому строению мономеров (полимеры) или разнородных элементов (сополимеры).

Большое значение имеет стереорегулярность полимера, когда все звенья и заместители расположены в пространстве в определенном порядке. Это придает материалу повышенные физико-механические свойства (по сравнению с нерегулярными полимерами).

Полимеры встречаются в природе — натуральный каучук, целлюлоза, слюда, асбест, природный графит. Однако ведущей группой являются синтетические полимеры.

Классификация полимеров. По составу все полимеры подразделяются на органические, элементоорганические, неорганические.

Органические полимеры составляют наиболее обширную группу соединений. Если основная молекулярная цепь 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, атомы кислорода способствуют повышению гибкости цепи, атомы фосфора и хлора повышают огнестойкость, атомы серы придают газонепроницаемость, атомы фтора, даже в виде радикалов, сообщают полимеру высокую химическую стойкость. Органическими полимерами являются смолы и каучуки.

Элементоорганические соединения содержат в составе основной цепи неорганические атомы (Si, Ti, Al), сочетающиеся с органическими радикалами (CH_3 , C_6H_5 , CH_2). Эти радикалы придают материалу прочность и эластичность, а неорганические атомы сообщают повышенную теплостойкость. В природе таких соединений не встречается. Представителями их являются кремнийорганические соединения.

К неорганическим полимерам относятся силикатные стекла, керамика, слюда, асбест. В составе этих соединений углеродного скелета нет. Основу неорганических материалов составляют оксиды кремния, алюминия, магния, кальция и др.

В силикатах существуют два типа связей: атомы в цепи соединены ковалентными связями (Si-O), а цепи между собой — ионными связями. Неорганические полимеры отличаются более высокой плотностью, высокой длительной теплостойкостью. Однако стекла и керамика хрупкие, плохо переносят динамические нагрузки. К неорганическим полимерам относится также графит, представляющий собой карбоцепный полимер.

В технических материалах используют отдельные виды полимеров и сочетание различных групп полимеров, такие материалы называют композиционными (например, стеклопластики).

Своеобразие свойств полимеров обусловлено структурой их макромолекул. По форме макромолекул полимеры делятся на линейные (цеповидные), разветвленные, плоские ленточные (лестничные), пространственные, или сетчатые.

Линейные макромолекулы полимера представляют собой длинные зигзагообразные или закрученные в спираль цепочки (рис. 1, *а*). Линейные 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. 1, *б*), являясь также линейными, отличаются наличием боковых ответвлений, что препятствует их плотной упаковке (полиизобутилен).

Макромолекула лестничного полимера (рис. 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).

Пространственные, или сетчатые, полимеры образуются при соединении («сшивке») макромолекул между собой в поперечном направлении прочными химическими связя-

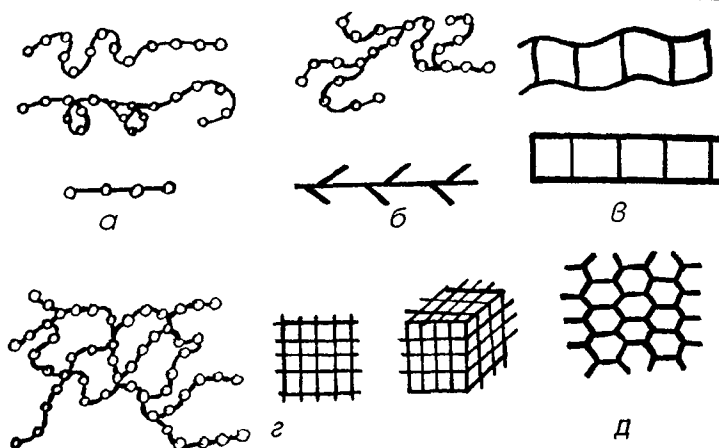


Рис. 1. Формы макромолекул полимеров: а — линейная; б — разветвленная; в — лестничная; г — пространственная, сетчатая; д — паркетная

ми непосредственно или через химические элементы или радикалы. В результате образуется сетчатая структура с различной густотой сетки (рис. 1, г). Редкосетчатые (сетчатые) полимеры теряют способность растворяться и плавиться, они обладают упругостью (мягкие резины). Густосетчатые (пространственные полимеры) отличаются твердостью, повышенной теплостойкостью, нерастворимостью. Пространственные полимеры лежат в основе конструкционных неметаллических материалов. К сетчатым полимерам относятся также пластинчатые (паркетные) полимеры (рис. 1, д, графит).

По фазовому состоянию полимеры подразделяют на *аморфные* и *кристаллические*. Макромолекулы в полимерах расположены не хаотично, а имеют упорядоченное взаимное расположение. Структуры, возникающие в результате различной укладки молекул, называют *надмолекулярными*. Упорядоченность в структурообразовании определяется гибкостью линейных и разветвленных макромолекул, спо-

способностью их менять форму, перемещаться по частям; большое влияние оказывают жесткость цепи и силы межмолекулярного притяжения.

Аморфные полимеры однофазны и построены из цепных молекул, собранных в пачки. Пачка состоит из многих рядов макромолекул, расположенных последовательно друг за другом. Пачки способны перемещаться относительно соседних элементов, так как они являются структурными элементами.

Некоторые *аморфные* полимеры могут быть также построены из свернутых в клубки цепей, так называемых *глобул*. Глобулярная структура полимеров дает невысокие механические свойства (хрупкое разрушение по границам глобул). При повышенных температурах глобула разворачивается в линейные образования, способствующие повышению механических свойств полимеров. Структуры в этих полимерах флуктуационны, термодинамически нестабильны и характеризуются относительно небольшим временем жизни.

Кристаллические полимеры образуются в том случае, если их макромолекулы достаточно гибкие и имеют регулярную структуру. Тогда при соответствующих условиях возможны фазовый переход внутри пачки и образование пространственных решеток кристаллов.

Гибкие пачки складываются в ленты путем многократного поворота пачек на 180° . Затем ленты, соединяясь друг с другом своими плоскими сторонами, образуют пластины (рис. 2, а). Эти пластины наслаиваются, в результате чего получают правильные кристаллы.

В том случае, когда образование из более мелких структурных элементов правильных объемных кристаллов затруднено, возникают сферолиты (рис. 2, б). Сферолиты состоят из лучей, образованных чередованием кристаллических и аморфных участков. В процессе ориентации гибкоцепных полимеров получают фибриллярные структуры, состоящие из микрофибрилл (рис. 2, в). Между кристаллитами находятся аморфные участки.

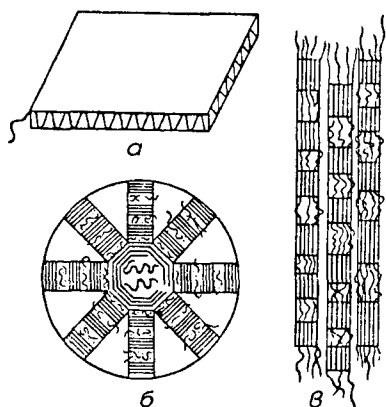


Рис. 2. Надмолекулярные структуры полимеров:
а — схема пластинчатого единичного кристалла;
б — схема сферолита;
в — схема фибриллы, состоящей из трех микрофибрилл

Кристаллические структуры являются дискретными, организованными, термодинамически стабильными. Кристаллизация происходит в определенном интервале температур. В обычных условиях полной кристаллизации не происходит, и структура получается двухфазной. Кристалличность сообщает полимеру большую жесткость и твердость, а также теплостойкость. При длительном хранении, эксплуатации и переработке надмолекулярные структуры могут претерпевать изменения.

По полярности полимеры подразделяют на *полярные* и *неполярные*. Полярность определяется наличием в их составе диполей — разобщенных центров распределения положительных и отрицательных зарядов. Первым условием полярности является присутствие в полимере полярных связей (группировок $-\text{Cl}$, $-\text{F}$, $-\text{OH}$), вторым — несимметрия в их структуре. По полярности связи $\text{C}-\text{H} < \text{C}-\text{N} < \text{C}-\text{O} < \text{C}-\text{F} < \text{C}-\text{Cl}$. В неполярных полимерах дипольные моменты связей атомов взаимно компенсируются.

Неполярные полимеры (на основе углеводов) являются высококачественными высокочастотными диэлектриками, они обладают хорошей морозостойкостью. Полярность

сообщает полимерам жесткость, теплостойкость, но морозостойкость у полярных материалов низкая.

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

Термопластичные полимеры при нагреве размягчаются, даже плавятся, при охлаждении затвердевают, этот процесс обратим. Структура макромолекул таких полимеров линейная или разветвленная.

Термореактивные полимеры на первой стадии образования имеют линейную структуру и при нагреве размягчаются, затем вследствие протекания химических реакций затвердевают (образуется пространственная структура) и в дальнейшем остаются твердыми. Отвержденное состояние полимера называется термостабильным.

Свойства полимерных материалов. Особенности строения полимеров оказывают большое влияние на их физико-механические и химические свойства. Вследствие высокой молекулярной массы они неспособны переходить в газообразное состояние, при нагреве образовывать низковязкие жидкости, а термостабильные даже не размягчаются. С повышением молекулярной массы уменьшается растворимость.

Полидисперсность, присущая полимерам, приводит к значительному разбросу показателей при определении физико-механических свойств полимерных материалов. Механические свойства полимеров (упругие, прочностные) зависят от их структуры, физического состояния, температуры и т. д. Полимеры могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

Стеклообразное состояние — твердое, аморфное (атомы, входящие в состав молекулярной цепи, совершают колебательное движение около положения равновесия; движения звеньев и перемещения макромолекул не происходит).

Высокоэластическое состояние присуще не только высокополимерам, характеризуется способностью материала

к большим обратимым изменениям формы при небольших нагрузках (колеблются звенья, и макромолекула приобретает способность изгибаться).

Вязкотекучее состояние напоминает жидкое состояние, но отличается от него очень большой вязкостью (подвижна вся молекула). С изменением температуры линейный или разветвленный полимер может переходить из одного физического состояния в другое.

Полимеры с пространственной структурой находятся только в стеклообразном состоянии. Редкосетчатая структура позволяет получать полимеры в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. Различные физические состояния полимера обнаруживаются при изменении его деформации с температурой. Графическая зависимость деформации, развивающейся за определенное время при заданном напряжении, от температуры называется термомеханической кривой (рис. 3). На кривых имеются три участка, соответствующие трем физическим состояниям. Средние температуры переходных областей называются

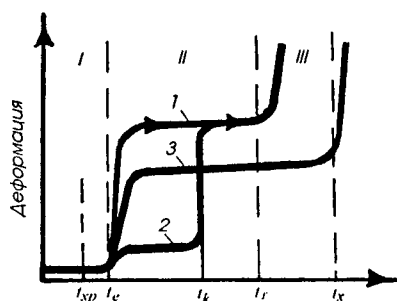


Рис. 3. Термомеханические кривые некристаллического линейного (1), кристаллического (2) и редкосетчатого (3) полимеров (t_e , t_k , t_r , t_x — температуры стеклования, кристаллизации, начала вязкого течения и начала химического разложения соответственно). I–III — участки стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего состояния

температурами перехода. Для линейного некристаллизующегося полимера (кривая I) область I — область упругих деформаций ($\epsilon = 2 \div 5\%$), связанная с изменением расстояния между частицами вещества. При температуре ниже $t_{\text{хр}}$ 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_g , кроме упругой и высокоэластической деформации, возникает и пластическая.

Кристаллические полимеры ниже температуры плавления — кристаллизации t_k — являются твердыми, но имеют различную жесткость (рис. 3, 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 I, соответствующего высокоэластической деформации, как у некристаллического полимера.

Редкосетчатые полимеры (типа резин) имеют термомеханическую кривую типа III. 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_g) 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 действии больших напряжений в стеклообразных полимерах развиваются значительные деформации, которые по своей природе близки к высокоэластическим. Эти деформации названы вынужденно-эластическими, а само явление — вынужденной эластичностью. Вынужденно-эластические деформации проявляются в интервале температур $t_{хр}$ и t_c , при нагреве выше t_c они обратимы (рис. 4, а). Максимум на кривой соответствует условию $d\sigma/d\varepsilon = 0$ и называется пределом вынужденной эластичности. У полимеров с плотной сетчатой структурой под действием нагрузки возникает упругая и высокоэластическая деформация, пластическая деформация обычно отсутствует (фенолоформальдегидная смола в стадии резит). 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 деформации полимерной молекулы, но максимальная деформация при растяжении обычно не превышает 5–15%.

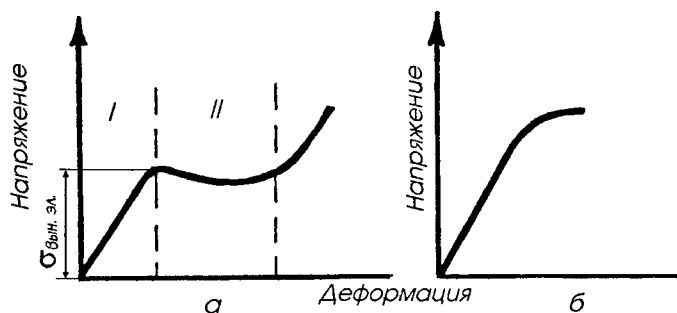


Рис. 4. Диаграмма растяжения: а — стеклообразного полимера ($\sigma_{\text{вын. эл.}}$ — предел вынужденной эластичности); б — полимера с плотной сетчатой структурой; I — область упругих деформаций; II — область высокоэластической деформации

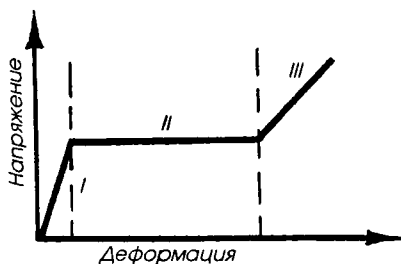


Рис. 5. Зависимость напряжения от деформации для кристаллического линейного полимера

Для кристаллических полимеров зависимость напряжения от деформации выражается линией с четкими переходами (рис. 5). На первой стадии (участок I) удлинение пропорционально действующей силе. Затем внезапно на образце возникает «шейка», после чего удлинение возрастает при постоянном значении силы до значительной величины. На этой стадии шейка (участок II) удлиняется за счет более толстой части образца. После того как 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. 6.

При $t < t_g$ кривые напряжения-деформации для кристаллического полимера подобны кривым для стеклообразного полимера.

Ориентационное упрочнение. Полимеры как в кристаллическом, так и в стеклообразном состоянии могут быть ориентированы. Процесс осуществляется при медленном растяжении полимеров, находящихся в высокоэластическом

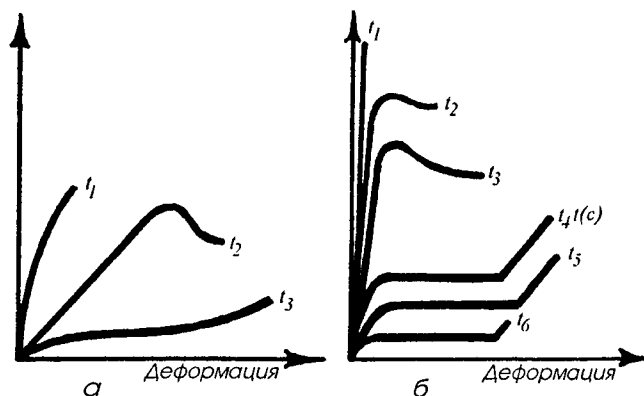


Рис. 6. Влияние температуры на характер кривых напряженно-деформация: *а* — аморфного термопласта ($t_1 < t_2 < t_3$);
б — кристаллического полимера ($t_1 < t_2$)

или вязкотекучем состоянии. Макромолекулы и элементы надмолекулярных структур ориентируются в силовом поле, приобретают упорядоченную структуру по сравнению с неориентированными. После того как достигнута желаемая степень ориентации, температура снижается, и полученная структура фиксируется.

В процессе ориентации возрастает межмолекулярное взаимодействие, что приводит к повышению t_c , снижению t_k и особенно к повышению прочности. Свойства материала получают анизотропными. Различают одноосную ориентацию, применяемую для получения волокон, пленок, труб, и многоосную, проводимую одновременно в нескольких направлениях (например, в процессе получения пленок).

Прочность при разрыве в направлении ориентации увеличивается в 2–5 раз, в перпендикулярном направлении прочность 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 они 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 конформация), так и перемещение макромолекул, пачек и других надмолекулярных структур. Все это требует определенного времени, и установление равновесия (релаксация) достигается не сразу (от 10 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, и она поддерживается постоянной, то от перестройки структуры наблюдается постепенное падение напряжения в материале, происходит релаксация напряжения.

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. Причинами старения являются свет, теплота, кислород, озон и другие немеханические факторы. Старение ускоряется при многократных деформациях, менее существенно на старение влияет влага. Различают старение тепловое, световое, озонное и атмосферное.

Испытание на старение проводится как в естественных условиях, так и искусственными ускоренными методами. Атмосферное старение проводится в различных климати-

ческих условиях в течение нескольких лет. Тепловое старение происходит при температуре на 50 °С ниже температуры плавления (разложения) полимера. Положительность испытания определяется временем, необходимым для снижения основных показателей на 50% от исходных.

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 преобладает деструкция, то полимер размягчается, выделяются летучие вещества (например, натуральный каучук). 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 синтетический каучуки, вискоза, хлопчатобумажные волокна.

Для замедления процессов старения в полимерные материалы добавляются стабилизаторы (различные органические вещества), антиоксиданты (амины, фенолы и др.).

Длительность эксплуатации 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 химической связи 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 стойкости в полимеры вводят антирады (ароматические амины, фенолы, дающие эффект рассеяния энергии).

Вакуумстойкость полимеров. Вакуум действует на полимерные материалы по-разному. Ухудшение их свойств связано с выделением из материала различных добавок (пластификаторов, стабилизаторов) и протеканием процессов деструкции. Например, политетрафторэтилен в вакууме в основном деполимеризуется. Для резин на основе углеводородных каучуков ускоряются накопление остаточной деформации и релаксации напряжения, что уменьшает работоспособность. Для ориентированных полимеров (полиамиды, полиэтилен, полипропилен) долговечность в вакууме и на воздухе одинаковы.

Оценка вакуумостойкости дается по газопроницаемости, газовыделению и времени сохранения конструкционной вакуумоплотности.

Газопроницаемость — техническая характеристика, определяющая поток газа или пара через уплотнитель (мембраны, диафрагмы, герметичные 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.

Абляция. Абляция полимерных материалов — это разрушение материала, сопровождающееся уносом его массы при воздействии горячего газового потока. В процессе абляции происходит суммарное воздействие механических сил, теплоты и агрессивных сред потока. Наряду с химическими превращениями при деструкции полимеров важную роль играют процессы тепло- и массообмена.

Абляционная стойкость определяется устойчивостью материала к механической, термической и термоокислительной деструкции. На абляционную стойкость влияет также структура полимера. Материалы на основе полимеров линейного строения имеют низкую стойкость (происходит деполимеризация и деструкция). Температура абляции не превышает 900 °С. Материалы на основе термостойких полимеров лестничного или сетчатого строения (фенолформальдегидные, кремнийорганические и др.) имеют более высокую стойкость к абляции. В них протекают процессы структурирования и обезуглероживания (карбонизации). Температура абляции может достигать 3000 °С. Для увеличения абляционной стойкости вводят армирующие наполнители. Так, стеклянные волокна оплавляются, при этом расходуется много теплоты, теплопроводность пластиков в сотни раз

меньше, чем теплопроводность металлов, поэтому при кратковременном действии высокой температуры внутренние слои материала нагреваются до 200–350 °С и сохраняют механическую прочность.

Адгезия. Адгезией называется слипание разнородных тел, приведенных в контакт. Адгезия обусловлена межмолекулярным взаимодействием. На способности полимеров к адгезии основано их использование в качестве пленкообразующих материалов (клеи, герметики, покрытия), а также при получении наполненных и армированных полимерных материалов. Для создания адгезионного соединения один из материалов должен быть пластичным, текучим (адгезив), а другой может быть твердым (субстрат).

Иногда при соединении одинаковых материалов возникает самослипаемость (аурогезия). Количественно адгезия оценивается удельной силой разрушения соединения, которая называется адгезионной прочностью. Для получения высокой адгезионной прочности необходимо, чтобы адгезив был полярным с гибкими макромолекулами. На прочность соединения влияют температура, давление, время. Большое значение имеет смачивание поверхности субстрата адгезивом.

7.2. Пластические массы

Пластмассами (пластиками) называют искусственные материалы, получаемые на основе органических полимерных связующих веществ. Эти материалы способны при нагреве размягчаться, становиться пластичными, и тогда под давлением им можно придать заданную форму, которая затем сохраняется. В зависимости от природы связующего вещества переход отформованной массы в твердое состояние совершается или при дальнейшем ее нагреве, или при последующем охлаждении.

Состав, классификация и свойства пластмасс. Обязательным компонентом пластмассы является связующее

вещество. В качестве связующих для большинства пластмасс используют синтетические смолы, реже применяют эфиры целлюлозы. Многие пластмассы, главным образом термопластичные, состоят из одного связующего вещества, например, полиэтилен, органические стекла и др.

Другим важным компонентом пластмасс является наполнитель (порошкообразные, волокнистые и другие вещества как органического, так и неорганического происхождения). После пропитки наполнителя связующим веществом получают полуфабрикат, который спрессовывается в монолитную массу. Наполнители повышают механические свойства, снижают усадку при прессовании и придают материалу те или иные специфические свойства. Для повышения эластичности и облегчения обработки добавляют пластификаторы (олеиновую кислоту, стеарин, дибутилфталат и др.). Наконец, исходная композиция может содержать отвердители (амины) или катализаторы (перекисные соединения) процесса отверждения термореактивных связующих, ингибиторы, предохраняющие полуфабрикаты от их самопроизвольного отверждения, а также красители.

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 термореактивные (реактопласты), получаемые на основе термореактивных 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).

Термореактивные 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 соответственно в текстолите, стеклотекстолите и асботекстолите, древесный шпон в древесно-слоистых пластиках), газонаполненные (наполнитель — воздух или нейтральные газы), пено- и поропласты.

По применению пластмассы можно подразделить на *силовые* (конструкционные, фрикционные и антифрикционные) и *несиловые* (оптически прозрачные, химически стойкие, электроизоляционные, теплоизоляционные, декоративные, уплотнительные, вспомогательные). Однако это деление условно, так как одна и та же пластмасса может обладать разными свойствами.

Особенностями пластмасс являются малая плотность (1–2 т/м³); низкая теплопроводность [0,1–0,3 Вт/(мК)], значительное тепловое расширение, в 10–30 раз больше, чем у стали [(15–100)10⁻⁶ °C]; хорошие электроизоляционные свойства; высокая химическая стойкость; фрикционные и антифрикционные свойства. Прочность силовых пластиков сопоставима с прочностью стали и выше. Пластмассы имеют хорошие технологические свойства.

Недостатками пластмасс являются невысокая теплоустойчивость, низкие модуль упругости и ударная вязкость по сравнению с металлами и сплавами, а для некоторых пластмасс — склонность к старению.

Термопластичные пластмассы. В основе термопластичных пластмасс лежат полимеры линейной или разветвленной структуры, иногда в состав полимеров вводят пластификаторы. Термопласты имеют ограниченную температуру, свыше 60–70 °С начинается резкое снижение физико-механических свойств. Более теплостойкие структуры могут работать до 150–250 °С, а термостойкие с жесткими цепями и циклические структуры устойчивы до 400–600 °С.

При длительном статическом нагружении появляется вынужденно-эластическая деформация и прочность понижается. С увеличением скорости деформирования не успевает развиваться высокоэластическая деформация, и появляется жесткость, иногда даже хрупкое разрушение. Более прочными и жесткими являются кристаллические полимеры. Предел прочности термопластов составляет 10–100 МПа. Модуль упругости $(1,8–3,5)10^3$ МПа. Они хорошо сопротивляются усталости, их долговечность выше, чем у металлов. Предел выносливости составляет 0,2–0,3 предела прочности. При частотах нагружения свыше 20 Гц происходит разогрев материала и уменьшение прочности.

Термопласты делят на неполярные и полярные.

К неполярным термопластическим пластмассам относят полиэтилен, полипропилен, полистирол и фторопласт-4 и др.

Полиэтилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ — продукт полимеризации бесцветного газа этилена, относится к кристаллизующимся полимерам. 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.

Хладостойкость достигает -70°C 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 применяют для изготовления труб, литых и прессованных несилевых деталей, пленок, он служит покрытием на металлах для защиты от коррозии, влаги, электрического тока.

Сополимеры этилена с пропиленом выпускаются под маркой СЭП, с винилацетатом «сэвилен», «миравитен» с бугеном — 1-СЭБ. Эти материалы имеют меньшую степень кристалличности, повышенную гибкость, ударную прочность, прозрачность, стойкость к низким температурам и стойкость к растрескиванию; адгезию и способность к наполнению, свариваемость. Однако по сравнению с полиэти-

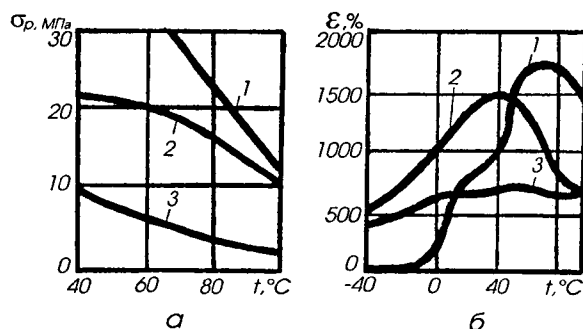


Рис. 7. Зависимость σ_p и ϵ для полиолефинов от температуры:
а — прочность; б — относительное удлинение
при разрыве для ПЭНД (1), СЭП (2) и ПЭВД (3)

леном их жесткость и температура плавления ниже. При введении 15–30% сополимера материал приобретает свойства каучука. На рис. 7 приведена температурная зависимость σ_p и ϵ для полиэтилена и СЭП, а на рис. 8 — водопоглощение пленками термопластов. Применяют сополимеры для литых изделий, труб, гибких шлангов, фитингов, пленок и др.

Полипропилен $(-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-)_n$ является производной этилена. Применяя металлоорганические катализаторы, получают полипропилен, содержащий значительное количество стереорегулярной структуры. Это жесткий нетоксичный материал с высокими физико-механическими свойствами. По сравнению с полиэтиленом этот пластик более теплоустоек — сохраняет форму до температуры 150 °С. Полипропиленовые пленки прочны и более газонепроницаемы, чем полиэтиленовые, а волокна эластичны, прочны и химически стойки. Нестабилизированный полипропилен подвержен быстрому старению. Недостатком пропилена является его невысокая морозостойкость (от -10 до -20 °С). Полипропилен применяют для изготовления труб, конструкционных деталей автомобилей, мотоциклов, холодильников, корпусов насосов, различных емкостей и др. Пленки используют в тех же целях, что и полиэтиленовые.

Полистирол $(-\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5-)_n$ твердый, жесткий, прозрачный, аморфный полимер. Удобен для механической обработки, хорошо окрашивается, растворим в бензоле. Поли-

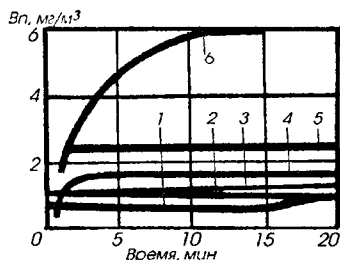


Рис. 8. Водопоглощение (Вп) пленками термопластов:
1 — СЭП, 2 — ПЭНД, 3 — ПЭВД,
4 — фторопласт-4;
5 — полистирол;
6 — триацетат целлюлозы.

стирол наиболее стоек к воздействию ионизирующего излучения по сравнению с другими термопластами (присутствие в макромолекулах фенильного радикала C_6H_5).

Недостатками полистирола являются его невысокая теплостойкость, склонность к старению, образованию трещин.

Ударопрочный полистирол представляет собой блоксополимер стирола с каучуком (УПС). Такой материал имеет в 3–5 раз более высокую ударную вязкость и в 10 раз более высокое относительное удлинение по сравнению с обычным полистиролом. Высокопрочные АБС-пластики (акрилонитрилбутадиенстирольные) отличаются повышенной химической стойкостью и светотермостабильностью. Однако такие сополимеры имеют более низкие диэлектрические свойства по сравнению с чистым полистиролом. Из полистирола изготавливают детали для радиотехники, телевидения и приборов, детали машин, сосуды для воды и химикатов, пленки стирофлекс для электроизоляции, а АБС-пластики применяют для деталей автомобилей, телевизоров, лодок, труб и т. д.

Фторопласт-4 (фторлон-4) — политетрафторэтилен $(-CF_2-CF_2-)_n$ является аморфнокристаллическим полимером. До температуры $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость кристаллизации мала и не влияет на его механические свойства, поэтому длительно эксплуатировать фторопласт-4 можно до температуры $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Разрушение материала происходит при температуре выше $415\text{ }^{\circ}\text{C}$. Аморфная фаза находится в высокоэластическом состоянии, что придает фторопласту-4 относительную мягкость. При весьма низких температурах (до $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$) пластик не охрупчивается. Фторопласт-4 стоек к действию растворителей, кислот, щелочей, окислителей. Практически он разрушается только под действием расплавленных щелочных металлов и элементарного фтора, кроме того, пластик не смачивается водой. Политетрафторэтилен малоустойчив к облучению. Это наиболее высококачественный диэлектрик. Фторопласт-4 обладает очень низким коэффици-

ентом трения ($f = 0,04$), который не зависит от температуры (до 327°C , когда начинает плавиться кристаллическая фаза).

Недостатками фторопласта-4 являются хладотекучесть (результат рекристаллизации), выделение токсичного фтора при высокой температуре и трудность его переработки (вследствие отсутствия пластичности).

Фторопласт-4 применяют для изготовления труб, вентилях, кранов, насосов, мембран, уплотнительных прокладок, манжет, сифонов, электрорадиотехнических деталей, антифрикционных покрытий на металлах (подшипники, втулки).

Разновидностью фторопласта является фторопласт-4Д, отличающийся формой и размером частиц, меньшей молекулярной массой. Это облегчает переработку материала в изделия. Физико-механические свойства его такие же, как и у фторопласта-4.

Волокно и пленку фторлон изготавливают из фторопласта-42. Фторлоновая ткань не горит, химически стойка, применяется для емкостей, рукавов, спецодежды, диафрагм и т. д. Фторопласт-40 обладает высокой твердостью, почти не склонен к ползучести, стоек к воздействию ионизирующего излучения и технологичен.

Физико-механические свойства неполярных термопластичных пластмасс приведены в табл. 1.

К **полярным** пластикам относятся фторопласт-3, органическое стекло, поливинилхлорид, полиамиды, полиуретаны, полиэтилентерефталат, поликарбонат, полиарилаты, пентапласт, полиформальдегид.

Фторопласт-3 (фторлон-3) — полимер трифторхлорэтилена, имеет формулу $(-\text{CF}_2\text{CFCH}-)_n$. Введение атома хлора нарушает симметрию звеньев макромолекул, материал становится полярным, диэлектрические свойства снижаются, но появляется пластичность и облегчается переработка материала в изделия. Фторопласт-3, медленно охлажденный после формования, имеет кристалличность около 80–85%, а закаленный — 30–40%. Интервал рабочих температур от

Таблица 1

Физико-механические свойства неполярных термопластов

Материал	Плотность, кг/м ³	Рабочая температура, °С:		Предел прочности, МПа:		
		макси- мальная	мини- мальная	при растя- жении	при сжатии	при изгибе
Поли- этилен ПЭВД	913–929	105–108	–40, –70 и ниже	10–17	12	12–17
ПЭНД	949–953	120–125	–70 и ниже	18–35	20–36	20–38
Полипро- пилен	900	150	–15	25–40	11	—
Поли- стирол	1050–1080	90	–20	37–48	90–100	65–105
Фторо- пласт-4	1900–2200	250	–269	15–35	10–12	14–18
Материал	Относительное удлинение при разрыве, %	Ударная вязкость a^* , кДж/м ²	Диэлек- трическая проницае- мость при частоте тока 10 ⁶ Гц	Удель- ное объем- ное сопро- тивле- ние, Ом*м	Тан- генс угла диэлек- трических потерь при частоте тока 10 ⁶ Гц, 10 ^{–4}	Элек- триче- ская проч- ность, МВ/м
Поли- этилен ПЭВД	50–600	Не ломается	2,2–2,3	10 ¹⁸	2–3	45–60
ПЭНД	250–1000	То же	2,1–2,4	10 ¹⁸	2–5	45–60
Полипро- пилен	200–800	33–80	2,2	10 ¹⁷ –10 ¹⁸	2–5	28–40
Поли- стирол	1–4	10–22	2,5–2,7	10 ¹⁶ –10 ¹⁸	3–4	20–25
Фторо- пласт-4	250–500	100	1,9–2,2	10 ¹⁹	2–2,5	35–40

* a – ударная вязкость по Шарпи образца без надреза (ГОСТ 4647–80)

105 до 70 °С. При температуре 315 °С начинается термическое разрушение. Хладотекучесть у полимера проявляется слабее, чем у фторопласта-4. По химической стойкости он уступает политетрафторэтилену, но все же обладает высокой стойкостью к действию кислот, окислителей, растворов щелочей и органических растворителей.

Модифицированный политрифторхлорэтилен-фторопласт-3М обладает большей теплостойкостью (рабочая температура 150–170 °С), он более эластичен и легче формуется, чем фторопласт-3.

Фторопласт-3 используют как низкочастотный диэлектрик, кроме того, из него изготавливают трубы, шланги, клапаны, насосы, защитные покрытия металлов и др.

Органическое стекло — это прозрачный аморфный термoplast на основе сложных эфиров акриловой и метакриловой кислот. Чаще всего применяется полиметилметакрилат, иногда пластифицированный дибутилфталатом. Материал более чем в 2 раза легче минеральных стекол (1180 кг/м³), отличается высокой атмосферостойкостью, оптически прозрачен (светопрозрачность 92%), пропускает 75% ультрафиолетового излучения (силикатные — 0,5%). При температуре 80 °С органическое стекло начинает размягчаться; при температуре 105–150 °С появляется пластичность, что позволяет формировать из него различные детали.

Критерием, определяющим пригодность органических стекол для эксплуатации, является не только их прочность, но и появление на поверхности и внутри материала мелких трещин, так называемого серебра. Этот дефект снижает прозрачность и прочность стекла. Причиной появления «серебра» являются внутренние напряжения, возникающие в связи с низкой теплопроводностью и высоким коэффициентом расширения.

Органическое стекло стойко к действию разбавленных кислот и щелочей, углеводородных топлив и смазочных материалов. Старение органического стекла в естественных

условиях протекает медленно. Недостатком органического стекла является невысокая поверхностная твердость.

Увеличение термостойкости и ударной вязкости органического стекла достигается: ориентированием, при этом увеличивается в несколько раз ударная вязкость и стойкость к «серебрению»; сополимеризацией или привитой полимеризацией полиметилметакрилата с другими полимерами — получают частично сшитую структуру (термостабильные стекла); применением многослойных стекол («триплексов»). Органическое стекло используют в самолетостроении, автомобилестроении. Из него изготавливают светотехнические детали, оптические линзы и др. На основе полиметилметакрилата получают самоотверждающиеся пластмассы: АСТ, стиракрил, АКР. Указанные материалы применяют для изготовления штампов, литейных моделей и абразивного инструмента.

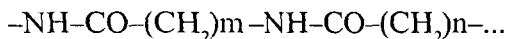
Поливинилхлорид является аморфным полимером с химической формулой $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$. Пластмассы имеют хорошие электроизоляционные характеристики, стойки к химикатам, не поддерживают горение, атмосферостойки.

Непластифицированный твердый поливинилхлорид называется винипластом. Винипласты имеют высокую прочность и упругость. Из винипласта изготавливают трубы, детали вентиляционных установок, теплообменников, защитные покрытия для металлических емкостей, строительные облицовочные плитки. Недостатками этого материала являются низкая длительная прочность и низкая рабочая температура (не выше 60–70 °С) под нагрузкой, большой коэффициент линейного расширения, хрупкость при низких температурах ($t_{\text{хр}} = -10^\circ\text{C}$).

При введении пластификатора получают полихлорвиниловый пластикат, имеющий хладостойкость от –15 до –50 °С и температуру размягчения 160–195 °С. Применяется для изоляции проводов и кабелей, уплотнительных прокладок.

Полиамиды — это группа пластмасс с известными названиями: капрон, нейлон, амид и др. В составе макромоле-

кул полимера присутствует амидная группа ($-\text{NH}-\text{CO}-$), а также метиленовые группы ($-\text{CH}_2-$), повторяющиеся от 2 до 10 раз. Общая формула полиамидов имеет вид



Полиамиды — кристаллизующиеся полимеры. Отдельные цепочки макромолекул располагаются таким образом, что между группами CO и NH , принадлежащими различным цепочкам, возникает водородная связь, повышающая температуру плавления до $210-264^\circ\text{C}$ и способствующая образованию регулярной структуры. При одноосной ориентации получают полиамидные волокна, нити, пленки.

Свойства разных видов полиамидов довольно близки. Они имеют низкий коэффициент трения ($f < 0,05$), продолжительное время могут работать на истирание; кроме того, полиамиды ударопрочны и способны поглощать вибрацию. Стойки к щелочам, бензину, спирту, устойчивы в тропических условиях.

К недостаткам полиамидов относятся некоторая гигроскопичность и подверженность старению вследствие окисляемости при переработке. Водопоглощение зависит от содержания амидных групп и структуры и составляет от 1,75% (полиамид П-12) до 11–12% (капрон П-54). Устойчивость полиамидов к свету повышается введением стабилизатора, а антифрикционные свойства — введением наполнителя (графита и др.).

Из полиамидов изготавливают шестерни, втулки, подшипники, болты, гайки, шкивы и др. Полиамиды используют в электротехнической промышленности, медицине и, кроме того, как антифрикционные покрытия металлов.

Полиуретаны содержат уретановую группу ($-\text{NH}-\text{COO}-$). Кислород в молекулярной цепи придает полимерам гибкость, эластичность. Им присуща высокая атмосферостойкость и морозостойкость (от -60 до -70°C). Верхний температурный предел составляет $120-170^\circ\text{C}$. Свойства поли-

уретана в основном близки к свойствам полиамидов. Из полиуретана вырабатывают пленочные материалы и волокна, которые малогигроскопичны и химически стойки.

В зависимости от исходных веществ, применяемых при получении полиуретанов, они могут обладать различными свойствами, быть твердыми, эластичными и даже термоактивными.

Полиэтилентерефталат — сложный полиэфир, выпускаемый под названием лавсана или майлара, терилена. Полиэтилентерефталат является кристаллическим полимером; при быстром охлаждении расплава можно получать аморфный полимер, который при нагреве свыше 80°C начинает кристаллизоваться. Присутствие кислорода в основной цепи сообщает хорошую хладостойкость (-70°C). Бензольное кольцо повышает теплостойкость (температура плавления $255\text{--}257^{\circ}\text{C}$). Полиэтилентерефталат является диэлектриком и обладает сравнительно высокой химической стойкостью, устойчив в условиях тропического климата. Из полиэтилентерефталата изготавливают шестерни, кронштейны, канаты, ремни, ткани, пленки, волокна и др.

Поликарбонат — сложный полиэфир угольной кислоты; выпускается под названием дифлона. Это кристаллический полимер, которому при плавлении и последующем охлаждении можно придать аморфную структуру. Такой материал становится стеклообразным и прозрачным. Свойства поликарбонатов своеобразны — им присущи гибкость и одновременно прочность и жесткость. По прочности при разрыве материал близок к винипласту и отличается высокой ударной вязкостью, он нехладотекуч. При длительном нагреве, вплоть до температуры размягчения, образцы сохраняют свои размеры и остаются эластичными при низких температурах.

Поликарбонат химически стоек к растворам солей, разбавленным кислотам и щелочам, маслам; разрушается крепкими щелочами; выдерживает светотепловакуумное старе-

ние и тепловые удары, тропикостоек. Поликарбонат имеет ограниченную стойкость к воздействию ионизирующего излучения.

Из поликарбоната изготавливают шестерни, подшипники, автодетали, радиодетали и т. д. Его можно использовать в криогенной технике для работы в среде жидких газов. Дифлон применяется также в виде гибких, прочных пленок.

Полиарилаты — сложные гетероцепные полиэфиры. Полиарилатам присущи высокая термическая стойкость и хладостойкость (до -100°C), хорошие показатели прочности и антифрикционные свойства (эстеран). Полиарилаты радиационно и химически стойки; применяются для подшипников, работающих в глубоком вакууме без использования смазочного материала, в качестве уплотнительных материалов в буровой технике.

Пентапласт является хлорированным простым полиэфиром, относится к медленно кристаллизующимся полимерам. Пентапласт более устойчив к нагреву по сравнению с поливинилхлоридом (отщепления хлористого водорода под действием температуры не происходит). Прочность пентапласта близка к прочности винипласта, но он выдерживает температуру 180°C и хорошо формируется, нехладотекуч, стоек к истиранию. Пентапласт, являясь веществом полярным, обладает удовлетворительными электроизоляционными свойствами. Кроме того, он водостоек. По химической стойкости занимает промежуточное положение между фторопластом и винипластом. Из пентапласта изготавливают трубы, клапаны, детали насосов и точных приборов, емкости, пленки и защитные покрытия на металлах.

Полиформальдегид — простой полиэфир — линейный полимер, имеющий в цепи кислород ($-\text{CH}_2\text{O}-\text{O}-$) $_n$. Повышенная кристалличность (75%) и чрезвычайно плотная упаковка кристаллов дают сочетание таких свойств как жесткость и твердость, высокая ударная вязкость и упругость. Температурный интервал применения полимера от -40 до 130°C ; он

Таблица 2

Физико-механические свойства полярных термопластов

Материал	Плотность, кг/м ³	Рабочая температура, °С		Предел прочности, МПа		
Фторопласт-3	2090–2160	125	–195	30–45	–	60–80
Органическое стекло	1200	60	60	63–100	100–105	90–120
Поливинилхлорид	1400	65–80	–10 ÷ –40	40–120	80–160	40–120
Полиамиды	110–1140	60–110	–20 ÷ –60	38–60	—	35–70
Поликарбонат, дифлон	1200	130–140	–100 ÷ –135	70	—	24–120
Полиарилат	1200	155–250	–100	55–120	105–145	100–125
Пентапласт	1400	150	20	80–110	—	—
Полиформальдегид стабилизированный	1140–1400	130	–40 ÷ –60	20–55	85–95	60–85

Относительное удлинение при разрыве, %	Ударная вязкость, кДж/м ²	Модуль упругости, МПа	Твердость по Бринеллю, МПа	Коэффициент трения по стали	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	Коэффициент теплопроводности, Вт/(мК)
20–200	20–160	—	100–130	0,04	6	0,2–0,4
2,5–20	8–18	2900–4160	10–300	—	—	0,17–0,19
5–100	70–80	2600–3000	10–160	—	—	—
70–280	80–125	1200–1500	74–150	0,26–0,32	2–14	—
—	150	—	80–160	0,23–0,38	2,5–6	0,2
15–20	120	1650	—	0,05–0,08	—	0,2
5–10	12–16	—	—	—	5–8	0,24
10–40	24–140	—	110–140	0,10–0,30	8	0,3

водостоек, стоек к минеральным маслам и бензину. Полиформальдегид используют для изготовления деталей зубчатых передач, подшипников, клапанов, корпусных деталей автомобилей, конвейеров и т. д.

Термостойкие пластики. В этих полимерах фениленовые звенья чередуются с гибкими звеньями (амидными, сульфидными и др.). Температура эксплуатации их до 400 °С. Кроме полимеров с гибкими звеньями, создается новый класс полимеров с жесткими цепями, в которые вводятся

устойчивые гетероциклы. Циклические структуры устойчивы до 600 °С и выше.

Практический интерес представляют ароматические полиамиды, полифениленоксид, полисульфон и гетероциклические полимеры — полиамиды и полибензимидазолы.

Ароматический полиамид — фенилон — содержит фенильные радикалы, соединенные группами $-\text{NH}-\text{CO}-$. Это линейный гетероцепный полимер, способный кристаллизоваться, который может длительно работать при температуре 250–260 °С ($t_{\text{пл}} = 430$ °С), хладостоек (даже при температуре жидкого азота), имеет повышенную стойкость к радиации и химическую стойкость. По сравнению с капроном фенилон обладает более высоким сопротивлением усталости и износостойкостью.

Из фенилона изготовляют подшипники, уплотнительные детали запорных устройств, зубчатые колеса, детали электрорадиоустройств. Из него получают пленки, волокна, бумагу (номекс).

Арилокс-полифениленоксид — простой ароматический полиэфир, аморфен, трудно кристаллизуется, по термической стабильности уступает фенилону. Длительно его можно применять при температуре до 130–150 °С; обладает химической стойкостью, низким водопоглощением, имеет хорошие физико-механические характеристики: $\sigma_p = 60 \dots 84$; $\sigma_{\text{сж}} = 105 \dots 115$; $\sigma_{\text{ист}} = 100 \dots 125$ МПа; $\varepsilon = 20 \dots 100\%$; $a = 40 \dots 140$ кДж/м². Из полифениленоксида изготовляют детали оборудования, хирургические инструменты, изоляцию на высокочастотных установках.

Полисульфон — простой ароматический полиэфир, в макромолекулах которого между фениленовыми группами имеются звенья $-\text{SO}_2-$ (повышают стойкость к нагреву), группы $-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ (уменьшают жесткость). Это аморфный, трудно кристаллизующийся полимер. Материал термически стабилен, химически стоек, по поверхностным свойствам близок к полифениленоксиду. Полисульфон при-

меняют в виде пленок, литых изделий и покрытий для эксплуатации при температуре от -100 до 175 °С (в инертной атмосфере до 400 °С). Из него изготавливают детали автомобилей, станков, бытовых машин, электротехнических изделий, металлизированных матриц для типографских клише.

Полиимиды — ароматические гетероциклические полимеры. Цепь макромолекул содержит имидные циклы и ароматические ядра, соединенные гибкими связями $-O-$, $-CO-$. В зависимости от структуры полиимиды могут быть термопластичными и термореактивными. Наибольшее практическое значение получили линейные полиимиды. Полиимиды отличаются высокими механическими и электроизоляционными свойствами, широким диапазоном рабочих температур (от -200 до 300 °С), стойкостью к радиации. На основе полиимидов получают пленки, по прочности не уступающие лавсановым. Полиимиды стойки к действию растворителей, масел, слабых кислот и оснований; разрушаются при длительном воздействии кипящей воды и водяных паров; могут длительно работать в глубоком вакууме при высоких температурах. Полиимидные прессовочные материалы имеют $\sigma_p = 90 \dots 130$ МПа; $\sigma_{сж} = 200 \dots 240$ МПа; $\sigma_{изг} = 180 \dots 230$ МПа; $\epsilon = 4 \dots 20\%$; $a = 60 \dots 120$ кДж/м², хорошо сопротивляются ползучести, стойки к истиранию, обладают низким коэффициентом трения.

Пресс-материалы используют для изготовления изделий конструкционного, антифрикционного и электроизоляционного назначения. Полиимидные связующие применяют для наполненных пластиков.

Полибензимидазолы являются ароматическими гетероциклическими полимерами. В основной цепи макромолекул содержатся бензимидазольные циклы. Большинство полимеров бесцветные, однако полимеры с ярко выраженной системой сопряжения в цепи имеют темный цвет. Полимеры могут иметь кристаллическое или аморфное строение, быть термопластичными или термореактивными.

Сшитая структура получается при введении сшивающих агентов.

Полибензимидазолы обладают высокой термостойкостью (температура разложения на воздухе 300–600 °С); хорошими прочностными показателями, высокими диэлектрическими свойствами. Волокна огнестойки и термостойки. Композиции на основе полибензимидазолов могут использоваться в качестве абляционных термозащитных материалов. Антифрикционные материалы — АСП-пластики обладают термостойкостью и самосмазывающимися свойствами.

Полибензимидазолы применяют в виде пленок, волокон, тканей для специальных костюмов; из АСП-пластиков изготавливают подшипники, шестерни. Полибензимидазолы могут использоваться в качестве связующих для армированных пластиков.

Термопласты с наполнителями. В качестве полимерных матриц (связующего) применяют различные термопласты. В качестве армирующих наполнителей можно использовать стеклянное волокно, асбест, органические волокна и ткани. Волокнистые наполнители образуют в полимере как бы несущий каркас и этим упрочняют материал.

В промышленном масштабе применяют полиамиды и поликарбонат, наполненные мелкорубленным стекловолокном. По сравнению с наполненными полимерами, стекловолокниты обладают повышенными прочностью ($\sigma_{\text{в}} = 90 \dots 149$ МПа; $\sigma_{\text{сж}} = 110 \dots 140$ МПа; $\sigma_{\text{изг}} = 150 \dots 220$ МПа) и теплостойкостью, сопротивлением усталости и износостойкостью, небольшой ползучестью. Интервал рабочих температур от –60 до 180 °С.

Термопласты с наполнителями в виде синтетических волокон (пропиленовое волокно, капрон, лавсан, винол) являются перспективными. Такие волокна имеют близкую со связующими химическую природу, и упрочнение получается высоким (волокна и связующее работают совместно).

Ползучесть волокнистых термопластов уменьшается почти в 5 раз, длительная прочность возрастает в десятки раз.

Слоистые термопласты содержат в качестве наполнителей ткани из различных волокон. Для получения высокопрочных пластмасс применяют полиамиды, армированные стеклотканью. Капрон (П-6), армированный стеклотканью, имеет высокие механические свойства; $\sigma_{\text{в}} = 400 \dots 430$ МПа; $\sigma_{\text{сж}} = 2804 \dots 300$ МПа; $\sigma_{\text{изг}} = 450 \dots 500$ МПа; $a = 250 \dots 300$ кДж/м² и может работать до 220 °С. Из волокнистых термопластов изготавливают подшипники, зубчатые передачи, трубы, вентили, емкости для агрессивных сред и др.

Термореактивные пластмассы. В качестве связующих веществ применяют термореактивные смолы, в которые иногда вводятся пластификаторы, отвердители, ускорители или замедлители, растворители. Основными требованиями к связующим веществам являются высокая клеящая способность (адгезия), высокие теплостойкость, химическая стойкость и электроизоляционные свойства, простота технологической переработки, небольшая усадка и отсутствие токсичности. Смола склеивает как отдельные слои наполнителя, так и элементарные волокна, и воспринимает нагрузку одновременно с ними, поэтому связующее вещество после отверждения должно обладать достаточной прочностью на отрыв при расслаивании материала. Для обеспечения высокой адгезии связующее вещество должно быть полярным. Необходимо, чтобы температурные коэффициенты линейного расширения связующего и наполнителя были близки по величине.

В производстве пластмасс широко используются фенолоформальдегидные, кремнийорганические, эпоксидные смолы, непредельные полиэфир и их различные модификации. Более высокой адгезией к наполнителю обладают эпоксидные связующие, которые позволяют получать армированные пластики с высокой механической прочностью. Теплостойкость стеклопластиков на кремнийорганическом связующем при длительном нагреве составляет 260–370 °С,

на фенолформальдегидном до 260 °С, на эпоксидном до 200 °С, на непредельном полиэфирном до 200 °С и на полиамидном связующем 280–350 °С. Важным свойством непредельных полиэфиров и эпоксидных смол является их способность к отверждению не только при повышенной, но и при нормальной температуре без выделения побочных продуктов с минимальной усадкой. Из пластмасс на их основе можно получать крупногабаритные изделия.

В зависимости от формы частиц наполнителя термореактивные пластмассы можно подразделить на следующие группы: порошковые, волокнистые и слоистые.

Пластмассы с порошковыми наполнителями. В качестве наполнителей применяют органические (древесная мука) и минеральные (молотый кварц, асбест, слюда, графит и др.) порошки.

Свойства порошковых пластмасс характеризуются изотропностью, невысокой механической прочностью и низкой ударной вязкостью, удовлетворительными электроизоляционными показателями. Их применяют для несиловых конструктивных и электроизоляционных деталей.

Минеральные наполнители придают пластмассе водостойкость, химическую стойкость, повышенные электроизоляционные свойства, устойчивость к тропическому климату. Композиции на основе эпоксидных смол широко применяют в машиностроении для изготовления различной инструментальной оснастки, вытяжных и формовочных штампов, корпусов станочных, сборочных и контрольных приспособлений, литейных моделей, корпусов и другой оснастки. Их применяют для восстановления изношенных деталей и отливок.

Пластмассы с волокнистыми наполнителями. К этой группе пластмасс относятся волокниты, асболокниты, стеклолокниты.

Волокниты представляют собой композиции из волокнистого наполнителя в виде очесов хлопка, пропитанного фе-

нолоформальдегидным связующим. По сравнению с прес-спорошками они имеют несколько повышенную ударную вязкость. Применяют для деталей общего технического назначения, работающих на изгиб и кручение (рукоятки, стойки, фланцы, направляющие втулки, шкивы, маховики и т. д.).

Асбоволокниты содержат наполнителем асбест. Связующим служит в основном фенолоформальдегидная смола. Преимуществом асбоволокнитов является повышенная теплостойкость (свыше 200 °С), устойчивость к кислым средам и высокие фрикционные свойства. Асбоволокниты используют в качестве материала тормозных устройств; из материала фаолита (разновидность асбоволокнитов) получают детали кислотоупорных аппаратов, ванны, трубы.

Стекловолокниты — это композиция, состоящая из синтетической смолы, являющейся связующим, и стекловолоконистого наполнителя. В качестве наполнителя применяют непрерывное или короткое стекловолокно. Прочность стекловолокон резко возрастает с уменьшением его диаметра (вследствие влияния неоднородностей и трещин, возникающих в толстых сечениях). Для практических целей используют волокно диаметром 5–20 мкм с $\sigma_p = 600 \dots 3800$ МПа и $\varepsilon = 2 \dots 3,5\%$.

Свойства стекловолокон зависят также от содержания в его составе щелочи; лучшие показатели у бесщелочных стекол алюмоборосиликатного состава.

Неориентированные стекловолокниты содержат в качестве наполнителя короткое волокно. Это позволяет прессовать детали сложной формы, с металлической арматурой. Материал получается с изотропными прочностными характеристиками, намного более высокими, чем у пресс-порошков и даже волокнитов. Представителями такого материала являются стекловолокниты АГ-4В, а также ДСВ (дозирующиеся стекловолокниты), которые применяют для изготовления силовых электротехнических деталей, деталей машиностроения (золотники, уплотнения насосов и т. д.). При ис-

пользовании в качестве связующего непределных полиэфиров получают премиксы ПСК (пастообразные) и препреги АЛ и ППМ (на основе стеклянного мага). Препреги можно применять для крупногабаритных изделий простых форм (кузова автомашин, лодки, корпуса приборов и т. п.).

Ориентированные стекловолокнисты имеют наполнитель в виде длинных волокон, располагающихся ориентированно отдельными прядями и тщательно склеивающихся связующим. Это обеспечивает более высокую прочность стеклопластика.

Стекловолокнисты могут работать при температурах от -60 до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также в тропических условиях, выдерживать большие инерционные перегрузки. При старении в течение двух лет коэффициент старения $K_c = 0,5-0,7$. Ионизирующие излучения мало влияют на их механические и электрические свойства. Из них изготавливают детали высокой точности, с арматурой и резьбой.

Слоистые пластмассы. Слоистые пластмассы являются силовыми конструкционными и поделочными материалами. Листовые наполнители, уложенные слоями, придают пластику анизотропность. Материалы выпускают в виде листов, плит, труб, заготовок, из которых механической обработкой получают различные детали.

Гетинакс получается на основе модифицированных фенольных, анилиноформальдегидных и карбамидных смол и различных сортов бумаги. По назначению гетинакс подразделяют на электротехнический и декоративный. Гетинакс можно применять при температуре $120-140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Он устойчив к действию химикатов, растворителей, пищевых продуктов, используется для внутренней облицовки пассажирских кабин самолетов, железнодорожных вагонов, кают судов, в строительстве.

Текстолит (связующее — термореактивные смолы, наполнитель — хлопчатобумажные ткани) среди слоистых пластиков обладает наибольшей способностью поглощать виб-

рационные нагрузки, хорошо сопротивляться раскалыванию. В зависимости от назначения текстолиты делят на конструкционные (ПТК, ПТ, ПТМ), электротехнические, графитированные, гибкие прокладочные. Текстолит как конструкционный материал применяют для зубчатых колес — шестеренные передачи работают бесшумно при частоте вращения до 30 000 об/мин. Текстолитовые вкладыши подшипников служат в 10–15 раз дольше бронзовых. Однако рабочая температура текстолитовых подшипников невысока (80–90 °С). Они применяются в прокатных станах, центробежных насосах, турбинах и др.

Древесно-слоистые пластики (ДСП) состоят из тонких листов древесного шпона, пропитанных феноло- и крезольно-формальдегидными смолами и спрессованных в виде листов и плит. Древесно-слоистые пластики имеют высокие физико-механические свойства, низкий коэффициент трения и с успехом заменяют текстолит, а также цветные металлы и сплавы. Шестерни из ДСП долговечны, при работе их в паре с металлическими заметно снижается шум. Подшипники из ДСП не образуют задиров на трущейся поверхности металлического вала. Недостатком ДСП является чувствительность к влаге (рис. 9). Из ДСП изготавливают шкивы, втулки, ползуны лесопильных рам, корпуса насосов,

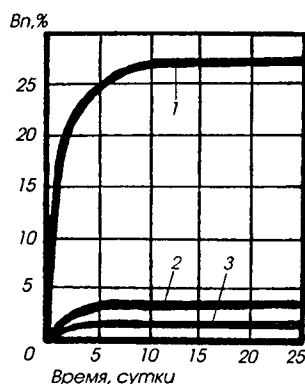


Рис. 9. Водопоглощение (Вп) слоистых пластиков:
1 — древесно-слоистый пластик; 2 — текстолит;
3 — стеклопластик

подшипники, детали автомобилей и железнодорожных вагонов, лодок, детали текстильных машин, матрицы для вытяжки и штамповки.

Зависимость прочности фенопластов от температуры дана на рис. 10.

Асботекстолит содержит 38–43% связующего, остальное — асбестовая ткань. Асботекстолит является конструкционным, фрикционным и термоизоляционным материалом. Наиболее высокой теплостойкостью обладает материал на кремнийорганическом связующем (300 °С), а механическая прочность выше у фенольных асбопластиков. Из асботекстолита делают лопасти ротационных бензонасосов, фрикционные диски, тормозные колодки (без смазывания коэффициент трения $f = 0,3 \dots 0,38$, со смазыванием маслом $f = 0,05 \dots 0,07$).

Асботекстолит выдерживает кратковременно высокие температуры и поэтому применяется в качестве теплозащитного и теплоизоляционного материала (в течение 1–4 ч выдерживает температуру 250–500 °С и кратковременно 3000 °С и выше).

В стеклотекстолитах применяют в качестве наполнителя стеклянные ткани. На основе нетканых ориентированных материалов (нити в которых не перегибаются) получают стеклотекстолиты (типа ВПР-10), имеющие те же пока-

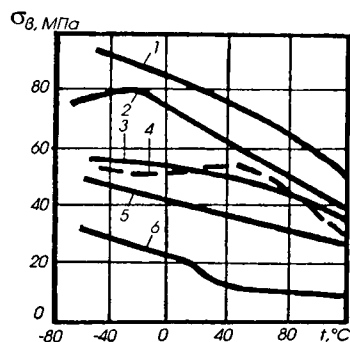


Рис. 10. Зависимость предела прочности от температуры для фенопластов: 1 — гетинакс; 2 — текстолит; 3 — карболит Э2-330-02; 4 — карболит 03-010-02; 5 — волокнит; 6 — асбоволокнит.

затели, что и у стеклотекстолитов на основе стеклотканей, а себестоимость их ниже на 20%.

Стеклотекстолит на фенолоформальдегидном связующем (типа КАСТ) недостаточно вибропрочен, но зато по сравнению с обычным текстолитом он более теплостоек и имеет более высокие электроизоляционные свойства. Стеклотекстолиты на основе кремнийорганических смол (СТК, СК-9Ф, СК-9А) имеют относительно невысокую механическую прочность, но отличаются высокой термостойкостью и морозостойкостью, обладают стойкостью к окислителям и другим химически активным реагентам, не вызывают коррозии металлов. Эпоксидные связующие (ЭД-8, ЭД-10) обеспечивают стеклотекстолитам наиболее высокие механические свойства и позволяют изготавливать из них крупногабаритные детали. Стеклотекстолиты на основе ненасыщенных полиэфирных смол (ПН-1) также не требуют высокого давления при прессовании и применяются для изготовления крупногабаритных деталей.

Материал СВМ представляет собой стекловолокнистый анизотропный материал, в котором стеклянные нити сразу по выходе из фильер склеиваются между собой в виде стеклянного шпона и затем укладываются как в фанере. Связующие могут быть различными.

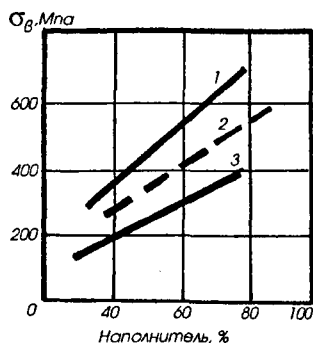


Рис. 11. Зависимость предела прочности стеклопластиков от вида и содержания наполнителя;
1 — ориентированные стеклошпаны;
2 — стеклоткань;
3 — стекломаты (короткое неориентированное волокно)

При соотношении продольных и поперечных слоев шпо-на 1 : 1 ($\sigma_n = 460 \dots 500$ МПа и $E \geq 35\,000$ МПа); при соотношении 10 : 1 ($\sigma_n = 850 \dots 950$ МПа и $E = 58\,000$ МПа). Это характеризует СВМ как конструкционный материал, обладающий большой жесткостью и высокой ударной вязкостью ($a = 400 \dots 600$ кДж/м²). Зависимость предела прочности стеклопластиков от вида и содержания наполнителя показана на рис. 11.

С помощью макро- и микроструктурного анализа можно выявлять дефекты структуры: поры, раковины и трещины. Наличие пор вызывает снижение прочности материала.

Дефектность значительно влияет на прочность при межслойном сдвиге и продольном сжатии (рис. 12). Механические свойства стеклопластиков зависят от угла между направлением растягивающей силы и направлением армирующих волокон (рис. 13). Усилить материал в различных направлениях можно соответствующим расположением наполнителя (трубы, цилиндры, получаемые способом намотки). Физико-механические свойства термореактивных пластмасс даны в табл. 3.

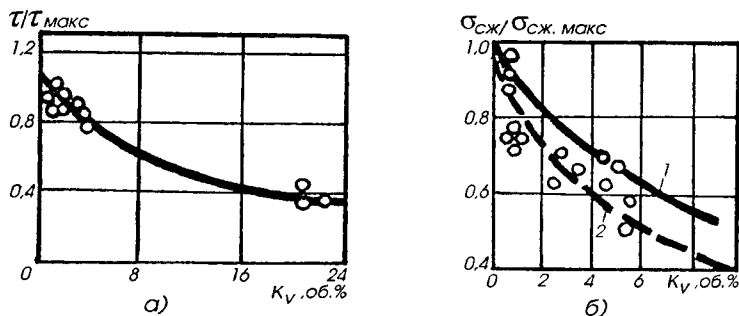


Рис. 12. Зависимость прочности при межслойном сдвиге (а) и продольном сжатии (б) эпоксидного стеклопластика от пористости (K_v): 1 — поры специфические, поры цилиндрические

Физико-механические свойства терморепактивных пластмасс

Пластмассы	Плотность кг/м ³	Предельная температура длительной работы, °С	Относитель- ное удлине- ние при раз- рыве, %	Ударная вязкость, кДж/м ²	МПа		Предел прочности, МПа, при		
					Модуль упругости	Твердость по Бринеллю	растяже- нии	сжатии	изгибе
Порошковые	1400	100–110	0.3–0.7	4–6	6300–8000	300–400	30	50–150	60
Волокнистые:									
волокнит	1350–1450	110	1–3	9–10.4	8500	250–270	30–60	80–150	50–80
асболокнит	1950	200	4–3	20	18000	300	---	110	70
стекловолокнит	1700–1900	280	1–3	25–150	—	—	80–500	130	120–250
Слонястые:									
гетинакс	1300–1400	150	1–3	12–25	10000	—	80–100	160–290	80–100
текстолит	1400	125	1–3	30	5000–10000	186–300	65–100	120–150	120–160
асботекстолит	1600	190	—	20–25	20000	—	55	—	—
ДСП	1350	140–200	—	80–90	18000–30000	—	180–300	100–180	140–280
стеклотекстолит	1600–1900	200–300	—	50–200	18850–30000	—	250–600	210–260	150–420
СВАМ	1800–2000	200	—	180–500	35000	—	350–1000	350–450	500–700

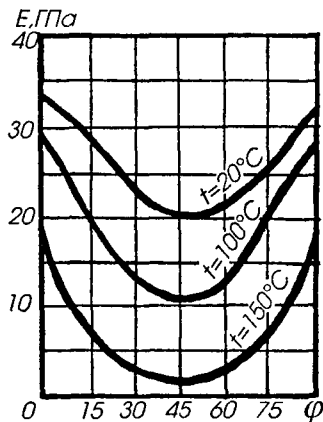


Рис. 13. Зависимость модуля упругости E стеклотекстолита от величины угла φ между продольными нитями и направлением нагружения при различных температурах

Особенностью стеклопластиков является неоднородность механических свойств (разброс показателей достигает 7–15%), обусловленных различными факторами: составом, структурой, технологией.

Степень анизотропии прочности на разрыв в продольном и поперечном направлениях (σ_0 / σ_{90} и срез Z_0 / Z_{90} (между слоями) для стеклопластиков достигает 2–10, что выше, чем для металлов. Анизотропия упругих свойств выражена слабее, чем анизотропия предела прочности. Механические свойства стеклопластиков зависят от температуры, с повышением температуры прочность снижается.

Длительно стеклопластики могут работать при температуре 200–400 °С, однако кратковременно в течение нескольких десятков секунд стеклопластики выдерживают несколько тысяч градусов, являясь аблирующими теплозащитными материалами. Они применяются в авиационной и ракетной технике.

Длительная прочность стеклопластиков зависит от их состава и внешних условий. Лучшие свойства имеют материалы на основе эпоксидных и фенолоформальдегидных смол. Работоспособность стеклопластиков выше, чем ра-

ботоспособность металлов. Некоторые стеклотекстолиты обладают выносливостью при изгибе до $1,5 \cdot 10^7$ циклов. Динамическое сопротивление усталости стеклотекстолитов на различных связующих приведена на рис. 14. Стеклопластики обладают высокой демпфирующей способностью, хорошо работают при вибрационных нагрузках.

Недостатком стеклопластиков является невысокий модуль упругости: $E = 20000 \dots 58000$ МПа, однако по удельной жесткости (E/ρ) они не уступают сталям, алюминиевым сплавам и титану, а по удельной прочности (σ/ρ) при растяжении превосходят металлы.

Однонаправленные стекловолокниты на высокомолекулярных волокнах имеют $\rho = 2200$ кг/м³; $\sigma_b = 2100$ МПа; $E = 70000$ МПа; $a = 300 \dots 500$ кДж/м²; $\varepsilon = 1,34 \dots 2,4\%$; $\sigma/\rho = 96$ км.

Стеклопластики являются конструкционными материалами, применяемыми для силовых изделий в различных отраслях техники: несущие детали летательных аппаратов, кузова и кабины автомашин, автоцистерны, железнодорожные вагоны.

Газонаполненные пластмассы представляют собой гетерогенные дисперсные системы, состоящие из твердой и газообразной фаз. Структура таких пластмасс образована твердым, реже эластичным полимером — связующим, которое образует стенки элементарных ячеек или пор с рас-

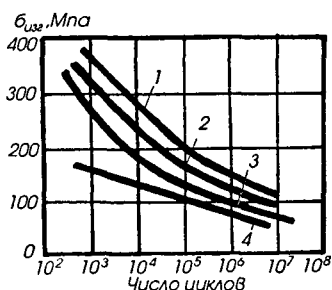


Рис. 14. Динамическое сопротивление усталости стеклотекстолитов на различных связующих:
1 — фенолоформальдегидное;
2 — эпоксидное;
3 — полиэфирное;
4 — кремнийорганическое

пределенной в них газовой фазой — наполнителем. Такая структура пластмасс обуславливает некоторую общность их свойств, а именно — чрезвычайно малую массу и высокие теплозвукоизоляционные характеристики. В зависимости от физической структуры газонаполненные пластмассы делят на пенопласты, поропласты и сотопласты.

Полимерные связующие могут быть как термореактивными, так и термопластичными. Для термопластичных пенопластов наиболее опасны температуры, близкие к температуре текучести, когда значительно снижается прочность материала и избыточное давление газа внутри ячеек может разрушить пенопласт. Для получения эластичных материалов вводят пластификаторы.

Пенопласты — материалы с ячеистой структурой, в которых газообразные наполнители изолированы друг от друга и от окружающей среды тонкими слоями полимерного связующего. Объемная масса пенопластов колеблется от 20 до 300 кг/м³. Замкнуто-ячеистая структура обеспечивает хорошую плавучесть и высокие теплоизоляционные свойства. Коэффициент теплопроводности низкий — от 0,003 до 0,007 Вт/(м·К). Прочность пенопластов невысока и зависит от плотности материала.

Наиболее распространенными термопластичными пенопластами являются пенополистирол (ПС) и пенополивинилхлорид (ПВХ), которые могут использоваться при температурах ± 60 °С; пенополистирол радиопрозрачен. Термореактивные на основе фенолоформальдегидной смолы (ФФ) и фенолкаучуковые (ФК) пенопласты работают до температуры 120–160 °С. Введением в их состав алюминиевой пудры (ФК-20-А-20) удается повысить рабочую температуру пенопласта до 200–250 °С. Термостоек и термостабилен пенопласт К-40 на кремнийорганическом связующем, который кратковременно выдерживает температуру 300 °С. Самовспенивающимися материалами являются пенополиуретан (ППУ) и пенополиэпоксиды (ПЭ), отличающиеся химичес-

кой стойкостью, высокими электроизоляционными свойствами, низким водопоглощением.

Пенопласты применяют для теплоизоляции кабин, контейнеров, приборов, холодильников, рефрижераторов, труб и т. п. Пенополиуретаны и пенополиэпоксиды используют для заливки деталей электронной аппаратуры. Широкое применение пенопласты получили в строительстве и при производстве труднозатопляемых изделий. Пенопласт, являясь легким наполнителем, повышает удельную прочность, жесткость и вибростойкость силовых элементов конструкций. Он используется в авиастроении, судостроении, на железнодорожном транспорте и т. д. Мягкие и эластичные пенопласты (типа поролон) применяют для амортизаторов, мягких сидений, губок.

Физико-механические свойства пенопластов приведены в табл. 4.

Поропласты (губчатые материалы) с открытопористой структурой, вследствие чего присутствующие в них газообразные включения свободно сообщаются друг с другом и с окружающей атмосферой. Их кажущаяся плотность изменяется от 25–60 до 130–500 кг/м³. Поропласты выпускаются эластичными, например, ППУ-Э (на основе сложного полиэфира). На основе поливинилформалей выпускается поропласт ТПВФ, обладающий водопоглощением 400–700% за 2 ч.

Сотопласты изготавливают из тонких листовых материалов, которым придается вначале вид гофра, а затем листы гофра склеивают в виде пчелиных сот. Материалом для сотопластов служат ткани, которые пропитываются различным связующим (фенолоформальдегидным, полиамидным и др.). Сотопласты используют как легкие наполнители в трехслойных панелях, состоящих из слоев сотопласта и приклеенной к ним несущей обшивки. Такая конструкция обеспечивает высокую жесткость и предохраняет от потери устойчивости. Для сотопластов характерны достаточно вы-

Таблица 4

Физико-механические свойства газонаполненных пластмасс

Пено-пласт	Кажущаяся плотность, кг/м³	Рабочая температура, °С	Предел прочности при, МПа:			Модуль упругости при сжатии, МПа	Удельная ударная вязкость, кДж/м²	Водопоглощение за 30 сут., %	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
			растяжении	сжатии	изгибе				
Пенополистирол	25–200	От –60 до 60	0,7–4,2	0,1–3	1–6	55–100	1–1,9	0,05–2	0,035–0,045
Пенополивинилхлорид	50–200	От –60 до 60	1,5–4,5	0,4–2	2–4	80–85	0,7–1,5	0,3	0,040–0,055
Пенополиуретан	60–200	От –60 до 200	1,8–2,8	0,2–3	—	—	0,4–1,5	—	0,03–0,06
Поролон	30–70	От –40 до 100	0,1	—	—	—	—	—	0,03–0,06
Пенофенопласт (ФФ)	200	От –60 до 150	2–1,2	2–4	1,5	—	0,2	—	0,036–0,06
Фенолокаучуковый: (ФК-20) ФК-20-А-20	200	От –60 до 130	2	1,5–3	2,5–3	56	0,8	—	0,035–0,06
	200	200–250	0,8–1,5	1–2,3	1–3	58	0,5–0,75	—	0,055–0,075
Пенополисилоксан (К-40)	250–300	200–300	0,8	1,5–2	—	49,5	—	—	0,04–0,055
Пенополиэпоксид	100–200	От –60 до 200	—	0,3–6	0,5–7	—	0,2–0,3	0,1 за 24 ч	0,03–0,07
Пенокарбамид (мипора)	10–20	От 110 до 130	—	0,05	—	—	0,04–0,20	< 500 за 24 ч	0,026–0,04

ские теплоизоляционные, электроизоляционные свойства и радиопрозрачность.

Сотопласты применяют в виде заполнителей многослойных панелей в авиа- и судостроении для несущих конструкций; при создании наружной теплозащиты и теплоизоляции космических кораблей; в антенных обтекателях самолетов

и др. Сотопласты из полиэтилентерефталатной пленки находят применение для теплоизоляции сосудов в криогенной технике.

7.3. Каучуки и резины

Натуральные и синтетические каучуки. Натуральный каучук (НК) — продукт коагуляции млечного сока (латекса) растений (в основном рода гевей). По химическому строению НК является продуктом полимеризации изопреновых групп $[-CH_2C(CH_3)=CHCH_2-]_n$ с молекулярной массой от 70000 до 250000. Плотность его — 910 ... 920 кг/м³. Структура макромолекул НК в основном линейная, а сегменты этих молекул ориентированы под различными углами к оси макромолекул. Поэтому возникновение механических напряжений в объеме НК сопровождается конформационными изменениями в молекулярной структуре.

Зигзагообразность макромолекул и действие сил межмолекулярного взаимодействия обуславливают высокую эластичность натурального каучука. Наличие неопределенных связей в молекулах делает возможным при определенных условиях их сшивку посредством специальных агентов и перевод каучука в термостабильное состояние.

Синтетический каучук (СК) представляет собой продукт полимеризации однородных и разнородных мономеров углеводородного, нитрильного, сульфидного, силоксанового и других типов. Молекулы синтетических каучуков отличаются от молекул натуральных каучуков большей степенью разветвленности, а сочетания различных звеньев при полимеризации позволяют получать большое разнообразие сополимеров с широким набором физико-механических и специальных свойств.

Основными видами СК, имеющими наиболее важное практическое значение, являются бутадиеновые и бутадиен-стирольные, относимые к группе СК общего назначения,

а также бутадиеннитрильные, кремнийорганические, полиуретановые и каучуки других видов, относящиеся к СК специального назначения. Главное назначение практически всех каучуков — переработка в резинотехнические материалы.

Основным процессом переработки каучука в резину является его вулканизация — процесс сшивки макромолекул каучука при нагреве под действием специальных вулканизирующих агентов в пространственно-сетчатую структуру. Однако разнообразие требований к резинотехническим материалам обуславливает необходимость введения в каучукую основу перед вулканизацией специальных добавок и наполнителей. Требуется также проведение специальной механической или термической предварительной обработки (пластикации) резиновой смеси. Эта переработка позволяет снизить высокоэластическую и повысить пластическую составляющую его деформации, что необходимо для удобства введения и перемешивания ингредиентов резиновой смеси (полуфабриката резины).

Механизм пластикации имеет термоокислительную природу и реализуется путем разрыва макромолекул каучука. Пластикация существенно ускоряется при введении специальных добавок (пептизаторов), способствующих снижению необходимой температуры процесса за счет интенсификации окислительных реакций. Кроме того, облегчению пластикации способствуют масла, воски, смолы или их смеси (так называемые мягчители), которые, распределяясь в объеме каучука, снижают межмолекулярное взаимодействие и облегчают его деформацию. После пластикации и введения наполнителей и пигментов резиновая смесь подвергается вулканизации.

Вулканизация каучуков. Исходная резиновая смесь перед вулканизацией, как правило, включает следующие ингредиенты: 1) каучуковую основу, смешанную с мягчителями, содержание которых достигает 8 ...30% от массы основы; 2) наполнители, представляющие собой высокодисперс-

ные продукты, определяющие как механические свойства резины (сажа, оксид цинка и т. д.), так и служащие только для снижения ее стоимости (мел, тальк, барит); в качестве наполнителей используют также измельченные отходы производства резины и старые резиновые изделия; 3) красители, придающие резине требуемую окраску и в ряде случаев повышающие стойкость резины к старению под действием солнечного света; 4) антиоксиданты, замедляющие старение резины в результате окисления; 5) вулканизирующие агенты, способствующие сшиванию макромолекул каучука при вулканизации.

Основным вулканизирующим агентом для большинства каучуков является сера, образующая поперечные связи между макромолекулами. От содержания серы существенно зависят механические свойства получаемого при вулканизации продукта (вулканизата) (рис. 15). Если массовая доля серы составляет 0,5 ... 5%, частота молекулярной сетки невысока, и вулканизат имеет высокую эластичность (мягкая резина).

При большем содержании серы повышается твердость резины (полуэбонит), а при массовой доле ее 30 ... 50% получается твердый материал, называемый эбонитом.

В качестве других вулканизирующих агентов используют селен, оксиды металлов и другие вещества. В частности, каучуки, синтезированные на основе диенов, вулканизируются органическими перекисями (перекисная вулканизация), хино-

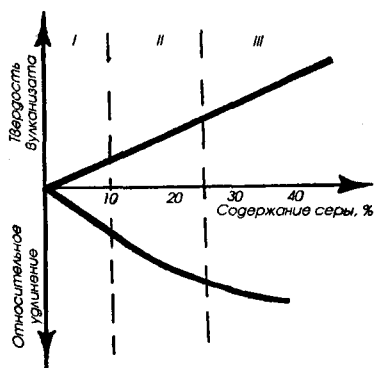


Рис. 15. Изменение свойств резины от содержания серы

нами, алкилфенолоформальдегидными смолами, полигалогенсодержащими соединениями, а также действием ионизирующей радиации (радиационная вулканизация) и ультрафиолетовых лучей (фотовулканизация). Бутадиеновые и бутадиен-стирольные каучуки могут вулканизироваться при нагревании до 190 ...200 °С в отсутствие вулканизирующих агентов (термовулканизация), неолефиновые полимеры — только в присутствии бессерных агентов или под действием радиации.

Вулканизация, приводящая к образованию сшитой молекулярной сетки, резко изменяет весь комплекс свойств исходного каучука, превращая его в качественно иной материал с повышенными прочностью, модулем упругости, твердостью, газонепроницаемостью, тепло- и морозостойкостью, стойкостью к действию растворителей. Так, например, прочность его при растяжении возрастает в десятки раз (от 1 ...1,5 МПа до 35 МПа), и вулканизат приобретает износостойкость. Возрастание прочности каучука при вулканизации объясняется не только сшивкой молекул, физической адсорбцией и химическим взаимодействием на границе раздела каучука и активного наполнителя, но и структурированием высокодисперсного наполнителя в сетчатый каркас. Дополнительным фактором упрочнения синтетических каучуков является их полимеризация по углеродным связям.

Важнейшим параметром процесса вулканизации является его длительность, поскольку наряду со сшивкой и структурированием в резиновой смеси протекают процессы деструкции (разрыва молекул) под действием кислорода и при высокой температуре. Поэтому используются понятия оптимума вулканизации (время, за которое достигается наилучшее сочетание свойств резины) и плато (период вулканизации, в течение которого обеспечиваются свойства резины, близкие к оптимальным). При перевулканизации свойства резины ухудшаются, так как снижается степень сшивки молекул под влиянием деструкции (так называемая ре-

версия вулканизации). Данное явление особенно характерно для вулканизации натуральных каучуков.

Способность резиновых смесей к вулканизации определяет особенности процесса переработки их в изделия. Процесс вулканизации проводят на различном оборудовании при температуре 140 ... 180 °С.

Свойства резин. Определяющее влияние на свойства резин оказывает каучуковая основа, от которой зависят их физико-механические, прочностные, защитные и другие свойства. Тем не менее все резины имеют общие закономерности поведения в условиях действия механических факторов, связанные с их уникальной способностью обратимо деформироваться.

Модуль упругости резин (0,5 ... 0,8 МПа) при небольших степенях растяжения на 4–5 порядков ниже модуля упругости стали. В области малых деформаций их модуль сдвига составляет примерно 1/3 от модуля упругости. При механическом нагружении резин наблюдаются релаксационные явления, т. е. запаздывание реакции материала на механическое воздействие.

В инженерной практике наиболее часто пользуются показателями механических свойств резин при их статическом нагружении. Различают прочностные и релаксационные свойства резин.

В качестве характеристик механических свойств резин (табл. 5) используют предел прочности при растяжении (f_p) (резина без наполнителей), относительное удлинение при разрыве (ϵ_p), сопротивление раздиру (В), относительное остаточное удлинение, условное напряжение при заданном относительном удлинении в процессе растяжения с заданной скоростью, а также твердость. Общие требования к физико-механическим испытаниям резин и изготовлению образцов из них приведены в ГОСТ 269–66.

На механические свойства резин существенное влияние оказывает температура, с повышением которой снижаются

Таблица 5

Механические свойства резин

Каучук-основа	f_p^* , МПа	f_p , МПа	ϵ_p , %	B , кН/м	Твердость по Шору
Изопропеновый	20...30	15...35	300...800	20...150	30...95
Бутадиеновый	2...8	10...25	300...800	20...70	40...90
Бутадиен-стирольный	2...6	10...30	250...800	15...70	40...95
Бутадиен-нитрильный	3...7	10...30	200...700	25...85	35...95
Хлоропреновый	10...30	10...30	100...800	20...80	30...95
Бутиловый	3...20	8...23	200...800	20...80	35...90
Этиленпропиленовый	2...7	10...25	100...800	20...60	30...95
Хлорсульфированный полиэтилен	4...10	10...24	100...700	30...75	40...95
Акрилатный	2...4	8...15	100...500	20...45	40...90
Фторсодержащий	3...7	10...25	100...450	15...60	50...90
Кремний органический	1	4...12	100...800	10...45	30...90
Полиуретановый	20...50	20...60	200...800	30...130	36...95

*резина без наполнителей

их прочность и твердость (табл. 6). При этом скорость снижения показателей механических свойств выше у резин на основе ненасыщенных каучуков, а для кремнийорганических каучуков эта скорость минимальна. Важнейшими характеристиками резин многих типов являются их износостойкость и коэффициент трения. Для резин, как и для других твердых материалов, различают усталостный, абразивный, коррозионно-механический и эрозионный виды изнашивания. Специфическим видом изнашивания резин является «скатывание», когда при трении микронеровности поверхности резины деформируются, сворачиваются в скатку и отрываются от поверхности. Интенсивность и скорость изнашивания резин резко возрастают при температуре выше 150 °С. Однако при температуре 100 °С и умеренных контактных давлениях резина более износостойка, чем сталь, и из нее изготавливают покрытия канатов, желобов и даже рабочих органов машин, осуществляющих транспортировку горных пород. Обычно износостойкость резин при абразивном изнашивании скатыванием определяется их прочностью при

Таблица 6

Зависимость механических свойств резин от температуры

Каучук-основа	f_p , МПа, при температуре, °С			ε_p , %, при температуре, °С		
	22	121	204	22	121	204
Натуральный	27	15	1...3	500	500	80
Бутадиен-стирольный	19	8	1...2	450	250	60
Бутадиен-нитрильный	18	5	1,3	500	120	20
Хлоропреновый	23	11	1...3	750	350	100
Бутдиловый	14	8	2...5	550	250	80
Этилен-пропиленовый	17	14	2,8	500	400	100
Хлорсульфированный полиэтилен	14	4	1,4	300	60	20
Акрилатный	12	9	1,5	450	400	150
Фторсодержащий	15	4	1...2	250	200	75
Кремний-органический	7	4	3,3	300	200	100
Полиуретановый	30	12	1,4	500	300	140

растяжении и эластичностью, а при усталостном изнашивании — усталостной долговечностью.

Механизм механического изнашивания резин состоит в образовании раздиров или трещин на поверхности, когда сдвиговые напряжения в материале становятся равными пределу его прочности на растяжение. Поэтому резины характеризуются критическим значением сдвиговых напряжений, ниже которого наблюдается усталостное изнашивание, а выше — абразивное или изнашивание скатыванием. Критическое сдвиговое напряжение зависит от коэффициента трения. Для большинства типов резин, работающих в контакте с другими материалами, необходимо снижать коэффициент трения. С этой целью на поверхности резин наносят тонкие слои фторсодержащих смол или подвергают поверхностный слой бромированию или фторированию. Снижение коэффициента трения имеет также место при радиационном облучении поверхности резины. Использование этого явления позволило создать так называемые антифрикционные элас-

томеры (сверхскользящие резины), применяемые в вакуумной технике и других областях машиностроения.

Кроме вышеперечисленных свойств, оценивается морозостойкость резин (ГОСТ 13808–79), их термостойкость или сопротивление термическому старению (ГОСТ 9.024–74), стойкость к климатическому старению (ГОСТ 9.066–76), озоностойкость (ГОСТ 9.064–76), биостойкость (ГОСТ 9.049–75), стойкость в жидких средах (ГОСТ 9.030–74, ГОСТ 9.068–76 и ГОСТ 9.065–76), диэлектрические свойства (ГОСТ 643 3.3–71), а также пожароопасность и коррозионная агрессивность по методикам, общим для полимерных материалов. Сравнительные характеристики резин разных типов, получаемых вулканизацией различных каучуков, приведены в табл. 7.

Классификация резин и их применение. Резины поставляются потребителю в виде полуфабрикатов — резиновых смесей, готовых для переработки в изделия путем формования, армирования и вулканизации, а также в виде вулканизированных пластин, шнуров или готовых изделий (лент, ремней, рукавов, шин и т. д.).

В название марки резиновой смеси включаются кодированные обозначения механических свойств, типа резины по тепловому старению, морозостойкости, маслостойкости и другим признакам.

Готовые резины (вулканизаты) делятся на две основные группы — общего и специального назначения.

Резины общего назначения. К группе резин общего назначения относят вулканизаты неполярных каучуков — НК, СКВ, СКС, СИ.

НК — натуральный каучук, является полимером изопрена (C_5H_8)_n, растворяется в жирных и ароматических растворителях (бензине, бензоле, хлороформе, сероуглероде и др.), образуя вязкие растворы, применяемые в качестве клеев. При нагреве выше 80–100 °С каучук становится пластичным и при 200 °С начинает разлагаться. При температуре –70 °С НК становится хрупким. Обычно НК аморфен. Однако при

Таблица 7

Свойства резины

Показатель	Каучук-основа											
	Натуральный	Бутадиенстирольный	Изопреновый	Бутадиеновый стереорегулярный	Бутил-каучук	Этиленпропиленовый	Хлорпреновый	Бутадиеннитрильный	Уретановый	Полисульфидный	Фторсодержащий	Кремнийорганический
Прочность при растяжении резины:												
наполненных	X	X	X	У	У	У	X	У	О	П	У	П
пенаполненных	X	П	X	П	У	П	X	П	О	П	У	П
Сопротивление раздиру	О	П	X	У	X	У	X	П	О	П	У	П
Износостойкость	X	X	X	О	У	X	X	X	О	П	У	У
Эластичность	О	У	О	О	П	X	У	У	У	П	П	П
Температура эксплуатации, °С:												
отрицательная	60	40	60	80	30	35	35	40	15	45	45	150
положительная	150	150	150	150	190	200	180	170	100	180	300	250
Атмосферостойкость	У	У	У	У	О	О	О	У	X	X	X	О
Стойкость к окислению	У	У	У	У	О	О	X	У	X	X	О	X
Маслостойкость	П	П	П	П	П	У	X	О	О	О	X	У
Стойкость к растворителям:												
алифатическим	П	П	П	П	П	П	X	X	X	О	X	X
ароматическим	П	П	П	П	П	П	У	У	П	О	—	X
хлорированным	П	П	П	П	П	П	П	П	П	О	—	П

Обозначения: О — отличительные свойства, X — хорошие, У — удовлетворительные, П — плохие.

длительном хранении возможна его кристаллизация. Кристаллическая фаза возникает также при растяжении каучука, что значительно увеличивает его прочность. Для получения резины НК вулканизуют серой. Резины на основе НК отличаются высокой эластичностью, прочностью, водо- и газонепроницаемостью, высокими электроизоляционными свойствами: $\rho_v = 3 \cdot 10^{14} \div 23 \cdot 10^{18} \text{ Ом} \cdot \text{см}$; $\epsilon = 2,5$.

СКВ — синтетический каучук бутадиеновый (дивинильный). Формула полибутадиена $(C_4H_6)_n$. Он является некристаллизующимся каучуком и имеет низкий предел прочности при растяжении, поэтому в резину на его основе необходимо вводить усиливающие наполнители. Морозостойкость бутадиенового каучука невысокая (от -40 до -45 °С). Он набухает в тех же растворителях, что и НК. Стереорегулярный дивинильный каучук СКД по основным техническим свойствам приближается к НК. Дивинильные каучуки вулканизируются серой аналогично натуральному каучуку.

СКС — бутадиенстирольный каучук, получается при совместной полимеризации бутадиена (C_4H_6) и стирола $(C_6H_5-CH=CH_2)$. Это самый распространенный каучук общего назначения.

В зависимости от процентного содержания стирола каучук выпускают нескольких марок: СКС - 10, СКС - 30, СКС - 50. Свойства каучука зависят от содержания стирольных звеньев. Так, например, чем больше стирола, тем выше прочность, но ниже морозостойкость. Из наиболее распространенного каучука СКС-30 получают резины с хорошим сопротивлением старению и хорошо работающие при многократных деформациях. По газонепроницаемости и диэлектрическим свойствам они равноценны резинам на основе НК. Каучук СКС-10 можно применять при низких температурах (от -74 до -77 °С). При подборе соответствующих наполнителей можно получить резины с высокой механической прочностью.

СКИ — синтетический каучук изопреновый — продукт полимеризации изопрена (C_5H_8) . Получение СКИ стало возможным в связи с применением новых видов катализаторов. По строению, химическим и физико-механическим свойствам СКИ близок к натуральному каучуку. Промышленно выпускаются каучуки СКИ-3 и СКИ-3П, наиболее близкие по свойствам к НК; каучук СКИ-3Д, предназначен

ный для получения электроизоляционных резин, СКИ-3В — для вакуумной техники.

Резины общего назначения могут работать в среде воды, воздуха, слабых растворов кислот и щелочей. Интервал рабочих температур составляет от -35 до $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Из этих резин изготавливают шины, ремни, рукава, конвейерные ленты, изоляцию кабелей, различные резинотехнические изделия.

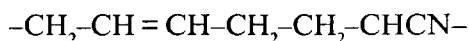
Резины специального назначения. Специальные резины подразделяют на несколько видов: маслобензостойкие, теплостойкие, светоозоностойкие, износостойкие, электротехнические, стойкие к гидравлическим жидкостям.

Маслобензостойкие резины получают на основе каучуков хлоропренового (наирит), СКН и тиокола.

Наирит является хлоропреновым каучуком. Хлоропрену соответствует формула $\text{CH}_2\text{--CCl--CH=CH}_2$.

Вулканизация может проводиться термообработкой даже без серы, так как под действием температуры каучук переходит в термостабильное состояние. Резины на основе наирита обладают высокой эластичностью, вибростойкостью, озоностойкостью, устойчивы к действию топлива и масел, хорошо сопротивляются тепловому старению (окисление каучука замедляется экранирующим действием хлора на двойные связи). По температуроустойчивости и морозостойкости (от -35 до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) они уступают как НК, так и другим СК. Электроизоляционные свойства резины на основе полярного наирита ниже, чем у резины на основе неполярных каучуков. (За рубежом полихлоропреновый каучук выпускается под названием неопрен, пербунал-С и др.).

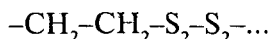
СКН — бутадиен-нитрильный каучук — продукт совместной полимеризации бутадиена с нитрилом акриловой кислоты:



В зависимости от состава каучук выпускают следующих марок: СКН-18, СКН-26, СКН-40. (Зарубежные марки:

хайкар, пербунан, буна-N и др.). Присутствие в молекулах каучука группы CN сообщает ему полярные свойства. Чем выше полярность каучука, тем выше его механические и химические свойства и тем ниже морозостойкость (например, для СКН-18 от -50 до -60 °С, для СКН-40 от -26 до -28 °С). Вулканизируют СКН с помощью серы. Резины на основе СКН обладают высокой прочностью ($\sigma_b = 35$ МПа), хорошо сопротивляются истиранию, но по эластичности уступают резинам на основе НК, превосходят их по стойкости к старению и действию разбавленных кислот и щелочей. Резины могут работать в среде бензина, топлива, масел в интервале температур от -30 до 130 °С. Резины на основе СКН применяют для производства ремней, конвейерных лент, рукавов, маслобензостойких резиновых деталей (уплотнительные прокладки, манжеты и т. п.)

Полисульфидный каучук, или тиокол, образуется при взаимодействии галоидопроизводных углеводородов с многосернистыми соединениями щелочных металлов:

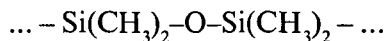


Тиокол вулканизируется перекисью. Присутствие в основной цепи макромолекулы серы придает каучуку полярность, вследствие чего он становится устойчивым к топливу и маслам, к действию кислорода, озона, солнечного света. Сера также сообщает тиоколу высокую газонепроницаемость (выше, чем у НК), поэтому тиокол хорошо герметизирующий материал. Механические свойства резины на основе тиокола невысокие. Эластичность резин сохраняется при температуре от -40 до -60 °С. Теплостойкость не превышает $60-70$ °С, тиоколы новых марок работают при температуре до 130 °С.

Акрилатные каучуки — сополимеры эфиров акриловой (или метакриловой) кислоты с акрилонитрилом и другими полярными мономерами — можно отнести к маслобензостойким каучукам. Каучуки выпускают марок БАК-12,

БАКХ-7, ЭАХ. Для получения высокопрочных резин вводят усиливающие наполнители. Достоинством акрилатных резин является стойкость к действию серосодержащих масел при высоких температурах; их широко применяют в автомобилестроении. Они стойки к действию кислорода, достаточно теплостойки, обладают адгезией к полимерам и металлам. Недостатками БАК являются малая эластичность, низкая морозостойкость, невысокая стойкость к воздействию горячей воды и пара.

Теплостойкие резины получают на основе каучука СКТ (синтетический каучук теплостойкий), представляет собой кремнийорганическое (полисилоксановое) соединение с химической формулой



Каучук вулканизуется перекисями и требует введения усиливающих наполнителей (белая сажа). Присутствие в основной молекулярной цепи прочной силоксановой связи придает каучуку высокую теплостойкость. Так как СКТ слабо полярен, он обладает хорошими диэлектрическими свойствами. Диапазон рабочих температур СКТ составляет от -60 до 250°C . Низкая адгезия, присущая кремнийорганическим соединениям (вследствие их слабой полярности), делает СКТ водостойким и гидрофобным (например, применяется для защиты от обледенения). В растворителях и маслах он набухает, имеет низкую механическую прочность, высокую газопроницаемость, плохо сопротивляется истиранию. При замене метильных групп (CH_3) другими радикалами получают другие виды силоксановых каучуков. Каучук с винильной группой (СКТВ) устойчив к тепловому старению и обладает меньшей текучестью при сжатии, температура эксплуатации от -55 до 300°C . Вводя фенильную группу (C_6H_5), получают каучук (СКТФВ), обладающий повышенной морозостойкостью (от -80 до -100°C) и сопротивляемостью к действию радиации. Можно сочетать различные радикалы,

обрамляющие силоксановую связь. Так, фенилвинилсилоксановый каучук имеет повышенные механические свойства. Если ввести в боковые группы макромолекулы СКТ атомы или группу CN, приобретает устойчивость к топливу и маслам. Введение в основную цепь атомов бора, фосфора дает возможность повысить теплостойкость резин до 359–400 °С и увеличить их клеящую способность. Силоксановые резины сгорают при 600–700 °С, а в течение нескольких секунд выдерживают 3000 °С.

Морозостойкими являются резины на основе каучуков, имеющие низкие температуры стеклования. Например, резины на основе СКС-10 и СКД могут работать при температуре до –60 °С; НК, СКВ, СКС-30, СКН — до –50 °С, СКТ — ниже –75 °С.

Светозоностойкие резины вырабатывают на основе насыщенных каучуков — фторсодержащих (СКФ), этиленпропиленовых (СКЭП), бутилкаучука.

Фторсодержащие каучуки получают сополимеризацией ненасыщенных фторированных углеводородов (например, $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$, $\text{CH}_2 = \text{CF}$, и др.). Отечественные фторкаучуки выпускают под марками СКФ-32, СКФ-26, зарубежные — кель-Ф и вайтон. Каучуки устойчивы к тепловому старению, воздействию масел, топлива, различных растворителей (даже при повышенных температурах), негорючи. Вулканизированные резины обладают высоким сопротивлением истиранию. Теплостойкость длительная (до 300 °С). Недостатками является малая стойкость к большинству тормозных жидкостей и низкая эластичность. Резины из фторкаучуков широко применяют в авто- и авиапромышленности.

СКЭП — сополимер этилена с пропиленом — представляет собой белую каучукообразную массу, которая обладает высокой прочностью и эластичностью, очень устойчива к тепловому старению, имеет хорошие диэлектрические свойства. Кроме СКЭП, выпускают тройные сополимеры

СКЭПТ (за рубежом близкие по свойствам каучуки — вис-талом и дутрал).

Резины на основе фторкаучуков и этиленпропилена стойки к действию сильных окислителей (HNO_3 , H_2O_2 и др.), применяются для уплотнительных изделий, диафрагм, гибких шлангов и т. д., не разрушаются при работе в атмосферных условиях в течение нескольких лет.

Хлорсульфополиэтилен (ХСПЭ) является насыщенным полимером. Его вулканизация основана на взаимодействии с группами SO_2Cl и Cl . Вулканизаты — ХСПЭ имеют высокую прочность ($\sigma_{\text{в}} = 16 \div 26$ МПа), относительное удлинение $\epsilon = 280 \div 560\%$. Они обладают повышенным сопротивлением истиранию при нагреве, озono-, масло- и бензостойки, хорошие диэлектрики. Интервал рабочих температур от -60 до 215°C . Применяют эти резины как конструкционный и защитный материал (противокоррозионные, не обрастающие в морской воде водорослями и микроорганизмами покрытия, для защиты от воздействия γ -излучения).

Бутилкаучук (БК) получают совместной полимеризацией изобутилена с небольшим количеством изопрена (2–3%).

В бутилкаучуке мало ненасыщенных связей, вследствие чего он обладает стойкостью к кислороду, озону и другим химическим реагентам. Каучук кристаллизующийся, что позволяет получать материал с высокой прочностью (хотя эластические свойства низкие). Каучук обладает высоким сопротивлением истиранию и высокими диэлектрическими характеристиками. По температуростойкости уступает другим резинам, превосходя их по газо- и паронепроницаемости.

Бутилкаучук — химически стойкий материал. В связи с этим он в основном предназначен для работы в контакте с концентрированными кислотами и другими химикатами; кроме того, его применяют в шинном производстве (срок службы покрышек в 2 раза выше, чем покрышек из НК).

Износостойкие резины получают на основе полиуретановых каучуков СКУ.

Полиуретановые каучуки обладают высокой прочностью, эластичностью, сопротивлением истиранию, маслобензостойкостью. В структуре каучука нет ненасыщенных связей, поэтому он стоек к кислороду и озону, его газонепроницаемость в 10–20 раз выше, чем газопроницаемость НК. Рабочие температуры резин на его основе составляют от -30 до 130 °С. На основе сложных полиэфиров вырабатывают каучуки СКУ-7, СКУ-8, СКУ-50, на основе простых полиэфиров — СКУ-ПФ, СКУ-ПФЛ. Последние отличаются высокой морозостойкостью (для СКУ-ПФ — до -75 °С) и гидролитической стойкостью. Уретановые резины стойки к воздействию радиации. Зарубежные названия уретановых каучуков — вулколлан, адипрен, джентан, урепан. Резины на основе СКУ применяют для автомобильных шин, конвейерных лент, обкладки труб и желобов для транспортирования абразивных материалов, обуви и др.

Электротехнические резины включают электроизоляционные и электропроводящие резины. Электроизоляционные резины, применяемые для изоляции токопроводящей жилы проводов и кабелей, для специальных перчаток и обуви, изготавливают только на основе неполярных каучуков НК, СКВ, СКС, СКТ и бутылкаучука. Для них $\rho_v = 10^{11} \div 10^{15}$ Ом·см.

Электропроводящие резины для экранированных кабелей получают из каучуков НК, СКН, наирита, особенно из полярного каучука СКН-26 с введением в их состав углеродной сажи и графита (65–70%). Для них $\rho_v = 10^2 \div 10^4$ Ом·см.

Резину, стойкую к воздействию гидравлических жидкостей, используют для уплотнения подвижных и неподвижных соединений гидросистем, рукавов, диафрагм, насосов; для работы в масле применяют резину на основе каучука СКН, набухание которой в жидкости не превышает 1–4%. Для кремнийорганических жидкостей применимы неполярные резины на основе каучуков НК, СКМС-10 и др.

Влияние факторов эксплуатации на свойства резин. В процессе эксплуатации резиновые изделия подвергаются различным видам старения (световое, озонное, тепловое, радиационное, вакуумное и др.), что снижает их работоспособность; изменение свойств может быть необратимым. Стойкость резин при старении зависит от степени ненасыщенности каучука, гибкости макромолекул, прочности химической связи в цепи, способности к ориентации и кристаллизации. Изменение свойств оценивается по изменению прочностных и упругих характеристик; по восстанавливаемости резины (изменение величины деформации во времени после снятия нагрузки), стойкости к раздиру (концентрации напряжений).

Прочность кристаллизующихся каучуков (НК, бутилкаучук, хлоропрен, СКИ), даже без наполнителей, составляет 20–30 МПа. Работоспособность, долговечность резин при динамическом нагружении определяется усталостной прочностью. Под действием атмосферных условий, озона происходит растрескивание напряженных резин из ненасыщенных каучуков (НК, БНК, БСК); стойки к озонному старению насыщенные каучуки (СКФ, СКТ, ЭП). Свет вызывает фотоокисление каучуков, которое зависит от наличия в них двойных связей. По убыванию скорости фотоокисления каучуки можно расположить в ряд: НК > СКВ > СКС > БК. Светостойки резины из СКФ и СКТ. Фотопроцесс ускоряется при повышении температуры. Скорость старения резин в напряженном состоянии выше, чем в свободном состоянии. Повышение озоностойкости достигается введением соответствующих ингредиентов и нанесением защитной пленки (из полиуретана). Сроки службы и хранения изделий из резины определяются по изменению остаточной деформации сжатия, которая для уплотнительных материалов допускается до 80%, и релаксации напряжения 0,2.

Термическая стойкость. Прочность химических связей в макромолекулах и их структура определяют терми-

ческую стойкость полимеров. По увеличению термической стойкости каучуки располагаются следующим образом: тикол < НК < БНК < БСК < СКЭП < СКФ < СКТ.

При повышенных температурах (150 °С) органические резины теряют прочность после 1–10 ч нагрева, резины на основе СКТ могут при этой температуре работать длительно. Прочность силоксановой резины при нормальной температуре меньше, чем прочность органических резин, при 200 °С их прочности одинаковы, а при температуре 250–300 °С она даже выше. Особенно ценны резины на основе СКТ при использовании их во время длительного нагрева.

При повышенных температурах протекает деструкция макромолекул, выделяются жидкие газообразные продукты, образуются циклические и ароматические структуры, обладающие высокой термостойкостью. При температуре в сотни и тысячи градусов термическая стойкость определяется по потере половины массы полимера за 30 мин (например, для НК, СКИ это 330 °С, для СКД — 410 °С).

Действие отрицательных температур. При низких температурах снижаются и даже полностью утрачиваются высокоэластические свойства, происходит переход в стеклообразное состояние и возрастание жесткости резины в тысячи и десятки тысяч раз. Коэффициент морозостойкости (уровень потери свойств) при сдвиге больше, чем при сжатии и растяжении ($K_{м\text{сдв}} > K_{м\text{сж}} > K_{м\text{раст}}$).

Действие ионизирующего излучения на резину — радиационное старение. На стойкость к радиации влияет природа каучука, ингредиентов, защитных добавок (антирадов), среда. Наибольшая скорость старения у резин на основе структурирующихся каучуков (СКН, наирит, СКВ), под действием радиации у этих резин увеличивается твердость, уменьшается ϵ . Наименьшая скорость старения у резин на основе НК, СКИ-ЗЮ СКЭП. Деструктируют резины из бутилкаучука БК. Во фторкаучуке происходит сшивание линейных макромолекул, при этом растут твердость и модуль

упругости, а σ снижается незначительно. В порядке повышения относительной радиационной стойкости резин каучуки располагаются в следующий ряд: бутилкаучук < фторсодержащие каучуки < силиконовый каучук < хлоропреновый < акрилатный < бутадиен-нитрильный, бутадиен-стирольный < натуральный < этиленпропиленовый < уретановый. Наиболее стойкими к старению являются уретановые резины (в макромолекулах каучука содержатся фенильные кольца).

Резины на основе каучуков СКН и НК широко применяют в ядерной технике для изготовления уплотнительных резинотехнических деталей (РТД).

Действие вакуума. Резиновые уплотнители могут работать в вакууме при различных температурах, в агрессивных средах, под высоким давлением. Однако недостатками резины являются газопроницаемость, газовыделение, термоокисляемость. Оценка вакуумостойкости делается по потере массы и зависит от типа каучука. По вакуумостойкости каучуки условно разделяют на три группы: 1 — устойчивые в вакууме (термовакuumная стойкость, выше термоокислительной) — СКИ-3, СКД, СКМС-10, СКЭП, СКФ-26, СКТФ-50, СКТФТ-100; 2 — устойчивые в вакууме (термовакuumная стойкость ниже термоокислительной) — СКТ, СКТВ-1, СКТФБ-803; 3 — неустойчивые в вакууме — СКУ, ПХП, СКН-40, СКФ-32.

В промышленности в основном используются резины на основе каучуков НК, СКИ-3, СКН-40, СКФ-26.

7.4. Пленкообразующие материалы

Пленкообразующими веществами традиционно называют компоненты лакокрасочных материалов, обеспечивающие формирование пленки при нанесении их на твердую поверхность. Под пленками при этом понимают сплошные тонкие слои (не более 0,25 мм) лаков и красок. Развитие техники и прогресс в области полимеров привели к образо-

ванию еще трех классов материалов, которые могут быть отнесены к пленкообразующим по основному признаку образования сплошного слоя, — клеи, герметики и пленки полимеров. Пленки лакокрасочных материалов закрепляются на свободных поверхностях твердого тела, пленки клеев и герметиков существуют в виде прослойки, закрепленной между двумя сопряженными поверхностями, полимерные пленки являются самостоятельными изделиями. Лакокрасочные материалы играют важную роль в защите металлов от коррозии и действия других вредных факторов окружающей среды. Клеи все более широко применяются для соединения деталей и конструкций способом склейки. В связи с быстрым развитием вакуумной техники существенное значение приобретают герметизирующие (уплотнительные) материалы. Материалы на основе полимеров используют в качестве пленкообразующих лакокрасочных, а также клеев и пленок для упаковки различных изделий. Поскольку под действием нагрузки и других внешних факторов пленочные материалы отличаются рядом принципиальных особенностей (важную роль при этом играют их поверхностные свойства), изучение свойств пленок и разработка новых видов пленкообразующих материалов являются актуальной проблемой материаловедения.

К **лакокрасочным материалам** относятся жидкие составы на различной основе, способные при нанесении на твердую поверхность высыхать с образованием пленок — покрытий. Назначение таких покрытий — защита поверхности изделий из металлов, дерева, пластмасс, бетона и других материалов от разрушения, придание им изоляционных и декоративных свойств.

По составу основные лакокрасочные материалы делят на лаки, эмали и масляные краски (вспомогательными лакокрасочными материалами являются грунтовки, шпатлевки и грунтшпатлевки), по назначению — на атмосферостойкие, водостойкие, специальные, маслбензостойкие, хи-

мически стойкие, термостойкие и электроизоляционные (ГОСТ 9825–73).

Главными компонентами лакокрасочных материалов в общем случае являются пленкообразующие вещества, растворители, пластификаторы, сиккативы или отвердители, антистарители, красители или пигменты, разбавители, наполнители и добавки.

Пленкообразующие вещества в лакокрасочных материалах — высокомолекулярные соединения различной природы: растительные масла, природные смолы, конденсационные и полимеризационные синтетические смолы, эфиры целлюлозы. Наибольшее распространение в настоящее время получили пленкообразующие вещества на основе синтетических смол.

Растворители и разбавители являются технологическими летучими вспомогательными компонентами лакокрасочных материалов, придающими им требуемую вязкость (малярную консистенцию) для нанесения сплошной пленки. В качестве растворителей и разбавителей применяют углеводороды, спирты, кетоны, сложные и простые эфиры. Растворители, как правило, выполняют роль активного компонента, действующего на пленкообразующее вещество, а разбавители используются лишь для снижения вязкости готовой композиции и обычно испаряются быстрее, чем растворители. К наиболее распространенным растворителям лакокрасочных материалов относятся ацетон, бензин, скипидар, толуол, уайтспирит, этилацетат, а к разбавителям — бензол, смесь этилцеллюлозы и этанола и др.

Пластификаторы (мягчители) предназначены для повышения эластичности лакокрасочных составов. К важнейшим из них относятся касторовое масло, дибутилфталат, трикрезилфосфат и др.

Сиккативы применяют для ускорения высыхания пленкообразующих материалов, приготовленных в основном на растительных маслах. В качестве сиккативов чаще всего

используют соли свинца, марганца, кобальта, цинка и кальция, образованные жирными, смоляными и нафтеновыми кислотами.

Отвердителями пользуются при структурировании (сшивке) линейных синтетических смол (например, эпоксидных).

Антистарители (антиоксиданты) вносят в лакокрасочные материалы для уменьшения влияния кислорода воздуха на покрытия.

Красители представляют собой органические соединения, а пигменты — тонкодисперсные порошки, придающие определенный цвет покрытию.

Наполнители, в качестве которых используют барит, сернокислый барий, тальк, мел и другие вещества, способствуют повышению кроющей способности (укрывистости) лакокрасочных составов и механических свойств получаемого покрытия.

Добавки вводят в состав лакокрасочных материалов с целью повышения адгезии их к укрываемой поверхности. Обычно их относят к классу поверхностно-активных веществ (соли жирных кислот, триэтиламин и т. д.).

Сочетая указанные выше компоненты, получают лакокрасочный материал с требуемым набором свойств.

Лаки представляют собой растворы пленкообразующего вещества (смол) в органических растворителях с добавлением в ряде случаев пластификаторов, сиккативов, отвердителей и красителей.

Эмали (эмалевые краски) являются суспензиями пигментов или их смесей с наполнителями в лаках.

Масляные краски готовят на основе растительных масел, загущенных пигментами. Грунтовки являются композициями лаков и пигментов. Они обладают защитными свойствами и высокой адгезией к укрываемой поверхности и служат подстилающим слоем для лакокрасочного покрытия. Шпатлевки представляют собой высоконаполненные

составы на основе специальных лаков с содержанием пигментов и наполнителей до 85...90%.

Их наносят обычно на грунтовки для выравнивания укрываемой поверхности перед нанесением эмали или краски.

Лакокрасочное покрытие образуется, как правило, последовательным нанесением на укрываемую поверхность указанных выше лакокрасочных материалов. При этом в общем случае покрытие состоит из нескольких слоев (рис. 16). Технология получения лакокрасочного покрытия включает тщательную подготовку поверхности изделия (выравнивание, очистку, обезжиривание, фосфатирование и т. д.) и нанесение на нее лакокрасочных материалов намазыванием, распылением, окунанием или обливанием в зависимости от вида материала и геометрии изделия.

Основными характеристиками лакокрасочных покрытий являются адгезия к укрываемой поверхности (ГОСТ 15140–78); атмосферостойкость (ГОСТ 6992–68); стойкость к воде, растворам солей, кислотам и щелочам, минеральным маслам и бензину; термостойкость или теплостойкость; укрывистость или кроющая способность (ГОСТ 8784–75).

В технике наиболее широко используют масляные краски, битумные лаки и эмали, алкидные и алкидно-стирольные эмали, фенолоформальдегидные лаки и эмали, эмали на эпоксидных смолах и эфирах целлюлозы (табл. 8). В последние годы

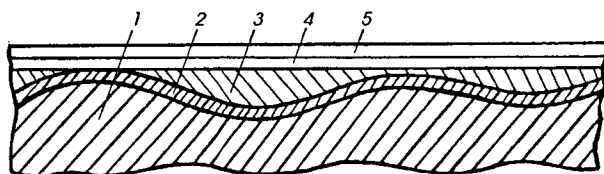


Рис. 16. Лакокрасочное покрытие:

- 1 — укрываемая поверхность; 2 — грунт; 3 — шпатлевка;
4 — лакокрасочная пленка (один или несколько слоев);
5 — пленка лака

все более широкое распространение находят полиуретановые лаки и эмали, а также лакокрасочные материалы на кремний-органической и полиамидной основах, на основе сополимеров винилхлорида и акриловых сополимеров. Кроме того, к перспективным лакокрасочным материалам часто относят полимеры в виде порошков.

Таблица 8

*Свойства и область применения
некоторых лакокрасочных материалов*

Лакокрасочный материал	Покрыва- емый материал	Время высыхания при 20°C, ч	Укрывистость, г/м ²	Твердость, усл. ед.	Гибкость, мм, не более	Условия эксплуатации изделий
Масляная краска: сурик железный	Метал- лы, дре- весина	24	35	0,12	—	Атмосферные, в условиях уме- ренного климата
Охра	Металлы	24	180	0,11	—	То же
Битумный лак каменно- угольный	Черные металлы, древесина	6	37	—	5	Атмосферные, при действии морской воды
Алкидный лак пентафталевый	Окра- шенные металлы и древе- сина	5	—	0,2	1	Атмосферные, внутри помещений
Алкидная эмаль пентафталевая	Металлы	0,15	40...120	0,15...0,35	1...3	Атмосферные, в условиях уме- ренного климата
Кремнийоргани- ческая эмаль термостойкая	Детали электро- оборудов- ания	3	—	0,5	1	Атмосферные, при температуре от - 60 до 250°C
Нитроцеллюлоз- ная эмаль	Металлы	0,15	-	0,65	5	Атмосферные, при температуре от - 40 до 60°C
Перхлорвинилю- вая эмаль	Металлы	1	—	0,25	1	Атмосферные, при температуре от - 60 до 100°C

Клеящие материалы и герметики. Клеи и герметики относятся к пленкообразующим материалам и имеют много общего с ними.

Это растворы или расплавы полимеров, а также неорганические вещества, которые наносятся на какую-либо поверхность. После высыхания (затвердевания) образуются прочные пленки, хорошо прилипающие к различным материалам.

Клеи и герметики могут быть в виде жидкостей, паст, замазок, пленок. В состав этих материалов входят следующие компоненты: пленкообразующее вещество (в основном термореактивные смолы, каучуки), которое определяет адгезионные, когезионные свойства и основные физико-механические характеристики; растворители (спирты, бензин и др.), создающие определенную вязкость; пластификаторы для устранения усадочных явлений в пленке и повышения ее эластичности; отвердители и катализаторы для перевода пленкообразующего вещества в термостабильное состояние; наполнители в виде минеральных порошков, повышающих прочность соединения, уменьшающих усадку пленки. Для повышения термостойкости вводят порошки Al , Al_2O_3 , SiO_2 , для повышения токопроводимости — серебро, медь, никель, графит.

В зависимости от назначения пленкообразующие материалы делят на клеящие, применяемые для склейки различных материалов, и герметики, обеспечивающие уплотнение и герметизацию швов, стыков, емкостей и т. д.

Клеевые соединения, по сравнению с другими видами неразъемных соединений (заклепочными, сварными и др.), имеют ряд преимуществ: возможность соединения различных материалов (металлов и сплавов, пластмасс, стекол, керамики и др.) как между собой, так и в различных сочетаниях; атмосферостойкость и стойкость к коррозии клеевого шва, герметичность соединения; возможность соединения тонких материалов; снижение стоимости производства; эко-

номия массы и значительное упрощение технологии изготовления изделий.

Недостатками клеевых соединений являются относительно низкая длительная теплостойкость (до 350 °С), обусловленная органической природой пленкообразующего вещества; невысокая прочность склеивания при неравномерном отрыве; часто необходимость проведения склеивания с подогревом; склонность к старению. Однако имеется ряд примеров длительной эксплуатационной стойкости клеевых соединений. Новые клеи на основе кремнийорганических и неорганических полимеров обеспечивают работу клеевого шва при температуре до 1000 °С и выше, однако большинство из них не обладают достаточной эластичностью пленки.

Прочность склеивания зависит от явления адгезии, когезии и механического сцепления пленки с поверхностью склеиваемого материала.

Кроме полярных функциональных групп, на клеящие свойства полимеров влияют молекулярная масса и структура макромолекул. Прочность склеивания можно повысить путем механического сцепления пленки клея с шероховатой поверхностью материала; для этого перед склеиванием часто поверхности деталей фрезеруют или зачищают шлифовальной шкуркой.

На процесс склеивания влияет природа склеиваемых материалов. Так, полярные материалы требуют применения полярных клеев. Адгезионные свойства металлов различны. По мере убывания этих свойств металлы можно расположить в следующем порядке: сталь, бронза, алюминиевые сплавы, медь, железо, латунь. При склеивании пластиков лучшим клеем является раствор или расплав этого же пластика. Если пластики неполярны и не растворяются в растворителях (полиэтилен, фторопласт-4, полипропилен), то характер их поверхности изменяют механическим или химическим путем.

Классификация клеев. Клеи классифицируют по ряду признаков. Различают следующие клеи: по пленкообразующему веществу — смоляные и резиновые; по адгезионным свойствам — универсальные, склеивающие различные материалы (например, клеи БФ) и с избирательной адгезией (белковые, резиновые); по отношению к нагреву — обратимые (термопластичные) и необратимые (термостабильные) пленки; по условиям отверждения — холодного склеивания и горячего склеивания; по внешнему виду — жидкие, пастообразные и пленочные; по назначению — конструкционные силовые и несиловые. Чаще используют классификацию по пленкообразующему веществу. Смоляные клеи могут быть терморезактивными и термопластичными. Терморезактивные смолы дают прочные, теплостойкие пленки, применяемые для склеивания силовых конструкций из металлов и неметаллических материалов. Клеи на основе термопластичных смол (поливинилацетата, акрилатов и др.) имеют невысокие прочностные характеристики, особенно при нагреве, и применяются для несильных соединений неметаллических материалов.

Резиновые клеи, в которых основным пленкообразующим веществом является каучук, отличаются высокой эластичностью и применяются для склеивания резины с резиной или резины с металлами.

Высокотемпературными являются неорганические клеи. Основные требования к герметикам: высокая адгезия к металлам и другим материалам, эластичность и непроницаемость для различных сред, тепломорозостойкость, высокая химическая устойчивость. Герметики классифицируют по составу: каучуковые, каучуково-смоляные и смоляные.

Смоляные клеи. В качестве пленкообразующих веществ смоляных клеев применяют терморезактивные смолы, которые отверждаются в присутствии катализаторов и отвердителей при нормальной и повышенной температуре. Клеи холодного склеивания, как правило, обладают недостаточной

прочностью, особенно при повышенных температурах. При горячем склеивании происходит более полное отверждение смолы, и клеевое соединение приобретает прочность и теплостойкость. Теплостойкость повышают также введением минеральных наполнителей. Термостойкие клеи получают на основе ароматических полимеров, содержащих гетероциклы (полибензимидазолов, полиимидов), а также на основе карборансодержащих полимеров. Карбораны представляют собой борорганические соединения, имеющие общую формулу $B_n C_{2n} H_{n+2}$, по свойствам близки к ароматическим системам. В настоящее время созданы карборансодержащие фенольные, эпоксидные, кремнийорганические и другие клеи.

Основные виды смоляных клеев. Клеи могут быть получены на основе чистых смол, например, резольной, но, учитывая, что образующийся при склеивании резит хрупок, смолу совмещают с каучуком, термопластами и др.

Клеи на основе модифицированных фенолоформальдегидных смол. Эти клеи применяют преимущественно для склеивания металлических силовых элементов, конструкций из стеклопластиков и т. п.

Фенолкаучуковые композиции являются эластичными теплостойкими пленками с высокой адгезией к металлам. К этому виду относятся клеи ВК-32-200, ВК-3, ВК-4, ВК-13 и др. Клеевые соединения теплостойки, хорошо выдерживают циклические нагрузки, благодаря эластичности пленки обеспечивается прочность соединения при неравномерном отрыве.

Клеи водостойки и могут использоваться в различных климатических условиях.

Фенолополивинилацеталевые композиции наиболее широко используются в клеях БФ. Клеи БФ-2 и БФ-4 представляют собой растворы фенолформальдегидной смолы, совмещенной с поливинилбутиралем (бугваром). Клеи БФ-2 и БФ-4 применяют для склеивания металлов, пластмасс,

керамики и др. твердых материалов. Теплостойкость клеевых соединений невысокая, водостойкость удовлетворительная.

Более теплостоек клей ВС-10Т, который отличается высокими характеристиками длительной прочности, выносливости и термостабильности при склеивании металлов и теплостойких неметаллических материалов.

Фенолкремнийорганические клеи содержат в качестве наполнителей асбест, алюминиевый порошок и др. Клеи являются термостойкими, они устойчивы к воде и тропическому климату, обладают хорошей вибростойкостью и длительной прочностью. Клеи ВК-18 и ВК-18М способны работать при температурах 500–600 °С. Клей ВК-18М применяют для склеивания инструментов. Он позволяет увеличить стойкость инструмента в 1,5–4 раза.

Клеи на основе эпоксидных смол. Отверждение клеев происходит с помощью отвердителей без выделения побочных продуктов, что почти не дает усадочных явлений в клеевой пленке.

Отверждение смол можно вести как холодным, так и горячим способом. В результате полярности эпоксидные смолы обладают высокой адгезией ко всем материалам. К клеям хорошего отверждения относят Л-4, ВК-9, КЛН-1, ВК-16, ЭПО. Эпоксидные клеи горячего отверждения ВК-32-ЭМ, К-153, ФЛ-4С, ВК-1 и другие являются конструкционными силовыми клеями. Их применяют для склеивания металлов, стеклопластиков, ферритов, керамики. Клеи ВК-1 и ФЛ-4С используют в клеесварных соединениях. Эпоксидно-кремнийорганические клеи ТКМ-75, Т-73 применяют для приклеивания режущих частей при изготовлении инструментов.

Для всех эпоксидных клеев характерна хорошая механическая прочность, атмосферостойкость, устойчивость к топливу и минеральным маслам, высокие диэлектрические свойства.

Клеи УП-5-НО и УП-5-140-2 холодного отверждения используют для склеивания больших вертикальных плоскостей из металлов и пластмасс с различными коэффициентами теплового расширения. Клей УИ-5-177 склеивает в воде металлы и стеклопластики, служит для устранения вмятин, раковин, трещин при ремонте судов. Быстроотверждающийся клей УП-5-207М стоек к смене температур, влажности, вибрации, старению, клей УП-5-213 предназначен для древесно-пластмассовых, спортивных изделий, стоек к ударам, вибрации, влаге.

Клеи могут работать при температуре от -60 до 40°C .

Полиуретановые клеи. Композиции могут быть холодного и горячего отверждения. В состав клея входят полиэфир, полиизоцианаты и наполнитель (цемент). При смешении компонентов происходит химическая реакция, в результате которой клей затвердевает. Клеи обладают универсальной адгезией (полярные группы NHCO), хорошей вибростойкостью, прочностью при неравномерном отрыве, стойкостью к нефтяным топливам и маслам. Представителями полиуретановых клеев являются ПУ-2, ВК-5, ВК-П, лейконат, вилад. Эти клеи токсичны.

Клеи, модифицированные карборансодержащими соединениями, обладают высокой термостойкостью. Клей ВК-20 выдерживает длительно температуру $350\text{--}400^{\circ}\text{C}$ и кратковременно 800°C , имеет высокую длительную прочность.

Клей циакрин на основе цианоакрилатов марок ЭО № 87 и ЭО № 170 не подвержен старению, и при хранении прочность его возрастает.

Клеи на основе кремнийорганических соединений. Эти клеи теплостойкие. Кремнийорганические полимеры не обладают высокими адгезионными свойствами вследствие блокирования полярной цепи Si-O органическими неполярными радикалами, поэтому часто эти соединения совмещают с другими смолами. Многие клеи содержат минераль-

ные наполнители. Клеи ВК-2, ВК-8, ВК-15 и другие отверждаются при высокой температуре. Клеи устойчивы к маслу, бензину, обладают высокими диэлектрическими свойствами, не вызывают коррозии металлов и применяются для склеивания легированных сталей, титановых сплавов, стекло- и асбопластиков, графита, неорганических материалов.

Клеи на основе поликарбоборансилоксанов обладают стойкостью к термоокислительной деструкции, способны длительно работать при температуре 600°C, кратковременно при 1200°C, имеют высокую адгезию к различным материалам.

Клеи на основе гетероциклических полимеров. Полибензимидазольные и полиимидные клеи обладают прочностью, высокой стойкостью к термической, термоокислительной и радиационной деструкции, химически стойки. Клеевые соединения могут работать в течение сотен часов при температуре 300 °C, а также при криогенных температурах. Полибензимидазольный клей выпускают под маркой ПБИ-1К, полиимидный — СП-6. Этими клеями можно склеивать коррозионно стойкие стали, титановые сплавы, стеклопластики и различные композиционные материалы.

Резиновые клеи. Резиновые клеи предназначены для склеивания резины с резиной и для крепления резины к металлу, стеклу и др. Резиновые клеи представляют собой растворы каучуков или резиновых смесей в органических растворителях.

В состав клеев горячей вулканизации входит вулканизирующий агент. Склеивание проводят при температуре вулканизации 140–150 °C. Соединение получается прочным, подчас не уступающим прочности целого материала.

При введении в состав клеевой композиции активаторов и ускорителей получают самовулканизирующийся клей (процесс вулканизации протекает при нормальной температуре). Для увеличения адгезии вводят синтетические смолы (пример такой композиции клей 88НП). Соединение получается

достаточно прочное, стойкое к воздействию морской воды. Хорошей склеивающей способностью и стойкостью к действию масел и топлив обладают клеи 9М-35Ф, ФЭН-1 и др.

В случае необходимости склеивания теплостойких резин на основе кремнийорганического каучука и приклеивания их к металлам применяют клеи, содержащие в своем составе кремнийорганические смолы (клеи КТ-15, КТ-30, МАС-1В). Клеевые соединения могут работать при температурах от -60 до $200-300$ °С.

Клей-герметик виксинт применяют для склеивания резин, стекла, полиимидной пленки, стеклянных тканей.

Неорганические клеи. Эти клеи являются высокотемпературными. Клеи (связки) могут быть в виде концентрированных водных растворов неорганических полимеров, в виде твердых порошков, которые сначала плавятся, а потом затвердевают, и в виде дисперсий, последние затвердевают или вследствие химического воздействия порошка и жидкости (клей-цемент), или без химического взаимодействия при высыхании (клеи-пасты).

Применяют следующие виды неорганических клеев: фосфатные, керамические, силикатные.

Фосфатные клеи являются растворами фосфатов. Часто в состав клеев вводят наполнители инертные или активные. Порошки металлов образуют аморфные кислые фосфаты. Клей (АХФС на алюмохромфосфатной связке) отверждается при различных температурах (от 20 до 250 °С); имеет огнеупорность $1000-1800$ °С, водо- и кислотостоек, применяется для склеивания металлов, графита и др. Клей АФС — алюмо-фосфатная связка с наполнителями ZrO_2 и порошком Ti , после термообработки ($t = 600$ °С) имеет $\sigma_{ск} = 250$ МПа.

Керамические клеи (фритты) являются тонкими суспензиями оксидов щелочных металлов (MgO , Al_2O_3 , SiO_2 и др.) в воде. Такие клеи наносятся на склеиваемые поверхности, подсушиваются, а затем при небольшом давлении нагрева-

ются до температуры плавления компонентов и выдерживаются в течение 15–20 мин. Прочность соединения сохраняется при температуре 500–1000 °С.

Силикатные клеи. Жидкое стекло обладает клеящей способностью, им можно склеивать стекло, керамику, стекло с металлом, асбест. Алюмосиликатная связка — АСС с различными наполнителями образует клеи, отверждающиеся при 120 °С за 1–2 ч. Клеями можно склеивать разнородные материалы (металлы, стекло, керамику). Прочность соединения металлов $\sigma_{сж} = 455 + 1100$ МПа, $\sigma_{в} = 50 + 150$ МПа. При введении углеродистого волокна $\sigma_{изг} = 500$ МПа.

Свойства клеевых соединений. Наиболее важными эксплуатационными характеристиками клеев являются стойкость к старению, водо- и атмосферостойкость, длительная прочность под нагрузкой и усталостная долговечность. Эти характеристики прогнозируют по результатам испытаний на циклическое температурно-влажностное старение (ГОСТ 17580–82), испытаний в кипящей воде (ГОСТ 17005–82), а также по данным испытаний на прочность при сдвиге, прочность при равномерном отрыве, длительную и усталостную долговечность (ГОСТ 14759–69, ГОСТ 14760–69). Клеевые соединения наиболее эффективно работают на сдвиг ($\tau_{слв} = 6–30$ МПа). В клеевых соединениях могут происходить равномерный и неравномерный отрыв и отдираание (отслаивание) пленки у кромки шва.

В случае неравномерного отрыва прочность соединения в несколько раз меньше, чем при равномерном отрыве. При сжатии прочность клеев больше в 10–100 раз, чем при растяжении.

Прочность склеивания существенно зависит от температуры, причем большое влияние оказывают вид клея и характер напряженного состояния. Коэффициент Пуассона клея $\mu = 0,3$; модуль сдвига $G = 0,38 E$; модуль упругости $E = 2000–4000$ МПа; удлинение отвержденной пленки около 3,5%.

Теплостойкость клеев различна. Фенолкаучуковые и эпоксидные клеи работают длительно (до 30000 ч) при температуре 150 °С и выше. Полиароматические и элементоорганические клеи выдерживают температуру 200–400 °С в течение 2000 ч; карборансодержащие клеи — до 600 °С в течение сотен часов.

Клеящие материалы со временем «стареют». В условиях эксплуатации и при хранении склеенных изделий наступает охрупчивание клея, которое протекает тем быстрее, чем выше температура. Увеличение жесткости клея вызывает возрастание концентрации напряжений, вследствие чего прочность падает. Наиболее высокой термостабильностью обладают полиимидные и полибензимидазольные клеи. Некоторые клеи при действии переменных температур теряют 8–20% прочности.

Выносливость — число циклов до разрушения клеевого шва — зависит от вида клея. В среднем при несимметричном цикле нагружения число циклов до разрушения составляет 10^6 – 10^7 .

Характеристики и область применения синтетических клеев приведена в табл. 9.

Герметики. Герметиками называют пастообразные или вязкотекучие массы на основе полимеров и олигомеров, вулканизирующиеся (отверждающиеся) в зазорах конструкций с образованием эластичных прослоек или покрытий, предотвращающих утечки рабочих сред. Они занимают как бы промежуточное положение по свойствам между клеями и резинами. Основой наиболее распространенных эластичных герметиков являются синтетические высокомолекулярные каучуки. Ограниченное применение в технике находят герметики на основе таких природных материалов, которые не обладают достаточной эластичностью.

В зависимости от природы исходного полимера различают герметики вулканизирующиеся и отверждающиеся, не-высыхающие и высыхающие. Вулканизирующиеся герме-

Характеристика применения некоторых синтетических клеев

Клей	Склеиваемые материалы	Режим склеивания			Характеристики соединения		
		Температура, °C	Время выдержки, ч	Давление, МПа	Предел прочности при сдвиге, МПа	Термостойкость, °C	Среда, в которой соединение длительно устойчиво
Термореактивный: фенолоформальдегидный	Древесина, пористые материалы	20	4...6	0,2...0,4	10...15	75...100	Вода, бензин, масла, спирты, ароматические углеводороды
фенолополивинилацетатный	Металлы, пластмассы и др.	140...120	0,5...1	0,8...2	15...30	200...250	Вода, масла, бензин, керосин, спиртоуглеводородные смеси
эпоксидный	Металлы, неметаллические материалы	20	24	0,03...0,3	10...13	60...250	Масла, бензин, спирты
полиуретановый	То же	20	24	0,05...0,5	10...20	75...125	Вода, масла, алифатические углеводороды, спирты
кремнийорганический	Металлы, пластмассы, асбест и др.	120...250	1...3	0,3...0,8	10...17,5	350...1200	Вода, масла, бензин, углеводороды
Термопластичный: полиэтиленовый	Алюминий, ткани и др.	200	0,5...1	0,3...0,5	15...25	50...60	Вода, масла, спирты, кетоны
карбонильный	Металлы, керамика, пластмассы	20	24	0,15	10...15	50...60	Топлива, масла
полибензимидазольный	Металлы, стеклопластики	150...400	3...5	0,07...0,14	15...30	350...540	Вода, минеральные масла, растворы солей
перхлорвиниловый	Пеноочные материалы, пластмассы	20	6...24	0,01...0,3	—	50...60	Вода, масла, алифатические углеводороды

тики представляют собой терморезактивные материалы, которые при нагреве и под действием вулканизирующих агентов (отвердителей) необратимо переходят в эксплуатационное эластическое состояние. Их основой являются низкомолекулярные каучуки или олигомеры с молекулярной массой 2000, 10000 и реакционно-способными группами (ОН, СООН, SH, Cl, NCO) — полисульфидные низкомолекулярные каучуки (жидкие тиокولات), силоксановые и фторсилоксановые, олигомерные углеводородные каучуки и др.

Невысыхающие герметики — это термопластические материалы, обратимо переходящие из исходного вязкотекучего в эксплуатационное пластическое или пластоэластическое состояние. Их основой являются высокомолекулярные и низкомолекулярные каучуки (полиизобутиленовый, бутилкаучук, этиленпропиленовый), полностью насыщенные или с малым количеством двойных связей в молекулах.

Высыхающие герметики (также относящиеся к термопластичным материалам) представляют собой растворы резиновых смесей в органических растворителях, но в отличие от невысыхающих герметиков находящиеся при эксплуатации в эластическом состоянии. При добавлении растворителя они снова переходят в вязкотекучее состояние. Такие герметики получают на основе высокомолекулярных вулканизирующихся синтетических каучуков (бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных, хлоропреновых, уретановых и др.) в сочетании со смолами.

По степени упругости герметики разделяют на эластичные, пластичные, эластопластичные и пластоэластичные. Кроме того, существуют их классификации по теплостойкости (50 ... 70 °С, 100 ... 150 °С, выше 200 °С), стойкости к топливам и маслам, а также по методам нанесения (шпательные, заливочные и т. д.) и товарному виду (формованные и неформованные).

Тиokolовые герметики получают на основе полисульфидного каучука. Сера, входящая в состав основной моле-

кулярной цепи, сообщает пленке высокую газо- и паронепроницаемость. У них высокая адгезия к металлам, древесине, бетону. Они стойки к топливу и маслам.

Промышленностью выпускаются тиоколовые герметики У-30М и УТ-3. Срок службы герметиков 25 лет. Их применяют в авиационной и автомобильной промышленности, в судостроении, для строительной техники.

Анаэробные герметики получают на основе полиакрилатов. Эти герметики выпускаются под названием анатерм и унигерм, за рубежом они называются локтайдами. При отверждении они не дают усадки и не требуют больших давлений. Пленка герметиков стойка к вибрации и ударам, они могут работать в агрессивных средах и при высоких давлениях, длительно при температуре от -200 до 200 °С, кратковременно до температуры 300 °С. Прочность соединения при сдвиге в случае использования анатерма составляет $6-17,5$ МПа.

Анаэробные герметики применяют для герметизации микродефектов в сварных соединениях, отливках, штампованных деталях, для контровки болтов, резьбовых соединений, герметизации трубопроводов и др. Недостатком этих герметиков является высокая стоимость.

Кремнийорганические герметики отличаются повышенной теплостойкостью. Представителями их являются виксинт и эластосил. Виксинт применяется для поверхностной герметизации металлических соединений, электро-, радиоаппаратуры, для внутришовных клепаных и сварных соединений, может работать при температуре от -60 до 250 °С; стоек в различных климатических условиях; выдерживает вибрацию и удары.

Эластосил применяется для герметизации металлов, органических и силикатных стекол, керамики, бетона; водо-, тепло-, атмосферостоек при температуре от -60 до 200 °С, является диэлектриком.

Эпоксидные герметики могут быть холодного и горячего отверждения; работают в условиях тропической влаж-

ности, при вибрационных и ударных нагрузках; применяются для герметизации металлических и стеклопластиковых изделий. Герметик УП-5-197С применяется в судовых конструкциях, УП-6-103 в шахтной аппаратуре, УП-5-105-2 в электрорадиотехнических изделиях, Л1-5-122АТ стоек к топливу и маслам. Герметики холодного отверждения могут работать длительно при температуре от -60 до 75 °С, горячего отверждения при температуре от -60 до 140 °С.

Фторкаучуковые герметики тепло-, масло-, топливостойки, работают в агрессивных средах. Основой их служат низко- и средне-молекулярные каучуки (Ф-4Д, СКФ-26 и др.), у них исключительно высокие герметизирующие свойства, кислото- и паростойкость. Длительно они могут работать при температуре 250 °С, а 100–200 ч при температуре 300 °С, негорючи, применяются марки СКФ-260НМ, СКФ-260НМ-2 и др. Недостатками этих герметиков являются неудовлетворительная морозостойкость (-22 °С), хотя они не растрескиваются при температуре до -60 °С, кроме того, они нестойки к большинству тормозных жидкостей; недостаточно пластичны, имеют высокую стоимость. Основное применение фторкаучуковые герметики находят в автомобильной и авиационной промышленности.

Из *полиуретановых герметиков* применяют вилад-13-2М, из *полиэфирных* — ПН-33, герметик холодного отверждения, используемый для герметизации металлических отливков.

Основными эксплуатационными характеристиками герметиков являются жизнеспособность (период времени, в течение которого сохраняются их свойства до использования); газонепроницаемость при рабочих температурах и в различных средах; адгезия к герметизируемой поверхности (ГОСТ 21981–76); технологичность и легкость обработки; прочность на разрыв и относительное удлинение при растяжении (ГОСТ 21751–76); плотность после приготовления (ГОСТ 3900–85).

Таблица 10

Свойства и область применения герметиков

Герметик	Герметизируемые материалы	Плотность, кг/м³	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Сопротивление отрыву, МПа	Температура эксплуатации, °С
Вулканизующийся:						
тиноколовый	Металлы, неорганические и органические стекла	1400...1950	1,2...5,5	150...600	1...3	-60...130
силоксановый	Металлы, силикаты, стеклопластики	700...225	0,1...2	80...600	0,3...2	-60...300
фторсодержащий	Металлы	1400...1900	0,8...3	70...200	0,06...0,25	-60...250
Невысыхающий полиизобутиленовый	Металлы, неорганические материалы	1100...2400	0,01...0,1	430...480	0,01	-50...120
Высыхающий бутадиен-стирольный	Металлы, резины, древесина	1000...1100	5...10	600...800	1,3...3,5*	-70...70

*Приведена прочность сцепления с металлом при отслаивании в килоньютонках на метр.

Процесс герметизации включает приготовление герметика, подготовку поверхности деталей или узлов, нанесение герметика, его вулканизацию или отверждение. Герметизация может быть внутришовной и поверхностной (в этом случае герметик выполняет функции защитного покрытия).

Герметики широко используются (табл. 10) для уплотнения болтовых, заклепочных, резьбовых, фланцевых и других соединений; ветровых стекол, бензобаков, кузовов транспортных средств; переборок, надстроек и палуб судов, корпусов бытовых машин и др.

Глава 8.

Керамика

8.1. Состав, строение, свойства керамики

Керамика — неорганический материал, получаемый из минеральных масс (глин и их смесей с минеральными добавками, а также оксидов и других неорганических соединений) в процессе высокотемпературного обжига. В результате обжига (1200–2500 °С) формируется структура материала (спекание), изделие приобретает необходимые физико-механические свойства.

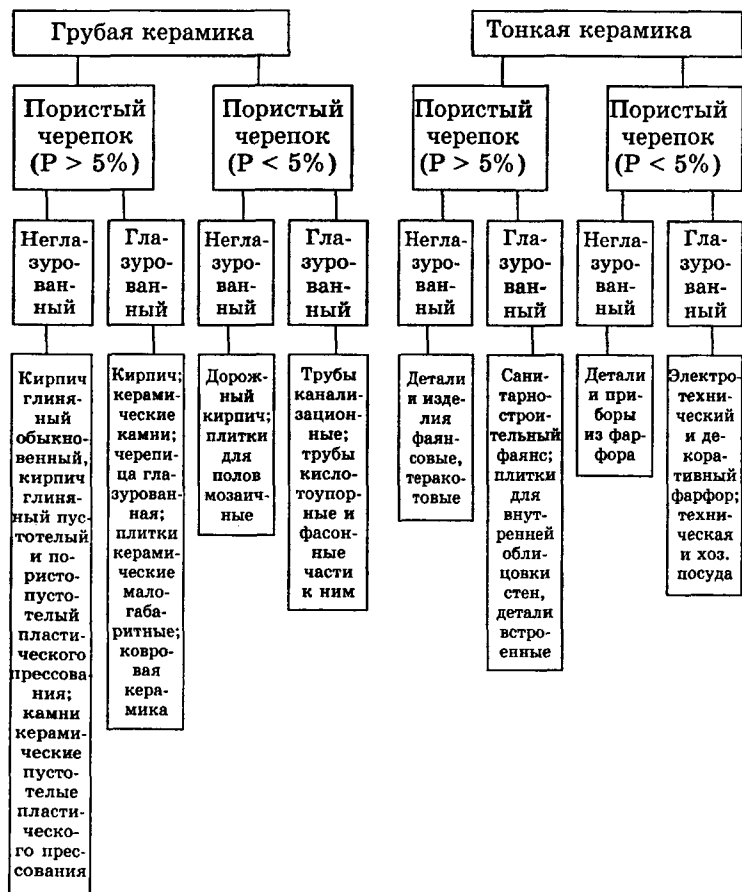
По строению черепка керамика делится на две группы: с *пористой* структурой (пористость более 5%) — кирпич, черепица, архитектурно-отделочная керамика и др., и с *плотной* камневидной структурой (пористость менее 5%) — плитки для полов, канализационные трубы и др. Изделия из грубой керамики могут быть неглазурованными и глазурованными (покрыты тонким слоем легкоплавкого стекла).

Классификация керамических материалов и изделий представлена на схеме.

Керамика является многофазовой системой, в которой могут присутствовать кристаллическая, стекловидная и газовая фазы.

Кристаллическая фаза представляет определенные химические соединения или твердые растворы. Эта фаза составляет основу керамики и определяет значение механической прочности, термостойкости и других ее основных свойств.

Стекловидная фаза находится в керамике в виде стекла, связывающего кристаллическую фазу. Обычно керамика содержит 1–10% стеклофазы, которая снижает механическую прочность и ухудшает тепловые показатели. Однако стеклообразующие компоненты облегчают технологию изготовления изделий.



Классификация керамических материалов и изделий

Газовая фаза заполняет поры керамики, по этой фазе керамику подразделяют на плотную, без открытых пор и пористую. Наличие даже закрытых пор снижает механическую прочность керамики.

Физические свойства. *Удельный вес* керамических материалов, имеющих пористое строение (кирпич и ему подобные, а также строительный фаянс), находится в пределах от 2,5 до 2,65 г/см³, а материалов, имеющих плотное строение (плитки для пола), — от 2,7 до 2,8 г/см³ для плотного клинкера, фарфора.

Кирпич глиняный обыкновенный имеет сравнительно большой объемный вес (до 1,9 г/см³), поэтому для его снижения делают кирпич повышенной пористости, пустотелым. Кирпич строительный легкий имеет объемный вес около 0,7 г/см³.

Пористость колеблется в широких пределах — практически от 0,0% для фарфора, до 60–80% для легкого кирпича и керамзита. Пористость кирпича глиняного обыкновенного 20–40%. Для керамических материалов и изделий *водопоглощение* может колебаться от 0,0% для твердого фарфора до 60–70% для легковесного кирпича. *Водопроницаемость* как показатель свойств имеет большое значение для кровельных (черепица), санитарно-строительных, посуды и других керамических материалов, может быть снижена обжигом до спекания, глазурованием и другими средствами. *Газопроницаемость* — способность материала пропускать (или не пропускать) газ. Это свойство в большей мере относится к пористой керамике, предназначенной для очистки газов и воздуха от пыли и других механических примесей. Она должна иметь пористость в пределах 30–50% с равномерно распределенными порами диаметром 70–200 мк, высокую проницаемость. Например, пористые трубы внутренним диаметром 40–60 мм и длиной 300–1000 мм, пористостью 45–50%, размером пор 80–100 мк имеют газопроницаемость 300–400 м³/м²·ч при атмосферном давлении и температуре 20 °С.

Механические свойства. *Предел прочности* при сжатии для керамики колеблется в большом интервале: от 35 кг/см² для кирпича строительного легкого до 5500 кг/см² для технического фарфора. Кирпич глиняный обыкновенный пластического прессования марки 200 имеет прочность 200 кг/см² и выше.

Предел изгиба керамики невысокий. Например, для кирпича глиняного обыкновенного марки 200 $\sigma_{\text{и}} = 26\text{--}34$ кг/см², для фарфоровых изделий — до 1200 кг/см².

Термические свойства. *Огнеупорность* — способность материала противостоять, не расплавляясь, действию высоких температур. Характеризуемые этим показателем материалы подразделяются на легкоплавкие (менее 1350 °С), тугоплавкие (1350–1580 °С) и огнеупорные (более 1580 °С), которые в свою очередь подразделяются на собственно огнеупорные (от 1770 до 2000 °С) и высшей огнеупорности (выше 2000 °С).

Из керамических материалов и изделий к огнеупорным можно отнести шамотные (огнеупорность 1610–1750 °С) огнеупоры.

Термостойкость — свойство материала не растрескиваться при резких и многократных изменениях температуры. Она повышается по мере уменьшения относительного температурного коэффициента линейного расширения материала и приобретения им однородной структуры. Термостойкость усиливается глазурированием. Надлежащей термической стойкостью должны обладать посуда, плитка для внутренней облицовки стен, встроенные детали, канализационные трубы и др.

Морозостойкость — способность материала в насыщенном водой состоянии выдерживать требуемое по условиям долговечности число циклов попеременного замораживания и оттаивания. Материал считается морозостойким, если он после испытания по заданному режиму не утратил своей прочности или снизил ее не более чем на 25% и потерял в весе не более 5%.

Для повышения морозостойкости весьма важное значение имеют однородность глиняной массы, отсутствие в ней легкорастворимых солей, отсутствие свилеватости (волнообразной слоистости) при формировании, правильно выбранные режимы сушки и обжига, обеспечивающие получение изделий без трещин.

Термическое расширение — свойство материала увеличивать свои размеры при нагревании.

В табл. 1 приведены значения относительного температурного коэффициента линейного расширения для некоторых материалов.

В интервале температур от 20 до 1000 °С средний относительный температурный коэффициент линейного расширения фарфора $30 \cdot 10^{-7}$, фаянса $47-58 \cdot 10^{-7}$ 1/град.

Электрофизические свойства. *Электрическая прочность* — это способность керамического материала или изделия выдержать действия приложенного к нему электрического напряжения. За пределом этой способности происходит пробой. Наибольшее напряжение, при котором осуществляется пробой, называется пробивным (пробойным) напряжением и количественно определяет электрическую прочность материала или изделия (например, керамического изолятора).

Электрическая прочность ($E_{пр}$) измеряется в киловольтах на миллиметр (кВ/мм), на сантиметр (кВ/см).

Пористые диэлектрики имеют значительно меньшую $E_{пр}$, чем диэлектрики со сплошной структурой. Такой керами-

Таблица 1

Значение коэффициента температурного расширения α

Наименование материала	Температурный интервал определения, °С	$\alpha \cdot 10^{-6}$, 1/град
Глина	0–100	6
Каолин	0–100	5
Фарфор	0–100	3–5
Фаянс	20–100	2,5–3,5
Грубая керамика	20–100	4,3–4,9
Шамот кирпичный классов А и Б	20–1300	5,2–5,3

ческий материал, как фарфор и изделия из него, имеет очень высокую электрическую прочность и соответственно малую электропроводность — основное свойство этой группы материалов.

Рабочее напряжение керамического изолятора должно быть меньше его пробивного напряжения. Поэтому у каждого керамического изолятора должен быть определенный запас электрической прочности, определяемый коэффициентом запаса электрической прочности изоляции, равный отношению пробивного напряжения к рабочему.

Фарфоровые и фарфороподобные изолирующие изделия характеризуются средним пробивным напряжением (при 50 Гц) в пределах 20–250 кВ/см.

Удельное электрическое сопротивление при 100 °С фарфоровых и фарфороподобных изолирующих изделий 10^{11} – 10^{15} Ом/см².

Специальные свойства. *Химическая стойкость* — способность материала в течение длительного времени сопротивляться действию химически активных веществ — кислот, щелочей, агрессивных газов, солей. Химически стойкие материалы должны обладать достаточными механической прочностью, газонепроницаемостью и термостойкостью.

Кислотостойкость большинства химически стойких керамических изделий составляет 90–98%, термостойкость — 1–10 теплосмен. *Щелочестойкость* действующими стандартами на кислотостойкие изделия не предусматривается.

Химически стойкая керамика, работающая при отрицательных температурах, должна быть достаточно морозостойкой и выдерживать 25-кратное замораживание и оттаивание.

8.2. Керамика на основе глины

Фарфор — основной представитель тонкой керамики. Характерные признаки фарфора — белый цвет с синеватым оттенком, малая пористость и высокая прочность, терми-

ческая и химическая стойкость и декоративные достоинства. Его особенности определяются химическим составом и строением черепка, которые зависят от назначения изделий, условий их эксплуатации и предъявляемых к ним требований.

Состав фарфора. Различают два вида фарфора — твердый и мягкий. Твердый фарфор получают из массы, содержащей 50% глины и каолина, 25% кварца и 25% полевого шпата. Это классический состав, который может быть изменен в зависимости от вида исходных материалов. Наиболее рациональный состав твердого фарфора — 55% глинистых веществ и по 22,5% кварца и полевого шпата. Химический состав твердого фарфора, исходя из соотношения различных окислов, содержащихся в нем, может быть представлен в следующем виде: SiO_2 — 68%, Al_2O_3 — 2,6% и K_2O — около 6%. В молекулярном виде он может быть выражен как $(0,18-0,2)\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (3,5-4)\text{SiO}_2$. Особенностью твердого фарфора является малое содержание оснований и повышенное количество глинозема.

Для получения плотного спекшегося черепка твердый фарфор обжигают при повышенной температуре 1350–1400 °С. Одним из показателей, характеризующих поведение фарфора при обжиге и эксплуатации, является величина отношения эквивалентов кислот к эквивалентам оснований, которая называется формулой кислотности (К. К.) и определяется по формуле

$$\text{К. К.} = \text{RO}_2 / (\text{RO}_2 + \text{RO} + 3\text{R}_2\text{O}_3)$$

Для твердого этот коэффициент равен 1,1–1,3, по мере перехода к мягкому фарфору он возрастет до 1,68–1,75. С повышением коэффициента кислотности увеличивается хрупкость черепка.

Твердый фарфор характеризуется повышенным содержанием в массе каолина и глины, что придает ему высокую белизну, обуславливает образование кристаллической фазы

и повышение термической стойкости. Каолин способствует диффузии ионов алюминия и растворимого дегитратированного остатка каолината в расплав полевого шпата, что ведет к увеличению их концентрации и образованию муллита. Муллит и отвердевший при охлаждении расплав обуславливают механические, термические и химические свойства изделий. Твердый фарфор глазируют тугоплавкими глазурями. Основную массу фарфоровых изделий в нашей стране изготавливают из этого фарфора.

В массе для получения мягкого фарфора содержится больше плавней и меньше глины и каолина. При увеличении в массе плавней количество стекловидной фазы в черепке возрастает, при этом повышается и просвечиваемость. Масса для получения мягкого фарфора содержит 25–30% каолина и глины, 20–45% кварца и 30–36% полевого шпата. Иногда добавляют 1,5–2,5% мела и 1,2–4,0% окиси цинка. Молекулярная формула мягкого фарфора характеризуется повышенным содержанием оснований и может быть представлена как $(0,3-0,4) \text{RO} \times \text{R}_2\text{O}_3 \times (5,5-6) \text{SiO}_2$.

В мягком фарфоре кристаллическая фаза, которая обуславливает высокую прочность, незначительна. По прочности и термической стойкости мягкий фарфор уступает твердому. Обжиг его ведут при более низкой температуре — 1250–1300 °С.

Основными разновидностями мягкого фарфора являются фриттовый, костяной, бисквитный.

Фриттовый фарфор получают из массы, не содержащей кварц, полевой шпат и пластичные материалы. Его состав: 75–85% фритты, 17% мела и около 8% отмученного мергеля. Фритта — это тонкоизмельченный сплав песка, гипса, соды, поваренной соли, калийной селитры и аммиачных квасцов. Этот фарфор занимает промежуточное положение между твердым фарфором и стеклом. Для придания пластичности при формовании в смесь добавляют специальные клеящие вещества. Фриттовый фарфор не получил широкого рас-

пространения ввиду сложности производства, малой термической стойкости и высокой стоимости. Трудности производства обусловлены быстрым размягчением черепка, что приводит к деформации изделий. Для глазурования применяют легкоплавкую глазурь. Краски, наносимые на такие изделия, сплавляются с глазурью и имеют высокий блеск и красивые тона.

В состав костяного фарфора наряду с другими веществами входит от 20 до 60% костяной муки, содержащей фосфорнокислый калий. Каолина в нем содержится от 20 до 45%, иногда его частично заменяют пластичной беложгущейся глиной. По свойствам этот фарфор занимает промежуточное место между твердым и фриттовым фарфором. Обжиг проводят до полного спекания черепка. Особенностью костяного фарфора является высокая просвечиваемость. Для глазурования используют боросвинцовую фриттованную глазурь.

Бисквитный фарфор не покрывается глазурью, он имеет мягкий матовый блеск. Благодаря пористому строению черепка и отсутствию глазурного слоя падающие лучи света как бы проникают в толщину фарфора и придают ему сходство с белым мрамором. Массы для его получения составляют из глинистых материалов (33–36%), кварца (45%) и фритты (24%) или без нее.

Из мягкого фарфора вырабатывают посуду, а также художественно-декоративные изделия.

Для получения фарфоровых изделий с высокой прочностью, малым термическим расширением и хорошей термостойкостью в состав массы вводят корунд, тальк, циркон, окись бериллия и др.

Строение фарфора. Фарфоровый черепок представляет собой гетерогенную систему. Его строение зависит от состава и вида исходных материалов, их соотношения, условий и режимов технологической обработки. Изменяя состав и технологические параметры, можно управлять процесса-

ми структурообразования фарфора и получать изделия с заданными свойствами.

Основными элементами структуры фарфорового черепка являются стекловидная фаза, кристаллическая фаза и поры. От количественного соотношения этих структурных элементов зависят свойства готовых изделий. Свойства изделий взаимосвязаны: повышение одного из показателей свойств часто приводит к снижению или повышению других, например, повышение просвечиваемости черепка сопровождается понижением механической прочности.

Стекловидная фаза представляет собой расплав полевого шпата с частично растворившимися в нем зернами кварца и глинозема. Иногда встречается полевошпатовое стекло с кристаллами муллита. Стекловидная фаза способствует повышению просвечиваемости черепка. Чем больше в массе полевого шпата и кварца при соответствующем уменьшении глинистых материалов, тем выше просвечиваемость черепка. С повышением стекловидной фазы уменьшаются прочность и термическая стойкость. На долю стекловидной фазы в твердом фарфоре приходится от 40 до 60%, в мягком — до 85%. Количество стекловидной фазы зависит как от состава исходных материалов, так и от степени помола их и от режима обжига. Влияние стекловидной фазы на свойства фарфора зависит от степени насыщения ее кремнеземом, глиноземом и кристаллами муллита. Прочность, химическая и термическая стойкость фарфора с увеличением насыщения полевошпатового стекла глиноземом и муллитом повышаются, а при насыщении кремнеземом снижаются.

Кристаллическая фаза представлена прежде всего кристаллами муллита, а также частицами кварца и каолинистого остатка, не растворившимися в стекловидной массе. На долю кристаллической фазы в фарфоре приходится около 30%.

Муллит, имеющий игольчатое волокнистое строение, обладает высокими механической прочностью и химической

стойкостью (не растворяется в 20%-ном растворе плавиковой кислоты), малым термическим расширением и в связи с этим высокой термической стойкостью. С увеличением кристаллов муллита в черепке улучшаются механические и термические свойства фарфоровых изделий. Процесс муллитизации фарфорового черепка зависит от температуры обжига и времени выдержки изделий в этих условиях.

Муллит образуется за счет превращения глинистых материалов под влиянием температуры по следующей схеме:

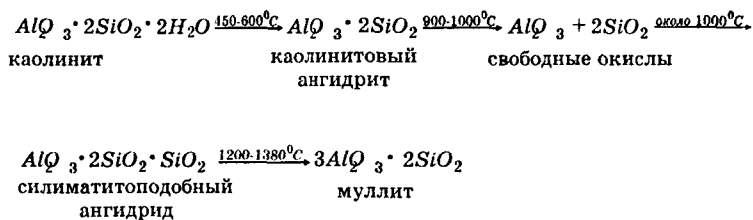


Схема образования муллита

Образовавшийся муллит пронизывает полевошпатовое стекло, сообщая черепку положительные свойства. Процесс муллитизации в области высоких температур протекает при наличии жидкой фазы.

Зерна кварца, не растворившиеся в полевошпатовом стекле, вместе с кристаллическим муллитом образуют как бы каркас, обуславливающий свойства готовых изделий. Этот каркас прочно цементируется аморфным стеклом.

Поры в фарфоровом черепке занимают объем до 5%; водопоглощение черепка составляет примерно 0,1–0,2%. Они частично снижают просвечиваемость и механическую прочность.

На свойства фарфорового черепка влияет и строение контактного слоя, который по составу и структуре аналогичен стеклообразному веществу. Контактный слой образуется

вследствие различия химического состава глазури и черепка, проникновения расплава глазури в поры черепка и растворения кристаллических фаз черепка в расплаве глазури. Все это обуславливает образование новых кристаллических веществ и газовых пузырьков. На интенсивность этих процессов, от которых зависит величина контактного слоя, влияют продолжительность и температура обжига. Контактный слой заполняет поверхностные трещины черепка, снижая напряжения между глазурью и черепком, что способствует повышению прочности. Глазурь в состоянии сжатия больше влияет на повышение термической стойкости, чем глазурь, находящаяся в состоянии растяжения. Это объясняется тем, что из-за плохой теплопроводности фарфора его глазурный слой, быстро охлаждаясь, подвергается напряжениям, которым он лучше противостоит в состоянии сжатия. Глазурь, находящаяся в состоянии сжатия, способствует повышению механической прочности черепка.

Физические свойства фарфора. К ним относятся плотность, белизна, просвечиваемость, механическая прочность черепка и глазури, блеск и твердость глазури, термическая стойкость, электрическая прочность и др. Они зависят от структурных элементов черепка и прежде всего от соотношения стекловидной и кристаллической фаз, а также от количества и характера пор и наличия дефектов в виде трещин. На некоторые свойства фарфора влияет также толщина черепка и глазури.

Плотность фарфора 2,4–2,5 г/см³, объемная масса на 1/10 меньше плотности. Фарфор имеет плотный спекшийся черепок с пористостью по водопоглощению не более 0,2%.

Белизна является важным показателем качества фарфора. Она зависит от наличия в сырьевых материалах примесей железа, титана, хрома и других окрашивающих соединений, а также от режима и среды в печи при обжиге. Исходные материалы очищают от окрашивающих приме-

сей. Если окись железа будет находиться в массе в виде мельчайших частиц, то на изделиях могут появиться темные рассредоточенные точки — мушки, которые снижают белизну и ухудшают внешний вид изделий. Крупные включения окиси железа при обжиге выплавляются, оставляя темное пятно или сквозное отверстие.

Снижение белизны фарфора может произойти и за счет неполного выгорания углерода при обжиге в окислительной среде и неполного восстановления окислов трехвалентного железа в двухвалентное. Окислы трехвалентного железа придают черепку желтоватый оттенок, а двухвалентного — синеватый. Белизна фарфора повышается с увеличением в массе каолина. Существенно влияет на белизну фарфора наличие глазурного слоя и его толщина: с увеличением толщины глазурного слоя она снижается.

Просвечиваемость фарфора зависит от содержания стекловидной фазы, на что влияет количество в массе плавней, степень их дисперсности, а также температура обжига. С увеличением в черепке полевошпатового стекла при одновременном снижении содержания глинистых материалов просвечиваемость возрастает. Она улучшается и при повышении температуры обжига. Кристаллы муллита, остаточного кварца, и особенно пузырьки газа и поры, снижают просвечиваемость. Это объясняется тем, что путь светового луча в результате гетерогенной структуры черепка удлиняется из-за многократного преломления. При этом лишь незначительная часть светового потока проходит через стенки изделия, а остальная отражается, поглощается и рассеивается. Поэтому для характеристики масс иногда определяют коэффициент прохождения света при определенной толщине, принятой за единицу. Просвечиваемость фарфорового черепка толщиной 2 мм находится в пределах от 0,009 до 0,15%. Просвечиваемость некоторых масс с увеличением толщины черепка с 1 до 2 мм снижается в несколько раз. Она может быть повышена за счет выравнивания показате-

телей преломления его структурных элементов (муллита, кварца и стекла). Мягкий фарфор имеет более высокую просвечиваемость, чем твердый, так как у него показатель преломления стекловидной фазы близок к показателю преломления кристаллической фазы.

Для фарфора различают *прочность* черепка и прочность глазури. Прочность черепка зависит от количественного соотношения кристаллической и стекловидной фаз, его толщины и пористости. С увеличением кристаллической фазы прочность черепка повышается (табл. 2).

При увеличении толщины изделия на 0,5 мм механическая прочность возрастает на 12–17%. Изделия из массы с повышенным содержанием глинистых материалов (50–54%) имеют более высокую механическую прочность.

На механическую прочность черепка влияет степень дисперсности зерен кварца: чем тоньше помол, тем выше прочность за счет уменьшения пористости.

Фарфор, как и стекло, в 12–13 раз лучше сопротивляется сжатию, чем растяжению.

На прочность фарфоровых изделий заметное слияние оказывает и толщина глазурного слоя. Чем тоньше слой глазури, тем выше прочность изделий, особенно если глазурь находится в состоянии сжатия. Если глазурь находится в состоянии растяжения, то прочность изделий резко снижается. Так, если прочность на изгиб неглазурованного фарфора составляет примерно 70 МПа, то при наличии глазурного слоя, находящегося в состоянии напряжений, — в два

Таблица 2

*Механические свойства фарфора
и его кристаллических составляющих*

Наименование	Прочность, МПа		
	при сжатии	при растяжении	при изгибе
Фарфор	350–550	30–40	70–90
Муллит	830	82	98
Кварц	2200	85	120

раза меньше. Для того, чтобы глазурный слой находился в состоянии сжатия, коэффициент термического расширения глазури должен быть меньше коэффициента термического расширения черепка.

Блеск глазури зависит от ее состава, температуры обжига, а также наличия в ней различных газовых включений и коэффициента преломления. Повышенным блеском характеризуются свинцовые, стронциевые и титановые глазури, а также глазури, содержащие редкоземельные элементы. Наличие в стекловидной фазе глазури воздушных и газовых включений сильно снижает ее блеск. При соответствии температуры политого обжига температуре плавления глазури достигается хороший блеск. Если температура обжига ниже, то глазурь имеет матовость в результате неполного расплавления.

Твердость глазури зависит от ее химического состава. Большой твердостью характеризуются полевошпатовые глазури, более мягкие — свинцовые и баритовые. Твердость глазурного слоя по минералогической шкале между 5 и 6 минералами, по склероскопу — 100–115.

Термическая стойкость фарфора зависит от химического состава черепка и глазури, соответствия их коэффициентов термического расширения, сложности формы изделия, толщины черепка и глазури, прочности и модуля упругости черепка, а также от теплопроводности и плотности. Она может быть ориентировочно определена расчетным путем по формуле коэффициента термостойкости.

Термическая стойкость изделий сложной конфигурации снижается с увеличением толщины глазурного слоя. Она уменьшается по мере повышения в черепке стекловидной фазы и возрастает с увеличением количества муллита. Однако при насыщении полевошпатного стекла глиноземом и кварцем термостойкость повышается, так как их коэффициенты термического расширения снижаются в стекловидной фазе.

Заметно влияют на снижение термической стойкости инородные включения, микротрещины и другие дефекты черепка и глазурного слоя.

Трещины глазури чаще всего образуются в тех случаях, когда коэффициент термического расширения глазури выше, чем черепка. Если термическое расширение черепка выше, чем глазури, то происходит отскок глазури, что ухудшает внешний вид изделий. С появлением трещин сильно снижается блеск глазури.

Различают *химическую устойчивость* глазури к воздействию влаги, соды, уксусной и лимонной кислот. Устойчивость глазури к различным средствам зависит от ее химического состава: чем меньше в ней щелочей, тем выше ее химическая устойчивость.

В производстве электротехнического и химического оборудования широко применяют фарфор — керамический материал с незначительной долей закрытых пор, получаемый на основе смеси SiO_2 (77,8–75,2%), Al_2O_3 (19,3–21,1%), K_2O (2,7–4,4%). Он обладает высокими электроизоляционными свойствами, механической прочностью и стойкостью во всех кислотах, кроме плавиковой (ГОСТ 20419–83).

Тонкокаменная керамика. Получают из массы, состоящей из 50% пластичных материалов (17–30% каолина и 25% глины) и 50% кварцевого песка и полевого шпата. В массе, из которой вырабатывают термостойкую кухонную посуду, уменьшают содержание пегматита и увеличивают количество кварцевого песка. Глазуруют прозрачными или цветными глухими глазурями. Подвергают двукратному обжигу: утельному — при температуре 900–1000 °С и политу — 1150–1200 °С. Эта керамика имеет естественную окраску коричневого, кремового и желтоватого цвета в зависимости от наличия в глине примесей. Благодаря повышенному содержанию пластичных материалов и высокой температуре обжига она обладает высокой прочностью, тер-

мической и химической стойкостью, но не просвечивает даже при толщине до 1 мм.

Полуфарфор имеет белый черепок с водопоглощением от 3 до 5%. По свойствам он занимает промежуточное положение между фарфором и фаянсом.

Фаянс отличается от фарфора большей пористостью (9–12%) и меньшей механической прочностью (от 60 до 100 МПа при сжатии и от 0,1 до 0,3 МПа при изгибе). При легком ударе издает глухой звук и не просвечивает даже в тонких слоях; объемная масса фаянсовых изделий находится в пределах от 1,9 до 2 г/см³. Фаянс подвергают двукратному обжигу; утельный проводят при более высокой температуре (1250–1280 °С), чем политой (1140–1180 °С). Глазуруют фаянс легкоплавкими глазуриями.

По составу, структуре и свойствам фаянс делят на твердый, мягкий и глинистый. Твердый фаянс — полевошпатовый, получают его из массы с повышенным содержанием глинистых веществ — от 35% до 55%, кварца — от 30 до 40%, мела и доломита — от 15 до 20% и боя — от 5 до 7%. В глинистом фаянсе больше пластичных веществ (75–85%) и меньше кварцевого песка.

Наиболее распространенным является твердый фаянс, характеризующийся наибольшей механической прочностью. Посудохозяйственные изделия относятся к твердому фаянсу. Формирование фаянсового черепка завершается при утельном обжиге. При этом изделие приобретает высокую прочность и сохраняет пористость, необходимую для глазурования. Обжиг при максимальной температуре проводят в слабоокислительной или нейтральной среде. Цель политого обжига — равномерное расплавление глазури по всей поверхности и закрепление ее. Политой обжиг ведут в окислительной среде, чтобы изделия не приобрели серый цвет за счет конденсации смолистых веществ. Благодаря незначительному содержанию в массе плавней и невысокой температуре обжига стекловидная фаза развита слабо. Зерна де-

гидратированного глинистого вещества и кварца цементируются небольшим количеством расплава, образующегося при взаимодействии легкоплавких веществ с глиной и кварцем. При этом образуются поры, обуславливающие глухой звук при ударе и повышенное водопоглощение черепка.

К **майолике** относится керамика с пористым черепком белого, коричневого, кремового, желтого и других цветов, покрытым цветной глухой или прозрачной глазурью. При постукивании изделия издадут глухой звук.

Политой обжиг майолики в отличие от фаянса проводят при более низкой температуре — 1040–1100 °С, поэтому для глазурования применяют свинцовые и другие легкоплавкие глазури. Декорируют их ангобированием — частичное (барботин) или полное покрытие слоем бело-жгущейся или цветной глины, росписью, цветными глазурями или поливами однокрасочными либо многокрасочными. Часто для украшения их применяют кракле, кристаллические и потечные глазури.

Гончарная керамика является разновидностью майолики. Она имеет пористый черепок, естественно окрашенный — от желтого до коричневого цвета. Водопоглощение черепка составляет 15–18%. Для изготовления керамики применяют легкоплавкие глины с добавлением от 10 до 20% кварцевого песка как отощителя. Изделия подвергают двукратному обжигу: утельному — при температуре 1050–1150 °С, политому — 900–1000 °С. Для глазурования, кроме обычных глазурей, используют кракле, потечные и др. Иногда применяют соляное глазурование. Для этого поваренную соль при обжиге изделий забрасывают в печь. Под действием температуры она разлагается, при этом окись натрия, осаждающаяся на поверхности изделия, образует силикат натрия, который прочно закрепляется на поверхности.

8.3. Техническая керамика

Техническая керамика включает искусственно синтезированные керамические материалы различного химического и фазового состава, она обладает специфическими комплексами свойств. Такая керамика содержит минимальное количество глины или совсем ее не содержит. Основными компонентами технической керамики являются оксиды и бескислородные соединения металлов.

Большинство видов специальной технической керамики обладает плотной спекшейся структурой поликристаллического строения, для ее получения применяют специфические технологические приемы.

Керамика на основе чистых оксидов. В производстве оксидной керамики используют в основном следующие оксиды: Al_2O_3 (корунд), ZrO_2 , MgO , CaO , BeO , ThO_2 , UO_2 . Структура керамики однофазная кристаллическая. Кроме кристаллической фазы, может содержаться небольшое количество газов (поры) и стекловидной фазы, которая образуется в результате наличия примесей в исходных материалах. Температура плавления чистых оксидов превышает 2000°C , поэтому их относят к классу высокоогнеупоров. Как и для других неорганических материалов, оксидная керамика обладает высокой прочностью при сжатии по сравнению с прочностью при растяжении или изгибе; более прочными являются мелкокристаллические структуры, так как при крупнокристаллическом строении на границе между кристаллами возникают значительные внутренние напряжения.

С повышением температуры прочность керамики понижается. При использовании материалов в области высоких температур важным свойством является окисляемость. Керамика из чистых оксидов, как правило, не подвержена процессу окисления.

Керамика на основе Al_2O_3 (корундовая) обладает высокой прочностью, которая сохраняется при высоких температурах, химически стойкая, отличный диэлектрик. Термическая стойкость корунда невысокая. Изделия из него широко применяются во многих областях техники: резцы, используемые при больших скоростях резания, калибры, фильеры для протяжки стальной проволоки, детали высокотемпературных печей, подшипники печных конвейеров, детали насосов, свечи зажигания в двигателях внутреннего сгорания. Керамику с плотной структурой используют в качестве вакуумной, пористую — как термоизоляционный материал. В корундовых тиглях проводят плавление различных металлов, оксидов, шлаков. Корундовый материал микролит (ЦМ-332) по свойствам превосходит другие инструментальные материалы, его плотность до 3960 кг/м^3 , $\sigma_{сж}$ до 500 МПа, твердость 92–93 HRA и красностойкость до 1200°C . Из микролита изготавливают резцовые пластинки, фильеры, насадки, сопла матрицы и др.

Особенностью оксида циркония (ZrO_2) являются слабокислотная или инертная природа, низкий коэффициент теплопроводности. Рекомендуемые температуры применения **керамики из ZrO_2** , $2000\text{--}2200^\circ\text{C}$; она используется для изготовления огнеупорных тиглей для плавки металлов и сплавов, как тепловая изоляция печей, аппаратов и реакторов, в качестве покрытия на металлах для защиты последней от действия температур.

Керамика на основе оксидов магния и кальция стойка к действию основных шлаков различных металлов, в том числе и щелочных. Термическая стойкость их низкая. Оксид магния при высоких температурах летуч, оксид кальция способен к гидратации даже на воздухе. Их применяют для изготовления тиглей, кроме того, MgO используют для футеровки печей, пирометрической аппаратуры и т. д.

Керамика на основе оксида бериллия отличается высокой теплопроводностью, что сообщает ей высокую термо-

стойкость. Прочностные свойства материала невысокие. Оксид бериллия обладает способностью рассеивать ионизирующее излучение высоких энергий, имеет высокий коэффициент замедления тепловых нейтронов, применяется для изготовления тиглей для плавки некоторых чистых металлов, в качестве вакуумной керамики в ядерных реакторах.

Керамика на основе оксидов тория и урана имеет высокую температуру плавления, но обладает высокой плотностью и радиоактивна. Эти виды керамики применяют для изготовления тиглей для плавки родия, платины, иридия и других металлов, в конструкциях электропечей (ThO_2), для тепловыделяющих элементов в энергетических реакторах (UO_2).

Бескислородная керамика. К тугоплавким бескислородным соединениям относятся соединения элементов с углеродом (MeC) — карбиды, с бором (MeB) — бориды, с азотом (MeN) — нитриды, с кремнием (MeSi) — силициды и с серой (MeS) — сульфиды. Эти соединения отличаются высокими огнеупорностью ($2500\text{--}3500\text{ }^\circ\text{C}$), твердостью (иногда как у алмаза) и износостойкостью по отношению к агрессивным средам. Материалы обладают высокой хрупкостью. Сопротивления окислению при высоких температурах (окалиностойкость) карбидов и боридов составляет $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$, несколько ниже оно у нитридов. Силициды могут выдерживать температуру $1300\text{--}1700\text{ }^\circ\text{C}$ (на поверхности образуется пленка кремнезема).

Карбиды. Широкое применение получил карбид кремния — карборунд (SiC). Он обладает высокой жаростойкостью ($1500\text{--}1600\text{ }^\circ\text{C}$), высокой твердостью, устойчивостью к кислотам и неустойчивостью к щелочам; применяется в качестве нагревательных стержней, защитных покрытий графита и в качестве абразива.

Бориды. Эти соединения обладают металлическими свойствами, их электропроводность очень высокая ($\rho_v = (12 \dots 57) \times 10^{-1} \text{ Ом} \cdot \text{м}$). Они износостойки, тверды, стойки к окис-

лению. В технике получили распространение дибориды тугоплавких металлов (TiB_2 , ZrB_2 и др.). Их легируют кремнием или дисилицидами, что делает их устойчивыми до температуры их плавления. Диборид циркония стоек в расплавах алюминия, меди, чугуна, стали и др. Его используют для изготовления термопар, работающих при температуре выше 2000°C в агрессивных средах, труб, емкостей, тиглей. Покрытия из боридов повышают твердость, химическую стойкость и износостойкость изделий.

Нитриды. Неметаллические нитриды являются высокотермостойкими материалами, имеют низкие теплопроводность и электропроводимость. При обычной температуре это изоляторы, а при высоких температурах — полупроводники. С повышением температуры коэффициент линейного расширения и теплоемкость увеличиваются. Твердость и прочность нитридов меньше, чем твердость и прочность карбидов и боридов. В вакууме при высоких температурах они разлагаются. Они стойки к окислению, действию металлических расплавов.

Нитрид бора $\alpha\text{-BN}$ — «белый графит» — имеет гексагональную, графитоподобную структуру. Это мягкий порошок, стойкий к нейтральной и восстановительной атмосфере, используется как огнестойкий смазочный материал, изделия из него термостойки. Спеченный нитрид бора хороший диэлектрик при 1800°C в бескислородной среде. Наиболее чистый нитрид бора применяется в качестве материала обтекателей антенн и электронного оборудования летательных аппаратов. Другой модификацией является $\beta\text{-BN}$ — алмазоподобный нитрид бора с кубической структурой, называется эльбором. Его получают при высоком давлении и температуре 1360°C в присутствии катализатора. Плотность эльбора 3450 кг/м^3 , температура плавления 3000°C . Он является заменителем алмаза, стоек к окислителю до 2000°C (алмаз начинает окисляться при температуре 800°C).

Нитрид кремния (Si_3N_4) более других нитридов устойчив на воздухе и в окислительной атмосфере до 1600°C . По удельной прочности при высоких температурах Si_3N_4 превосходит все конструкционные материалы, а по стоимости он дешевле жаропрочных сплавов в несколько раз. Нитрид кремния прочный, износостойкий, жаропрочный материал. Он применяется в двигателях внутреннего сгорания (головки блока цилиндров, поршни и др.), стоек к коррозии и эрозии, не боится перегрева теплонагруженных деталей.

Силициды отличаются от карбидов и боридов полупроводниковыми свойствами, окислостойкостью, они стойки к действию кислот и щелочей. Их можно применять при температуре $1300\text{--}1700^\circ\text{C}$, при 1000°C они не реагируют с расплавленным свинцом, оловом и натрием. Дисилицид молибдена (MoSi_2) используется наиболее широко в качестве стабильного электронагревателя в печах при температуре 1700°C в течение нескольких тысяч часов. Из спеченного (MoSi_2) изготавливают лопатки газовых турбин, сопловые вкладыши двигателей; его используют как твердый смазочный материал для подшипников, для защитных покрытий тугоплавких металлов от высокотемпературного окисления.

Сульфиды. Из сульфидов нашел практическое применение только дисульфид молибдена (MoS_2), имеющий высокие антифрикционные свойства. Его применяют в качестве сухого вакуумстойкого смазочного материала. Рабочие температуры на воздухе от -150 до 435°C , в вакууме до 1100°C , в инертной среде до 1540°C . Дисульфид молибдена электропроводен, немагнитен, стоек к радиации, воде, инертным маслам и кислотам, кроме крепких HCl , HNO_3 и царской водке. При температуре выше 400°C начинается процесс окисления с образованием оксидной пленки, а при 592°C образуется MoC_3 , являющейся абразивом.

Глава 9. Силикатное стекло

9.1. Состав, строение, свойства стекла

Состав стекла. Под стеклом понимают твердые вещества аморфно-кристаллической структуры, получаемые путем переохлаждения расплава, состоящего из различных окислов, и независимо от состава обладающие при постепенном повышении вязкости механическими свойствами твердых тел. Переход из жидкого состояния в стеклообразное является обратимым.

Химический состав стекла различен в зависимости от требований, предъявляемых к свойствам стеклоизделий, от условий их эксплуатации, а также способа выработки.

Состав стекла может быть выражен общей формулой трисиликата $R_2O-RO-6SiO_2$. Из одновалентных окислов широко применяют Na_2O , K_2O и др., из двухвалентных — CaO , MgO , ZnO , PbO , BaO и др., а также такие, как Al_2O_3 . В настоящее время в стеклоизделии используют около 80 элементов периодической системы Д. И. Менделеева.

Стекла представляют собой сложные системы, состоящие не менее, чем из пяти окислов. Основными являются SiO_2 — 72–75 °С, CaO — 8,5–9,5 и Na_2O — 13–15 °С, а также окиси фосфора, бора, алюминия и др. Название стекл зависит от содержания в них тех или иных окислов: натриево-известковые, калиево-известковые, фосфатные, боратные, калиево-свинцовые (хрустальные).

Для получения изделий с необходимыми свойствами с учетом их назначения изменяют химический состав стекла. Так, при замене окиси натрия окисью калия стекло приобретает повышенный блеск и чистый оттенок; из такого стекла

вырабатывают сортовую посуду методом выдувания. При введении в калиево-известковое стекло окислов свинца, имеющих повышенный коэффициент преломления, получают изделия, характеризующиеся наряду с блеском и своеобразной световой игрой и повышенной плотностью. Эти изделия называют хрустальными. Хрустальные стекла широко применяют для изготовления посуды, а также оптических изделий.

Строение стекла. Стекло как аморфно-кристаллическое тело характеризуется однородностью, отсутствием видимых кристаллов, а также определенных точек плавления и перехода в жидкое состояние, а при охлаждении постепенно отвердевает и в результате увеличения вязкости превращается в твердое тело с присущими ему механическими свойствами. При размягчении не наблюдается поглощения теплоты плавления, которая у кристаллических тел легко обнаруживается по температурной площадке. Процесс отвердевания не сопровождается образованием в системе новой фазы, тогда как при затвердении и остывании металлов в системе, как правило, наблюдается две фазы — жидкая и твердая. Стекло не имеет строго ориентированного расположения частиц, его структура по всем правилам однородна, о чем свидетельствует отсутствие двойного лучепреломления. При нагревании стекла выделяется зона между температурой, выше которой в нем начинают проявляться свойства, характерные для жидкого состояния. Величина температурного интервала этой зоны, в которой стекло находится в пластическом состоянии, зависит от химического состава стекла и колеблется от десятков до сотен градусов. Разные стекла имеют различное строение и отличаются типом химических связей, степенью микрогетерогенности, характером полимерной структуры и другими особенностями.

По кристаллитной гипотезе строение стекла представляется в виде каркаса, состоящего из беспорядочно расположенных атомов или ионов, образующих так называемые

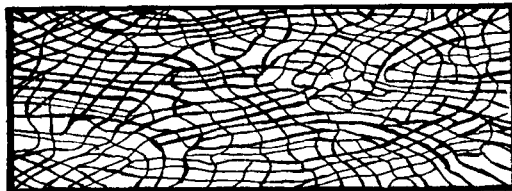


Рис. 1. Кристаллитная структура стекла

кристаллиты, которые составляют основную массу стекла (рис. 1).

Следовательно, по наличию пространственных групп, связанных между собой, стекло аналогично кристаллическим телам. Разница состоит лишь в том, что периодичность расположения структурных групп в стекле сохраняется в меньшей степени, чем в кристаллах. Кристаллы представляют собой крайне малые и сильно деформированные структурные образования. В центральной части структура кристаллита напоминает структуру правильной кристаллической решетки, а по мере перехода от центра к периферии — строение аморфных тел. Однако ярко выраженных границ между кристаллической решеткой и аморфной частью нет, наблюдается лишь постепенный переход.

На основе кристаллитной гипотезы могут быть объяснены изменения показателей коэффициентов термического расширения, светопреломления, а также величина тепловых эффектов в области температур размягчения стекол. Наблюдаемые изменения обусловлены структурными превращениями кристаллитов. В аморфных телах свойства меняются только с изменением химического состава.

Согласно структурно-координационной гипотезе структура подобна кристаллическим соединениям, но расположение координационных многогранников в ней менее упорядочено. Свойства стекла зависят от степени связанности основного каркаса, который создается стеклообразователями и координационного состояния катионов-модификаторов.

По агрегативной гипотезе следует, что в стекловидных телах всегда имеются группировки ионов в виде обрывков цепей или слоев, которые состоят из малого числа кремнекислородных тетраэдров. Из беспорядочного сочетания этих агрегатов и образуется каркас стекла.

Структура стекла представляет собой непрерывную пространственную сетку, в узлах которой расположены ионы, атомы или атомные группы. В отличие от кристаллической эта сетка является неправильной. Сетка стекла в данном случае образуется за счет повторения соответствующей элементарной ячейки, при этом нет той упорядоченности, которая наблюдается в кристаллической решетке (рис. 2).

Строение стекла представляется в виде непрерывных разветвленных каркасов, которые состоят из цепочек, образованных кремнекислородными анионами, пронизанными электрическим полем катионов металлов. Каркас силикатных стекол в отличие от органических имеет характер поливалентного ионного радикала, а катионы мономерны. Такой каркас образуется в виде многогранников.

Наиболее предпочтительной гипотезой строения стекла является аморфно-кристаллитная, согласно которой стекло имеет структуру, состоящую, как правило, из упорядоченных кристаллитов и неупорядоченного аморфного вещества.

Свойства стекла. Стекло характеризуется изотропностью свойств. Показатели ряда физических свойств стекла

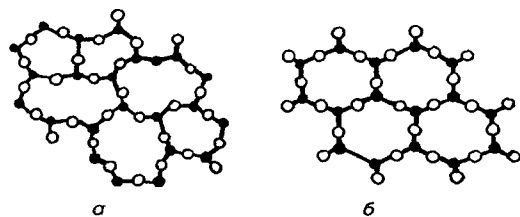


Рис. 2. Схемы структуры кремнезема:
а — стеклообразной, б — кристаллической

могут быть определены расчетным путем по правилу слагаемости (аддитивности), согласно которому числовое значение свойства стекла может быть получено сложением числовых значений отдельных окислов, входящих в его состав. Несмотря на то, что результаты определения состава по правилу слагаемости имеют приближенное значение, оно дает возможность получить изделия с необходимыми показателями свойств.

Чем проще химический состав стекла, тем ближе его расчетные показатели к фактическим свойствам. Свойство любого стекла равно сумме произведений процентного содержания каждого из окислов на коэффициент рассматриваемого свойства данного окисла. Рассчитывается оно по следующему уравнению:

$$K = (a \cdot c + a_1 \cdot c_1 + \dots a_n \cdot c_n) / 100,$$

где K — искомый показатель свойства стекла данного состава; a — содержание отдельных окислов, %; c — коэффициент соответствующего показателя искомого свойства стекла данного состава.

Изменяя химический состав стекла, можно управлять свойствами готовых изделий.

Вязкость стекла в жидком состоянии, или коэффициент внутреннего трения, характеризует способность частиц перемещаться внутри данного вещества в зависимости от температуры.

Вязкость стекла зависит от природы и количества окислов, входящих в его состав. Повышают вязкость стекла окислы алюминия, цинка, кремнезем. Окислы кальция и бора понижают вязкость при высоких температурах и повышают при низких, при этом сокращается время выработки изделий. Окислы натрия, калия, магния, марганца, свинца, бария разжижают стекло, в результате время изготовления изделий увеличивается. При замене окиси кальция окисью магния вязкость стекла при высокой температуре увеличивается.

Вязкость стекла при варке (при температуре 1450–1500 °С) составляет от 10 до 10^2 Па·с, при формировании (1180 °С) — от 10^3 до 10^9 Па·с. Благодаря высокой вязкости стекла из него можно изготавливать изделия различных размеров и формы.

Поверхностное натяжение существенно влияет на освобождение стекломассы от различных газовых и воздушных включений в процессе ее варки. Наилучшее осветление стекломассы достигается при понижении поверхностного натяжения. У натриево-силикатных стекол с увеличением содержания SiO_2 поверхностное натяжение снижается, у свинцово-силикатных — возрастает. Двухвалентные окислы металлов не оказывают заметного влияния на него. K_2O , PbO , V_2O_5 , Cr_2O_3 способствует понижению поверхностного натяжения натриево-известкового стекла.

Поверхностное натяжение расплавленного стекла в 3–4 раза выше, чем воды, и равняется 0,22–0,36 н/м².

Плотность стекла как масса в единице объема зависит от плотности входящих в него компонентов и колеблется от 2,2 до 6,0 г/см³. По плотности можно примерно определить природу стекла. Например, плотность чисто кварцевого стекла равна 2,2 г/см³, натриево-известкового — 2,5, хрустального — 3,5–6,0 г/см³.

Наибольшую плотность имеют стекла, содержащие окислы тяжелых металлов — PbO , BaO , ZnO . Плотность стекла зависит также от температуры: при повышении температуры она понижается. Кроме того, на плотность влияет состояние кварца: если кварц находится в кристаллическом состоянии, то плотность стекла равна 2,65 г/см³, если в стекловидном — 2,2 г/см³. Но плотность отожженного стекла примерно на 0,5% больше, чем закаленного.

Величина *модуля упругости* стекол различного химического состава колеблется от 470 до 860 МПа, кварцевого стекла — 650–720 МПа. Повышают модуль упругости CaO , V_2O_5 (до 12%), а также MgO , ZnO , BaO , PbO ; щелочные

окислы снижают его. С помощью модуля упругости можно характеризовать термические и прочностные свойства изделий. Чем больше модуль упругости стекла, тем выше его прочность, меньше деформация, которую способен выдерживать образец за счет возникающих в нем больших напряжений, и термическая стойкость. Стекло неодинаково ведет себя при различных видах нагрузок. Оно хорошо сопротивляется сжатию и хуже растяжению и изгибу.

Разрушающее напряжение при сжатии для стекла равно 50–200 МПа, что в 15–20 раз больше прочности при растяжении. На повышение прочности при сжатии положительно влияют окислы алюминия, магния, кремнезем. Щелочные окислы оказывают отрицательное влияние.

Разрушающее напряжение при растяжении колеблется от 3,5 — до 9 МПа и зависит от химического состава стекла, состояния поверхности и диаметра образца. Наличие на поверхности мельчайших трещин и царапин резко снижает прочность при растяжении. Прочность стеклянных нитей сильно повышается с уменьшением их диаметра, особенно менее 8 мкм. Так, при уменьшении диаметра нити от 0,1 до 0,03 мкм разрушающее напряжение возрастает от 5 до 10 МПа.

Прочность при растяжении повышается при наличии в стекле CaO , BaO , PbO и Al_2O_3 . При содержании окислов бора до 15% прочность повышается, свыше 15% — резко снижается.

Прочность стекла может быть повышена путем термической обработки (закалки), полировки, травления, ионным обменом и другими способами. Прочность закаленного стекла в 3–4 раза выше, чем отожженного, так как при закалке в поверхностном слое создаются большие, но равномерно распределенные напряжения, которые и ослабляют расклинивающее действие трещин и царапин.

В результате предварительной обработки поверхности стекла плавиковой кислотой или смесью растворов солей ус-

траняются дефекты поверхности и упрочняется поверхностный слой за счет изменения химического состава, при этом прочность стекла при растяжении повышается в 4–5 раз.

Увеличение прочности стекла при воздушном закале объясняется повышением напряжений сжатия в поверхностных слоях, а также некоторыми структурными особенностями, что подтверждается определением спектров поглощения.

Прочность стекла повышается и при огневой полировке поверхности, в результате которой заглаживаются микротрещины.

При кислотном травлении прочность стержней из натриево-известкового стекла возрастает со 100 до 2100 МПа. Однако быстрое охлаждение их в масле снижает прочность до 700 МПа, что объясняется образованием на поверхности стекла новых микротрещин. После повторного травления прочность стержней восстанавливается; при этом имеет значение глубина поверхностных трещин. При глубине травления на 10–15 мкм (при снятии слоя стекла на эту толщину) прочность повышается. Перспективным методом упрочнения стекла является закалка в кремнийорганических жидкостях с последующим травлением в 20%-ном растворе плавиковой кислоты. При этом на поверхности стекол образуется кремнийкислотная полимерная пленка и устраняются микротрещины, в результате чего прочность стекла повышается в несколько раз.

Повышение напряжения в поверхностном слое увеличивается при введении в него методом диффузии ионов лития, вытесняющих ионы калия и натрия. При содержании в стекле определенного количества глинозема и кремнезема могут образоваться особые кристаллы, которые повышают напряжения сжатия, обуславливающие увеличение прочности. Так, прочность стекла на изгиб повышается до 100–140 МПа. С увеличением прочности повышается термическая стойкость стекла.

Стекло — хрупкий материал, что ограничивает его применение. Значение хрупкости разных по составу стекол неодинаково. Так, для оконного стекла оно равно 0,1–0,25 МПа, а для хрустального значительно выше.

Хрупкость стекла во многом зависит от толщины образца, степени его однородности и термической обработки. С увеличением толщины и однородности сопротивление образца удару возрастает. Прочность на удар закаленных стекол повышается в 5–7 раз.

Самыми твердыми являются кварцевые, высокоглиноземистые и боро-силикатные стекла, самыми мягкими — хрустальные и богатые щелочными окислами. Чем выше твердость стекла, тем меньше царапин и повреждений образуется на поверхности изделий, дольше сохраняется блеск и выше механическая прочность.

Твердость стекла определяют различными методами: вдавливанием и царапанием, шлифованием и др. По минералогической шкале твердость стекла между 5–7 (апатитом и кварцем). Она может быть повышена путем термической обработки.

Теплоемкость стекла зависит от химического состава и природы молекулярных связей. Между химическим составом и теплоемкостью существует линейная зависимость. Теплоемкость повышается с увеличением содержания в стекле ZnO , Li_2O и снижается при введении PbO и BaO . С повышением температуры она увеличивается, особенно в интервале внутримолекулярных превращений. Теплоемкость стекла находится в пределах от 0,3 до 1,05 кДж/(кг · °С).

Теплопроводность стекла весьма невелика и составляет 0,7–1,34 Вт/(м · °С), что в 400 раз меньше теплопроводности меди. Она зависит от химического состава стекла. При замене кремнезема другими окислами теплопроводность уменьшается. С повышением температуры она возрастает, при нагревании до температуры размягчения стекла удваивается.

Теплопроводность стекла положительно влияет на его термическую стойкость, которая с увеличением теплопроводности повышается.

Коэффициент термического расширения зависит от химического состава стекла и температуры. Щелочные окислы резко повышают его, а SiO_2 , MgO заметно снижают, величина термического расширения стекла колеблется от $5,8 \cdot 10^{-7}$ (кварцевого стекла) до $70\text{--}90 \cdot 10^{-7}$ (стекло обычного состава). Термическое расширение отрицательно влияет на термическую стойкость стекла: чем оно выше, тем хуже стекло переносит колебания температуры.

С увеличением модуля упругости, степени неоднородности стекла по составу и толщине изделий термическая стойкость понижается. Высокую термическую стойкость имеют изделия с малым содержанием щелочных окислов и большим количеством окислов бора, титана и др. Термическая стойкость стеклоизделий зависит также от состояния их поверхности: при наличии царапин, трещин и других дефектов она снижается. Для устранения дефектов, а следовательно, для повышения термостойкости изделия подвергают термической обработке с последующим травлением плавиковой кислотой. Изделия с острыми гранями и выступами имеют меньшую термостойкость.

Стекло значительно лучше сопротивляется быстрому нагреву, чем резкому охлаждению. Это объясняется тем, что при быстром охлаждении в поверхностных слоях возникают большие растягивающие напряжения, а во внутренних, еще более нагретых, напряжения сжатия. Чем больше перепад температур при охлаждении, тем выше эти напряжения. Возникающие в наружных слоях напряжения растяжения не могут противостоять более высоким напряжениям сжатия внутренних слоев, и стекло быстро разрушается.

При быстром нагревании в поверхностных слоях стекла возникают напряжения сжатия, во внутренних — напряжения растяжения. В данном случае напряжения сжатия легко

противостоят меньшим напряжениям внутренних слоев, поэтому изделия не разрушаются. Таким образом, термостойкость стекла при быстром нагревании выше, чем при быстром охлаждении.

Показатель преломления стекла зависит от среды, длины волны падающего света и температуры. С повышением температуры он возрастает. В пределах температуры размягчения он изменяется в зависимости от структурных превращений в стекле. Показатель преломления во многом зависит от химического состава, по его величине можно судить о природе стекла. Для натриево-кальциево-силикатных стекол он колеблется в пределах от 1,48 до 1,52, а для хрустального — от 1,65 до 1,9. Показатель преломления повышается при введении в состав стекла окислов свинца, бора, двуокиси титана и трехокиси вольфрама и понижается при увеличении содержания кремнезема и окисла алюминия.

Игра света, характерная для изделий из хрустального стекла, объясняется высоким показателем преломления. Для лучшего выявления этой особенности хрустальные изделия изготавливают более толстостенными и украшают глубокими алмазными гранями. Поглощение света стеклом является существенным его недостатком. Оконное стекло поглощает до 2% проходящего через него светового потока, и прежде всего его ультрафиолетовую часть, наиболее важную для жизнедеятельности организма. Наибольшим светопропусканием, в том числе и ультрафиолетовых лучей, обладают кварцевое стекло, плавленый борный ангидрид и увиолевые стекла.

Повышенное содержание окислов железа придает стеклу зеленовато-желтоватый оттенок, что резко снижает светопропускание. Оконное стекло, пропускающее менее 84% падающего светового потока, нельзя использовать для остекления жилых помещений.

Для получения стекол, не прозрачных для ультрафиолетовой части спектра, на поверхность стекол наносят пленку

окиси железа или вводят в их состав до 3,5% Fe_2O_3 . Такие стекла применяют в районах с жарким климатом; они задерживают до 50% и более солнечной радиации.

Солнцезащитные стекла получают следующим способом. На поверхность стекла, находящегося в состоянии, близком к размягчению, наносят окисно-металлические покрытия из пленкообразующих растворов. Такие пленки чаще всего бывают на основе хлоридов олова и сурьмы, олова, кобальта и др.

Отражение света стеклом зависит от его природы и характера поверхности. Большой световой поток отражается от ровной блестящей поверхности и меньший — от матовой; эти свойства стекла используют для нанесения на изделия рисунка матовой ленты.

Для снижения коэффициента отражения и повышения светосилы поверхность изделия покрывают тонкой пленкой с меньшим показателем преломления. Этот метод называется просветлением, он позволяет сократить коэффициент отражения стекла с 4–6% до 0,7–0,3%. Если коэффициент преломления этой пленки больше, чем стекла, то коэффициент отражения поверхности увеличивается. Нанесение слоев из различных окислов используют в стекольной промышленности с декоративной целью — для придания эффекта ирризации и получения люстровых слоев с повышенным коэффициентом отражения.

Стекло — плохой проводник электричества, оно относится к изоляторам. При повышенной температуре и высоком напряжении электропроводность стекла возрастает.

Стекла обладают ионной проводимостью. Наибольшей способностью к передвижению под влиянием электрического тока обладают ионы натрия и калия, потому что их связи не так прочны, как двухвалентных ионов. Наиболее сильно влияют на электропроводность щелочные окислы; борный ангидрид и кремнезем снижают ее. Лучшим диэлектриком является чистый кварц.

Диэлектрическая проницаемость стекла зависит от его состава. Она тем выше, чем больше в стекле щелочных окислов. С увеличением содержания в стекле ВаО и РbО она особенно возрастает. Диэлектрическая проницаемость стекла выше, чем кристаллического тела.

Электрическая прочность плавленного кварца возрастает при повышенном содержании кремнезема и щелочно-земельных окислов и снижается с увеличением щелочных окислов. Окислы, повышающие удельное сопротивление стекла прохождению электрического тока, аналогично воздействуют и на его электрическую прочность.

Химические свойства. Стекло устойчиво к непродолжительному воздействию при нормальной температуре различных химических сред (влаги, солей, газов и др.). При длительном воздействии реагентов и повышенной температуры стекло подвергается постепенному разрушению — коррозии, которая сопровождается появлением на поверхности белого налета или ирризирующей пленки. Под действием фтористо-водородной кислоты стекло легко разрушается, что используют для нанесения на изделия различных украшений.

Стекло характеризуется избирательной химической устойчивостью к различным реагентам. Она зависит от химического состава стекла и прежде всего от содержания в нем кремнезема и щелочных окислов. С увеличением количества кремнезема химическая устойчивость стекла повышается, щелочные окислы способствуют ее понижению. Химическая устойчивость стекла, в которое входят два щелочных окисла, выше, чем стекла, содержащего эквивалентное количество одного из этих окислов.

Более устойчивыми являются силикаты двухвалентных металлов (кальциевые и магниевые), малоустойчивыми — силикаты бария и свинца. Химическая устойчивость стекла возрастает также с увеличением в нем алюминатов и боросиликатов (до 12%). Химическая стойкость стекла, как ука-

зывалось выше, тем больше, чем меньше содержание щелочных окислов. Однако при значительном уменьшении количества этих окислов резко повышается вязкость и в связи с этим температура варки и осветления стекломассы.

Устойчивость стекла к растворам кислот тем выше, чем больше содержание SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , щелочам — SiO_2 , CaO , BeO_2 . С увеличением в стекле BaO , MgO , TiO_2 , щелочестойкость снижается. Стекло хуже сопротивляется воздействию NaOH , чем KOH . Высокая химическая устойчивость стекла объясняется гидролизом силикатов его поверхности при взаимодействии с влагой. Образующиеся при этом редкая щелочь и гель кремниевой кислоты остаются на поверхности стекла в виде равномерной пленки толщиной до 7 мкм. Слой геля кремниевой кислоты по мере увеличения его толщины замедляет процесс разрушения поверхности стекла. Скорость разрушения силикатного стекла зависит от скорости гидролиза силикатов и скорости диффузии воды и продуктов разрушения через защитную пленку.

На поверхности стекол, не содержащих кремнезем (боратных и фосфатных), под воздействием химических реагентов защитная пленка не образуется. В результате воздействия на стекло едкой щелочи с углекислотой образуются карбонаты, которые постепенно накапливаются, образуя мелкие капли или сплошной налет. Скорость разрушения поверхности стекла снижается по мере образования на ней защитной кремнеземной пленки, и химическая устойчивость стекла зависит от толщины, плотности и химического состава пленки. Под воздействием плавиковой кислоты защитная пленка геля кремниевой кислоты постепенно переходит в растворимый четырехфтористый кремний.

Стекла с высокой химической устойчивостью, как правило, имеют высокие механические и электроизоляционные свойства. Химическая устойчивость стекла повышается в несколько десятков раз в результате тепловой обработки (400–450 °C) его поверхности, при которой происходит уп-

лотнение кремнеземной пленки. Кроме того, химическая стойкость изделий из стекла может быть повышена в несколько тысяч раз за счет получения на их поверхности защитных покрытий, обладающих гидрофобностью (окислов алюминия или цинка, кислотнo-парафиновых и др.). Положительно влияет на химическую устойчивость стекла отжиг в среде газов и паров воды. При этом происходит нейтрализация щелочных окислов и прежде всего натрия и калия, которыми обогащается поверхность стекла при нагревании. Если при обжиге щелочные окислы не будут нейтрализованы, то химическая стойкость уменьшится.

9.2. Стеклокристаллические материалы

Ситаллы получают на основе неорганических стекол путем их полной или частичной управляемой кристаллизации. Термин «ситаллы» образован от слов: стекло и кристаллы. За рубежом их называют стеклокерамикой, пирокерамами. По структуре и технологии получения ситаллы занимают промежуточное положение между обычным стеклом и керамикой. От неорганических стекол они отличаются кристаллическим строением, а от керамических материалов — более мелкозернистой и однородной микрокристаллической структурой.

Ситаллы получают путем плавления стекольной шихты специального состава с добавкой нуклеаторов (катализаторов), охлаждения расплава до пластичного состояния и формования из него изделий методами стекольной технологии и последующей ситаллизации (кристаллизации). Ситалловые изделия получают также порошковыми методами спекания.

В состав стекла, применяемого для получения ситаллов, входят оксиды Li_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO и др. — катализаторы кристаллизации (нуклеаторы). К числу последних относятся соли светочувствительных металлов Au , Ag , Cu ,

которые являются коллоидными красителями и находятся в стекле в виде мельчайших коллоидно-дисперсных частиц, а также фтористые и фосфатные соединения, TiO_2 и другие, представляющие собой глушители, распределяющиеся в стекле в виде плохо растворимых частичек. Нуклеаторы имеют кристаллическую решетку, подобную выделяющимся из стекла кристаллическим фазам, и способны в определенных условиях образовывать центры кристаллизации, приводя к равномерному закристаллизованию всей массы стекла. Ситаллы подразделяют на фотоситаллы, термоситаллы и шлакоситаллы. Фотоситаллы получают из стекол литиевой системы с нуклеаторами — коллоидными красителями. Фотохимический процесс протекает при облучении стекла ультрафиолетовыми или рентгеновскими лучами, при этом внешний вид стекла не изменяется. Процесс кристаллизации происходит при повторном нагревании изделия.

Термоситаллы получают из стекол систем: $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и других с добавкой TiO_2 , FeS и т. п. нуклеаторов. Кристаллическая структура ситалла создается только в результате повторной термообработки предварительно отформованных изделий. Структура ситаллов многофазная, состоит из зерен одной или нескольких кристаллических фаз, скрепленных между собой стекловидной прослойкой. Содержание кристаллической фазы колеблется от 30 до 95%. Размер кристаллов обычно не превышает 1–2 мкм. По внешнему виду ситаллы могут быть непрозрачными и прозрачными (количество стеклофазы до 40%).

Шлакоситаллы получают на основе доменных шлаков и катализаторов (сульфаты, порошки железа и др.); вводятся соединения фтора для усиления ситаллизации.

В отличие от обычного стекла, свойства которого определяются в основном его химическим составом, для ситаллов решающее значение имеют структура и фазовый состав. Причина ценных свойств ситаллов заключается в их исключительной мелкозернистости, почти идеальной поликристал-

лической структуре. Свойства ситаллов изотропны. В них совершенно отсутствует всякая пористость. Усадка материала при его переработке незначительна. Большая абразивная стойкость делает их малочувствительными к поверхностным дефектам.

Плотность ситаллов лежит в пределах 2400–2950 кг/м³, прочность при изгибе $\sigma_{\text{изг}} = 70 \dots 350$ МПа (и даже 560 МПа), $\sigma_{\text{в}} = 112 \dots 161$ МПа, ($\sigma_{\text{сж}} = 700 \dots 2000$ МПа), модуль упругости 84–141 ГПа. Прочность ситаллов зависит от температуры: до температуры 700–780 °С прочность материала уменьшается незначительно, при более высоких температурах быстро падает. Жаропрочность ситаллов под нагрузкой составляет 800–1200 °С. Максимальная температура размягчения $t_{\text{разм}} = 1250 \dots 1350$ °С. Ударная вязкость ситаллов выше, чем ударная вязкость стекла (4,5–10,5 кДж/м²), однако они относятся к хрупким материалам. Твердость их приближается к твердости закаленной стали (микротвердость 7000–10500 МПа). Они весьма износостойки ($f_{\text{тр}} = 0,07 \dots 0,19$). Коэффициент линейного расширения лежит в пределах (7–300) 10^{-7} 1/°С. По теплопроводности ситаллы в результате повышенной плотности превосходят стекла $\lambda = 2 \dots 7$ Вт/м · К. Термостойкость высокая ($\Delta t = 500 \dots 900$ °С). Стеклокристаллические материалы обладают высокой химической устойчивостью к кислотам и щелочам, не окисляются даже при высоких температурах. Они газонепроницаемые и обладают нулевым водопоглощением. Хорошие диэлектрики.

Применение ситаллов определяется их свойствами. Из ситаллов изготавливают подшипники, детали для двигателей внутреннего сгорания, трубы для химической промышленности, оболочки вакуумных электронных приборов, детали радиоэлектроники. Ситаллы используют в качестве жаростойких покрытий для защиты металлов от действия высоких температур. Их применяют в производстве текстильных машин, абразивов для шлифования, фильер для вытяжи-

вания синтетических волокон. Из ситаллов могут быть изготовлены лопасти воздушных компрессоров, сопла реактивных двигателей, они используются для изготовления точных калибров.

9.3. Технические стекла и стекловолокнистые материалы

Для остекления транспортных средств используют преимущественно триплексы, термопан и закаленные стекла. Закалка заключается в нагреве стекла и последующем быстром и равномерном охлаждении в потоке воздуха или в масле. При этом сопротивление статическим нагрузкам увеличивается в 3–6 раз, ударная вязкость в 5–7 раз. При закалке повышается также термостойкость стекла.

Термохимическое упрочнение основано на глубоком изменении структуры стекла и свойств его поверхности. Стекло подвергается закалке в подогретых кремнийорганических жидкостях, в результате чего на поверхности материала образуются полимерные пленки; этим создается дополнительное, по сравнению с результатом обычной закалки, упрочнение. Повышение прочности и термостойкости можно получить травлением закаленного стекла плавиковой кислотой, в результате чего удаляются поверхностные дефекты, снижающие его качество.

Силикатные триплексы представляют собой два листа закаленного стекла (толщиной 2–3 мм), склеенные прозрачной полимерной пленкой. При разрушении триплекса образовавшиеся неострые осколки удерживаются на полимерной пленке. Триплексы бывают плоскими и гнутыми.

Термопан — трехслойное стекло, состоящее из двух стекол и воздушного промежутка между ними. Эта воздушная прослойка обеспечивает теплоизоляцию.

Оптические стекла, применяемые в оптических приборах и инструментах, подразделяют на кроны, отличающие-

ся малым преломлением, и флинты — с высоким содержанием оксида свинца и большими значениями коэффициента преломления. Тяжелые флинты не пропускают рентгеновское и γ -излучения. Светорассеивающие стекла содержат в своем составе фтор.

Остекление кабин и помещений, где находятся пульта управления мартеновских и дуговых печей, прокатных станов и подъемных кранов в литейных цехах, выполняется стеклами, содержащими оксиды железа и ванадия, которые поглощают около 70% инфракрасного излучения в интервале длин волн 0,7–3 мкм.

Кварцевое стекло вследствие высокой термической и химической стойкости применяют для изготовления тиглей, чаш, труб, наконечников, лабораторной посуды. Близкое по свойствам к кварцевому стеклу, но более технологическое кварцоподобное (кремнеземное) стекло используют для электрокобл, форм для точного литья и т. д. Электропроводящие (полупроводниковые) стекла: халькогенидные и оксидные ванадиевые, находят широкое применение в качестве термисторов, фотосопротивлений.

Теплозвукоизоляционные стекловолоконистые материалы имеют рыхловолокнистую структуру с большим числом воздушных прослоек, волокна в них располагаются беспорядочно. Такая структура сообщает этим материалам малую объемную массу (20–130 кг/м³), низкую теплопроводность $\lambda = 0,030 \dots 0,0488$ Вт/м · К.

Разновидностями стекловолоконистых материалов являются стекловата, применение которой ограничено ее хрупкостью; стекломаты — материалы АСИМ, АТИМС, АТМ-3 состоящие из стекловолокон, расположенных между двумя слоями стеклоткани или стеклосетки, простеганной стеклонитками. Они применяются в интервале температур от 60 до 600 °С. Иногда стекловолокна сочетают с терморезактивной смолой, придающей матам более устойчивую рыхлую структуру (материал АТИМСС), они работают при тем-

пературе до 150 °С. Материалы, вырабатываемые из короткого волокна и синтетических смол, называются плитами. Коэффициент звукопоглощения плит при частоте 200–800 Гц равен 0,5 при частоте 8000 Гц — 0,65.

Стекловату, маты, плиты применяют для теплозвукоизоляции кабин самолетов, кузовов автомашин, железнодорожных вагонов, тепловозов, корпусов судов, в холодильной технике ими изолируют различные трубопроводы, автоклавы и т. д.

Глава 10. Композиционные и порошковые материалы

10.1. Состав, строение, классификация композиционных материалов

Композиционные материалы — это конструкционные материалы сложного состава, образующиеся путем объемного сочетания разнородных компонентов (фаз) с границей раздела между ними. Компонент, непрерывный в объеме композиционного материала, называется матрицей (связующим) (рис. 1), другие компоненты (арматура, наполнители и т. д.) распределены в матрице. На границе матрицы и других компонентов материала располагаются тонкие переходные слои, соответствующие зоне раздела фаз.

Композиционные материалы классифицируют по основным признакам: типу матрицы, виду армирующего элемента, особенностям макростроения и методам получения.

По типу материала матрицы различают полимерные композиты (термопласты и реактопласты, смеси); металличе-

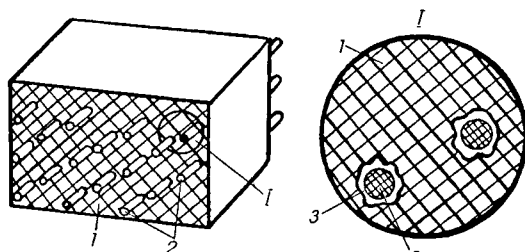


Рис. 1. Схема композиционного материала: 1 — матрица; 2 — армирующие элементы; 3 — зона раздела фаз

кие (в том числе материалы, получаемые методами порошковой металлургии, и сплавы, состоящие из макронеоднородных фаз); неорганические (неорганические полимеры, минералы, углерод, керамика) и комбинированные (полиматричные).

Матрица придает изделию из композита заданную форму и монолитность, обеспечивая передачу и перераспределение нагрузки по объему материала, защищает армирующие элементы от внешних воздействий. Тип матрицы непосредственно определяет термическую и коррозионную стойкость, электрические и теплозащитные свойства, старение, технологию изготовления и другие важнейшие характеристики композиционного материала и изделий из него.

По виду армирующих элементов (наполнителей) композиты классифицируют в зависимости от геометрических размеров и порядка их расположения в матрице, целей армирования. Армирующие элементы (наполнители) вводят в композиционный материал с целью изменения его свойств: увеличения прочности, жесткости и пластичности; изменения плотности, электрических, теплофизических и других характеристик в различных направлениях и отдельных местах изделия. Важнейшими являются деформационно-прочностные характеристики конструкционных материалов. По этому признаку для удобства дальнейшего рассмотрения целесообразно различать собственно наполнители и армирующие элементы. Наполнители — это преимущественно дисперсные и коротковолокнистые вещества, введение которых позволяет достичь не более чем 1,5 ... 2-кратного повышения прочности матрицы. Армирующие элементы (арматура) — высокопрочные усы, волокна, ткани, которые при соответствующем содержании в композиции способствуют повышению прочности материала в 2–10 и более раз по сравнению с прочностью матрицы. В композиционном материале могут находиться и наполнители, и армирующие элементы.

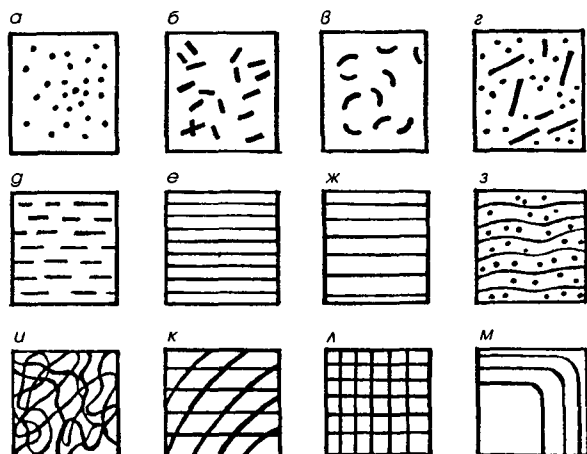


Рис. 2. Простейшие случаи хаотического (а–г, и), одноосно- (д–е) и сложно ориентированного (к–м) расположения армирующих элементов и наполнителей в матрице композиционного материала: а — порошка; б — коротких волокон; в — чешуек; г — смеси порошка с короткими волокнами; д — коротких волокон; е — длинных волокон; ж — тканей или фольги; и — длинных волокон

Композиты могут содержать армирующие и наполняющие компоненты различных размерностей. Все размеры нульмерных наполнителей намного меньше характерного размера образца композиционного материала; у одномерных наполнителей (армирующих элементов) один из их размеров соизмерим с характерным размером; по меньшей мере два размера двумерного армирующего элемента соизмеримы с характерными размерами образца композита. К нульмерным наполнителям относят дисперсные (преимущественно порошковые) наполнители (сажа, песок, мелкодисперсные металлы, фосфаты, стеклянные и кремнеземные микросферы и т. д.); к одномерным — волокнистые наполнители и армирующие элементы: природные коротковолокнистые

тые (асбест), растительные (сизаль, джут), высокомодульные нитевидные кристаллы (оксид и нитрид алюминия, оксид бериллия, карбид бора, нитрид кремния), длинномерные стеклянные, углеродные, базальтовые, борные керамические, металлические, низко- и высокомодульные органические волокна. К двумерным относят ленточные, тканевые (состоящие из любых видов волокон и их сочетаний), сеточные и другие армирующие элементы.

Вклад наполнителей (арматуры) в комплекс свойств композитов бывает настолько существенным, что последние нередко называют по виду наполнителя: графитопласты, стекловолокниты, органо-, угле- и боропластики и т. д.

По макростроению композиционные материалы различают в соответствии с геометрическими параметрами относительно расположения компонентов. В матрице армирующие элементы могут быть расположены хаотически, но чаще их стараются разместить в определенном порядке (рис. 2). Возможности количественного сочетания и объемного расположения нульмерных, одномерных и двумерных армирующих элементов весьма широки.

Композиционные материалы, имеющие одинаковые свойства во всех направлениях, называют изотропными. К ним относят хаотически наполненные порошками, короткими волокнами и чешуйками композиты. Материалы, свойства которых неодинаковы по различным направлениям, называют

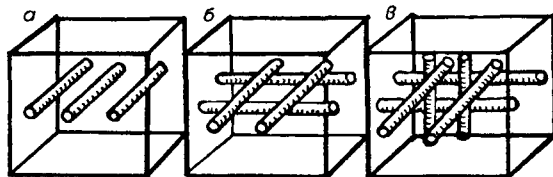


Рис. 3. Схемы армирования композиционного материала одномерными (волокнистыми) элементами: *а* — одноосное; *б* — двухосное; *в* — трехслойное

анизотропными. Это композиты с армирующими элементами в виде непрерывных волокон, пластин, тканей, сеток. Иногда в микрообъемах (в зоне армирующих элементов) наблюдается анизотропия свойств композита, а в целом — их изотропия. Такие материалы называют квазиизотропными.

При моделировании технологии изготовления и выборе схемы прочностного расчета высокопрочные композиционные материалы делят на три группы: одноосным, двухосным (плоскостным) и трехосным (объемным) армированием (рис. 3).

Все чаще находят применение комбинированные композиционные материалы (рис. 4): полиармированные (содержащие два и более различных по составу и природе армирующих элемента), полиматричные (имеющие две или более матрицы) и т. д.

Гибридные (полиматричные и полиармированные) композиты-конструкции изготавливают одновременно с изделием. При этом соответствующий компонент (матрица или армирующий элемент) вводят заданное место конструкции, где наиболее полно используются его положительные качества при оптимальной технологии и минимальных материальных затратах.

По методам получения композиты подразделяют на материалы, формируемые путем соединения компонентов в твердой или жидкой фазах с использованием газо-фазных процессов, в вязкотекучем состоянии. Чаще всего при изготовлении композита применяют последовательные или па-

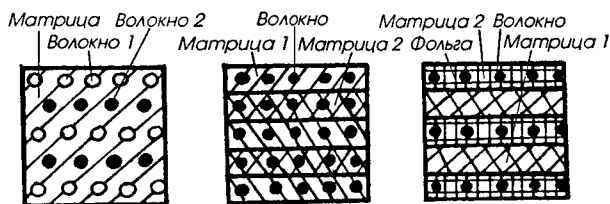


Рис. 4. Схемы комбинированных композиционных материалов:
 а — полиармированных; б — полиматричных; в — гибридных

раллельные технологические операции с композитами, находящимися в различных фазовых состояниях.

Жидкофазными компонентами — растворами и расплавами матричного материала — пропитывают арматуру. Твердофазные компоненты соединяют в композиционный материал прессованием, уплотнением, взрывом, диффузионной сваркой. К газофазным технологическим процессам относят нанесение металлических или керамических матричных покрытий на армирующие элементы — волокна, ткани. В вязкотекучем состоянии перерабатывают большинство композитов на полимерной матрице.

10.2. Композиционные материалы с металлической матрицей

Композиционные материалы с металлической матрицей состоят из металлической матрицы (чаще Al, Mg, Ni и их сплавы), упроченной высокопрочными волокнами (волокнистые материалы) или тонкодисперсными тугоплавкими частицами, не растворяющимися в основном металле (дисперсно-упрочненные материалы). Металлическая матрица связывает волокна (дисперсные частицы) в единое целое.

Волокнистые композиционные материалы. На рис. 5 приведены схемы армирования волокнистых композиционных материалов. Композиционные материалы с волокнистым наполнителем (упрочнителем) по механизму армирующего действия делят на дискретные, в которых отношение длины волокна к диаметру $l/d \approx 10 \div 10^3$, и с непрерывным волокном, в которых $l/d = \infty$. Дискретные волокна располагаются в матрице хаотично. Диаметр волокон от долей до сотен микрон. Чем больше отношение длины к диаметру волокон, тем выше степень упрочнения.

Часто композиционный материал представляет собой слоистую структуру, в которой каждый слой армирован большим числом параллельных непрерывных волокон. Каждый слой

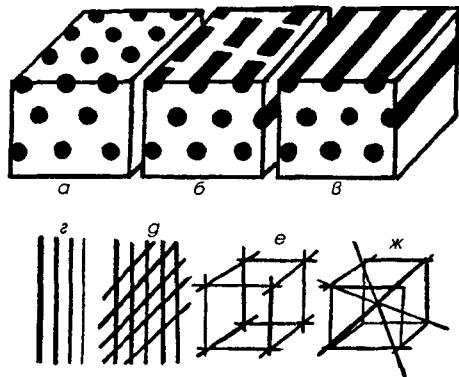


Рис. 5. Схема структуры (а) и армирования непрерывными волокнами (б) композиционных материалов: 1 — зернистый (дисперсно-упрочненный) материал ($l/d = 1$); 2 — дискретный волокнистый композиционный материал; 3 — непрерывно волокнистый композиционный материал; 4 — непрерывная укладка волокон; 5 — двухмерная укладка волокон; 6, 7 — объемная укладка волокон

можно также армировать непрерывными волокнами, сотканными в ткань, которая представляет собой исходную форму, по ширине и длине соответствующей конечному материалу. Нередко волокна сплетают в трехмерные структуры.

Композиционные материалы отличаются от обычных сплавов более высокими значениями временного сопротивления и пределами выносливости (на 50–100%), модуля упругости, коэффициента жесткости (E/γ) и пониженной склонностью к трещинообразованию. Применение композиционных материалов повышает жесткость конструкции при одновременном снижении металлоемкости.

Прочность композиционных (волокнистых) материалов определяется свойствами волокон; матрица в основном должна перераспределять напряжения между армирующими элементами. Поэтому прочность и модуль упругости волокон должны быть значительно больше, чем прочность и

модуль упругости матрицы. Жесткие армирующие волокна воспринимают напряжения, возникающие в композиции при нагружении, придают ей прочность и жесткость в направлении ориентации волокон.

Для упрочнения алюминия, магния и их сплавов применяют борные ($\sigma_{\text{в}} = 2500/3500$ МПа, $E = 38/420$ ГПа) и углеродные ($\sigma_{\text{в}} = 1400/3500$ МПа, $E = 160/450$ ГПа) волокна, а также волокна из тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, боридов и оксидов), имеющих высокие прочность и модуль упругости. Так, волокна карбида кремния диаметром 100 мкм имеют $\sigma_{\text{в}} = 2500/3500$ МПа, $E = 450$ ГПа. Нередко используют в качестве волокон проволоку из высокопрочных сталей.

Для армирования титана и его сплавов применяют молибденовую проволоку, волокна сапфира, карбида кремния и борида титана.

Повышение жаропрочности никелевых сплавов достигается армированием их вольфрамовой или молибденовой проволокой. Металлические волокна используют и в тех случаях, когда требуются высокие теплопроводность и электропроводность. Перспективными упрочнениями для высокопрочных и высокомодульных волокнистых композиционных материалов являются нитевидные кристаллы из оксида и нитрида алюминия, карбида и нитрида кремния, карбида бора и др., имеющие $\sigma_{\text{в}} = 15000/28000$ МПа, $E = 400/600$ ГПа.

Таблица 1

*Механические свойства композиционных материалов
на металлической основе*

Материал	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{\text{с}}$, МПа	E , ГПа	$\gamma_{\text{в}}$ /г	E/γ
Бор-алюминий (ВКА-1А)	1300	600	220	500	84,6
Бор-магний (ВКМ-1)	1300	500	220	590	100
Алюминий-углерод (ВКУ-1)	900	300	220	450	100
Алюминий-сталь (КАС-1А)	1700	350	110	370	24,40
Никель-вольфрам (ВКН-1)	700	150	—	—	—

В таблице 1 приведены некоторые свойства волокнистых композиционных материалов.

Композиционные материалы на металлической основе обладают высокой прочностью (σ_b , σ_{-1}) и жаропрочностью. В то же время они малопластичны. Однако волокна в композиционных материалах уменьшают скорость распространения трещин, зарождающихся в матрице, и практически полностью исключают внезапное хрупкое разрушение. Отличительной особенностью волокнистых композиционных материалов являются анизотропия механических свойств вдоль и поперек волокон и малая чувствительность к концентраторам напряжения.

На рис. 6 приведена зависимость σ_b и E бороалюминиевого композиционного материала от содержания борного волокна вдоль (1) и поперек (2) оси армирования. Чем больше объемное содержание волокон, тем выше σ_b , σ_{-1} и E вдоль оси армирования. Однако необходимо учитывать, что матрица может предавать напряжения волокнам в том случае, когда существует прочная связь на поверхности раздела «ар-

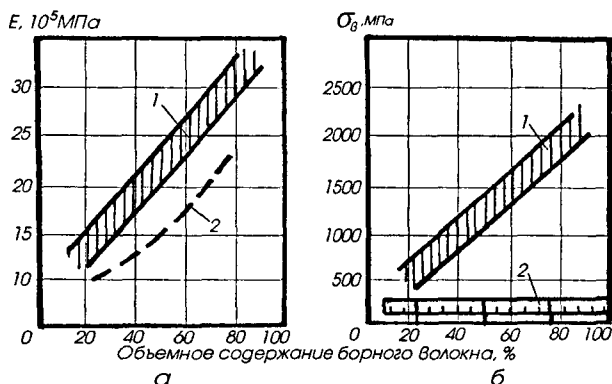


Рис. 6. Зависимость модуля упругости E (а) и временного сопротивления σ (б) боро-алюминиевого композиционного материала вдоль (1) и поперек (2) оси армирования от объемного содержания борного волокна

мирующее волокно — матрица». Для предотвращения контакта между волокнами матрица должна полностью окружать все волокна, что достигается при содержании ее не менее 15–20%.

Матрица и волокно не должны между собой взаимодействовать (должна отсутствовать взаимная диффузия) при изготовлении или эксплуатации, так как это может привести к понижению прочности композиционного материала.

Анизотропия свойств волокнистых композиционных материалов учитывается при конструировании деталей для оптимизации свойств путем согласования поля сопротивления с полем напряжения.

Армирование алюминиевых, магниевых и титановых сплавов непрерывными тугоплавкими волокнами бора, карбида кремния, диборида титана и оксида алюминия значительно повышает жаропрочность.

Особенностью композиционных материалов является малая скорость разупрочнения во времени (рис. 7) с повышением температуры.

Основным недостатком композиционных материалов с одно- и двумерным армированием является низкое сопротивление межслойному сдвигу и поперечному обрыву. Этого недостатка лишены материалы с трехмерным армированием.

Дисперсионно-упрочненные композиционные материалы. В отличие от волокнистых композиционных материалов в дисперсионно-упрочненных композиционных материалах матрица является основным элементом, несущим нагрузку, а дисперсные частицы тормозят движение в ней дислокаций. Высокая прочность достигается при размере частиц 10–500 нм при среднем расстоянии между ними 100–500 нм и равномерном распределении их в матрице. Прочность и жаропрочность в зависимости от объемного содержания упрочняющих фаз не подчиняется закону аддитивности. Оптимальное содержание второй фазы для раз-

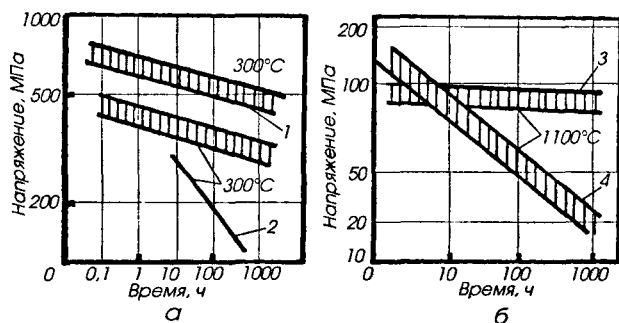


Рис. 7. Длительная прочность бороалюминиевого композиционного материала, содержащего 50% борного волокна, в сравнении с прочностью титановых сплавов (а) и длительная прочность никелевого композиционного материала в сравнении с прочностью дисперсионно-твердеющих сплавов (б):

- 1 — бороалюминиевый композит; 2 — титановый сплав;
3 — дисперсионно-упрочненный композиционный материал;
4 — дисперсионно-твердеющие сплавы

личных металлов неодинаково, но обычно не превышает 5–10 об. %.

Использование в качестве упрочняющих фаз стабильных тугоплавких соединений (оксиды тория, гафния, иттрия, сложные соединения оксидов и редкоземельных металлов), не растворяющихся в матричном металле, позволяет сохранить высокую прочность материала от 0,9 до 0,95 $T_{пл}$. В связи с этим такие материалы чаще применяются как жаропрочные. Дисперсно-упрочненные композиционные материалы могут быть получены на основе большинства применяемых в технике металлов и сплавов.

Наиболее широко используют сплавы на основе алюминия — САП (спеченный алюминиевый порошок). САП состоит из алюминиевых дисперсных чешуек Al_2O_3 , эффективно тормозящих движение дислокаций и тем самым повышающих прочность сплава. Содержание Al_2O_3 в САП колеблется от 6–9% (САП-1) и до 13–08% (САП-3). С увеличением

содержания Al_2O_3 , $\sigma_{\text{в}}$ повышается от 300 для САП-1 до 400 МПа для САП-3, а относительное удлинение соответственно снижается с 8 до 3%. Плотность этих материалов равна плотности алюминия, они не уступают ему по коррозионной стойкости и даже могут заменять титан и коррозионно-стойкие стали при работе в интервале температур 250–500 °С. По длительной прочности они превосходят деформируемые алюминиевые сплавы. Длительная прочность σ_{100} для сплавов САП-1 и САП-2 при 500 °С составляет 45–55 МПа.

Большие перспективы у никелевых дисперсионно-упрочненных материалов. Наиболее высокую жаропрочность имеют сплавы на основе никеля с 2–3 об.% двуоксида тория или двуоксида гафния. Матрица этих сплавов обычно γ -твердый раствор $\text{Ni} + 20\% \text{Cr}$, $\text{Ni} + 15\% \text{Mo}$, $\text{Ni} + 20\% \text{Cr}$ и Mo . Широкое применение получили сплавы ВДУ-1 (никель, упрочненный двуокисью тория), ВДУ-2 (никель, упрочненный двуокисью гафния) и ВД-3 (матрица $\text{Ni} + 20\% \text{Cr}$, упрочненная окисью тория). Эти сплавы обладают высокой жаропрочностью. При температуре 1200 °С сплав ВДУ-1 имеет $\sigma_{100} \cong 75$ МПа и $\sigma_{1000} \cong 65$ МПа, сплав ВД-3 — $\sigma_{100} \cong 65$ МПа. Дисперсионно-упрочненные композиционные материалы, так же как и волокнистые, стойки к разрушению с повышением температуры и длительности выдержки при данной температуре.

Области применения композиционных материалов не ограничены. Они применяются в авиации для высоконагруженных деталей самолетов (обшивки, лонжеронов, нервюр, панелей и т. д.) и двигателей (лопаток компрессора и турбины и т. д.), в космической технике для узлов силовых конструкций аппаратов, подвергающихся нагреву, для элементов жесткости, панелей в автомобилестроении для облегчения кузовов, рессор, рам, панелей кузовов, бамперов и т. д.), в гражданском строительстве (пролеты мостов, элементы сборных конструкций высотных сооружений и т. д.) и в других областях народного хозяйства.

10.3. Композиционные материалы с неметаллической матрицей

В качестве неметаллических матриц используют полимерные, углеродные и керамические материалы. Из полимерных матриц наиболее распространение получили эпоксидная, фенолформальдегидная и полиамидная. Угольные матрицы коксованные или пироуглеродные получают из синтетических полимеров, подвергнутых пиролизу. Матрица связывает композицию, придавая ей форму. Упрочнителями служат волокна: стеклянные, углеродные, борные, органические, на основе нитевидных кристаллов (оксидов, карбидов, боридов, нитридов и др.), а также металлические (проволоки), обладающие высокой прочностью и жесткостью.

Свойства композиционных материалов зависят от состава компонентов, их сочетания, количественного соотношения и прочности связи между ними. Армирующие материалы могут быть в виде волокон, жгутов, нитей, лент, многослойных тканей.

Содержание упрочнителя в ориентированных материалах составляет 60–80 об.%, в неориентированных (с дискретными волокнами и нитевидными кристаллами) — 20–30 об.%. Чем выше прочность и модуль упругости волокон, тем выше прочность и жесткость композиционного материала. Свойства матрицы определяют прочность и жесткость композиции при сдвиге и сжатии, и сопротивление усталостному разрушению.

По виду упрочнителя композиционные материалы квалифицируют на стекловолокниты, карбоволокниты с углеродными волокнами, бороволокниты и органоволокниты.

В слоистых материалах волокна, нити, ленты, пропитанные связующим, укладываются параллельно друг другу в плоскости. Плоскостные слои собираются в пластины. Свойства получаются анизотропными. Для работы материала в

изделии важно учитывать направление действующих нагрузок. Можно создавать материалы как с изотропными, так и с анизотропными свойствами. Можно укладывать волокна под разными углами, варьируя свойства композиционных материалов. От порядка укладки слоев по толщине пакета зависят изгибные и крутильные жесткости материала.

Применяется укладка упрочнителей из трех, четырех и более нитей. Наибольшее применение имеет структура из трех взаимно перпендикулярных нитей. Упрочнители могут располагаться в осевом, радиальном и окружном направлениях.

Трехмерные материалы могут быть любой толщины в виде блоков, цилиндров. Объемные ткани увеличивают прочность на отрыв и сопротивление сдвигу по сравнению со слоистыми. Система из четырех нитей строится путем расположения упрочнителя по диагоналям куба. Структура из четырех нитей равновесна, имеет повышенную жесткость при сдвиге в главных плоскостях. Однако создание четырехнаправленных материалов сложнее, чем трехнаправленных.

Карбоволокониты (углепласты) представляют собой композиции, состоящие из полимерного связующего (матрицы) и упрочнителей в виде углеродных волокон (карбоволокон).

Высокая энергия связи C—C углеродных волокон позволяет им сохранять прочность при очень высоких температурах (в нейтральной и восстановительных средах до 2200 °C), а также при пониженных температурах. От окисления поверхности волокна предохраняют защитными покрытиями (пиролитическими). В отличие от стеклянных волокон карбо волокна плохо смачиваются связующими (низкая поверхностная энергия), поэтому их подвергают травлению. При этом увеличивается степень активирования углеродных волокон по содержанию карбоксильной группы на их поверхности. Межслойная прочность при сдвиге углепластиков увеличивается в 1,6–3,5 раза. Применяется вискеризация нитевидных кристаллов TiO_2 , AlN и Si_3Ni_4 , что дает

увеличение межслойной жесткости в 3 раза и прочности в 2,8 раза. Применяются пространственно армированные структуры.

Связующим служат синтетические полимеры (полимерные карбоволокониты); синтетические полимеры, подвергнутые пиролизу (коксованные карбоволокониты); пиролитический углерод (пироуглеродные карбоволокониты).

Эпоксифенольные карбоволокониты КМУ-1л, упрочненный углеродной лентой, и КМУ-1у на жгуте, вискеризованном нитевидными кристаллами, могут длительно работать при температуре до 300 °С.

Карбоволокониты КПУ-3 и КМУ-3л получают на эпоксидноформальдегидном связующем, их можно эксплуатировать при температуре до 100 °С, они наиболее технологичны. Карбоволокониты КМУ-2 и КМУ-2л на основе полиамидного связующего можно применять при температуре до 300 °С.

Карбоволокониты отличаются высоким статическим и динамическим сопротивлением усталости, сохраняют это свойство при нормальной и очень низкой температуре (высокая теплопроводность волокна предотвращает саморазогрев материала за счет внутреннего трения). Они водо- и химически стойкие. После воздействия на воздухе рентгеновского излучения $\sigma_{изг}$ и E почти не изменяются.

Теплопроводность углепластиков в 1,5–2 раза выше, чем теплопроводность стеклопластиков. Они имеют следующие электрические свойства: $\rho_v = 0,0024/0,0034$ Ом/см (вдоль волокон); $\epsilon = 10$ и $tg\delta = 0,01$ (при частоте тока 10^{10} Гц).

Карбостекловолокониты содержат наряду с угольными стеклянными волокнами, что удешевляет материал.

Карбоволокониты с углеродной матрицей получают из обычных полимерных карбоволоконитов, подвергнутых пиролизу в инертной или восстановительной атмосфере. При температуре 800–1500 °С образуются карбонизированные, при 2500–3000 °С графитированные карбоволокониты. Для

получения пироуглеродных материалов упрочнитель выкладывается по форме изделия и помещается в печь, в которую пропускается газообразный углерод (метан). При определенном режиме (температуре 1100 °С и остаточном давлении 2660 Па) метан разлагается, и образующийся пиролитический углерод осаждается на волокнах упрочнителя, связывая их.

Образующийся при пиролизе связующего кокс имеет высокую прочность сцепления с углеродным волокном. В связи с этим композиционный материал обладает высокими механическими и абляционными свойствами, стойкостью к термическому удару.

Карбоволокнит с углеродной матрицей типа КУП-ВМ по значениям прочности и ударной вязкости в 5–10 раз превосходит специальные графиты; при нагреве в инертной атмосфере и вакууме он сохраняет прочность при температуре до 2200 °С, на воздухе окисляется при 450 °С и требует защитного покрытия. Коэффициент трения одного карбоволокнита с углеродной матрицей по другому высок (0,35–0,45), а износ мал (0,7–1,0 мкм на торможение).

Полимерные карбоволокниты используют в судостроении и автомобилестроении (кузова гоночных машин, шасси, гребные винты); из них изготавливают подшипники, панели отопления, спортивный инвентарь, части ЭВМ. Высокомодульные карбоволокниты применяют для изготовления деталей авиационной техники, аппаратуры для химической промышленности, в рентгеновском оборудовании и др.

Карбоволокниты с углеродной матрицей заменяют различные типы графитов. Они применяются для тепловой защиты, дисков авиационных тормозов, химически стойкой аппаратуры.

Бороволокниты представляют собой композиции из полимерного связующего и упрочнителя — борных волокон.

Бороволокниты отличаются высокой прочностью при сжатии, сдвиге и срезе, низкой ползучестью, высокими твер-

достью и модулем упругости, теплопроводностью и электропроводимостью. Ячеистая микроструктура борных волокон обеспечивает высокую прочность при сдвиге на границе раздела с матрицей.

Помимо непрерывного борного волокна применяют комплексные боростеклониты, в которых несколько параллельных борных волокон оплетаются стеклонитью, придающей формоустойчивость. Применение боростеклонитов облегчает технологический процесс изготовления материала.

В качестве матриц для получения бороволокнитов используют модифицированные эпоксидные и полиамидные связующие. Бороволокниты КМБ-1 и КМБ-1к предназначены для длительной работы при температуре 200 °С; КМБ-3 и КМБ-3к не требуют высокого давления при переработке и могут работать при температуре не выше 100 °С; КМБ-2к способен работать при 300 °С.

Бороволокниты обладают высокими сопротивлениями усталости, они стойки к воздействию радиации, воды, органических растворителей и горюче-смазочных материалов.

Поскольку борные волокна являются полупроводниками, то бороволокниты обладают повышенной теплопроводностью и электропроводимостью: $\lambda = 43 \text{ кДж}/(\text{м} \cdot \text{К})$; $\alpha = 4 \cdot 10(-6) \text{ } 1/^\circ\text{C}$ (вдоль волокон); $\rho_v = 1,94 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; $\varepsilon = 12,6/20,5$ (при частоте тока 10^{10} Гц ; $\text{tg} \delta = 0,02/0,051$ (при частоте тока 10^7 Гц). Для бороволокнитов прочность при сжатии в 2–2,5 раза больше, чем для карбоволокнитов.

Изделия из бороволокнитов применяют в авиационной и космической технике (профили панели, роторы и лопасти компрессоров, лопасти винтов и трансмиссионные валы вертолетов и т. д.).

Органоволокниты представляют собой композиционные материалы, состоящие из полимерного связующего и упрочнителей (наполнителей) в виде синтетических волокон. Такие материалы обладают малой массой, сравнительно высокими удельной прочностью и жесткостью, стабильны при

действии знакопеременных нагрузок и резкой смене температуры. Для синтетических волокон потери прочности при текстильной переработке небольшие; они малочувствительны к повреждениям.

В органоволокнитах значения модуля упругости и температурных коэффициентов линейного расширения упрочнителя и связующего близки. Происходит диффузия компонентов связующего в волокно и химическое взаимодействие между ними. Структура материала бездефектна. Пористость не превышает 1–3% (в других материалах 10–20%). Отсюда стабильность механических свойств органоволокнитов при резком перепаде температур, действию ударных и циклических нагрузок. Ударная вязкость высокая (400–700 кДж/м²). Недостатком этих материалов является сравнительно низкая прочность при сжатии и высокая ползучесть (особенно для эластичных волокон).

Органоволокниты устойчивы в агрессивных средах и во влажном тропическом климате; диэлектрические свойства высокие, а теплопроводность низкая. Большинство органоволокнитов может длительно работать при температуре 100–150 °С, а на основе полиимидного связующего и полиоксидиазольных волокон — при 200–300 °С.

В комбинированных материалах наряду с синтетическими волокнами применяют минеральные (стеклянные, карбоволокна и бороволокна). Такие материалы обладают большей прочностью и жесткостью.

Органоволокниты применяются в качестве изоляционного и конструкционного материала в электропромышленности, авиационной технике, автостроении; из них изготавливают трубы, емкости для реактивов, покрытия корпусов судов и др.

10.4. Конструкционные порошковые материалы

Порошковыми называют материалы, изготавливаемые путем прессования металлических порошков в изделия необходимой формы и размеров и последующего спекания сформованных изделий в вакууме или защитной атмосфере при температуре $0,75-0,8 T_{пл}$. Различают пористые и компактные порошковые материалы.

Пористыми называют материалы, в которых после окончательной обработки сохраняется 10–30% остаточной пористости. Эти сплавы используют главным образом для изготовления антифрикционных деталей (подшипников, втулок) и фильтров.

Антифрикционные порошковые сплавы имеют низкий коэффициент трения, легко прирабатываются, выдерживают значительные нагрузки и обладают хорошей износостойкостью. Подшипники из порошковых сплавов могут работать без принудительного смазывания за счет «выпотевания» масла, находящегося в порах.

Подшипники изготавливают из сплавов железа и 1–7% графита (ЖГр1, ЖГр3, ЖГр7) и бронзографита, содержащего 8–10% Sn и 2–4% графита (БрОГр10–2, БрОГ8–4 и др.).

Структура металлической основы железографитовых материалов должна быть перлитной, с массовой долей связанного углерода $\approx 1,0\%$. Такая структура допускает наиболее высокие скорости и нагрузки при наименьшем износе подшипников. Добавка к железографитовым материалам серы (0,8–1,0%) или сульфидов (3,5–4,0%), образующих сульфидные пленки на трущихся поверхностях, улучшает прирабатываемость, уменьшает износ и прихватываемость сопряженных деталей.

Коэффициент трения железографита по стали по смазке 0,07–0,09. Подшипники из железографита применяют при

допустимой нагрузке не более 1000–1500 МПа и максимальной температуре 100–200 °С. Коэффициент трения бронзографита по стали без смазывания 0,04–0,07 и со смазыванием 0,05–0,007. Допустимая нагрузка 400–500 МПа и рабочая температура не выше 200–250 °С.

Механические свойства железографита: $\sigma_b = 180/300$ МПа и твердость 60–120 НВ, а бронзографита: $\sigma_b = 30/50$ МПа, твердость 25–50 НВ.

Спеченные материалы на основе железа и меди используют и для фрикционных изделий (дисков, сегментов) в тормозных узлах. Фрикционные изделия должны иметь высокий коэффициент трения, достаточную механическую прочность и хорошее сопротивление износу. Для повышения коэффициента трения в состав фрикционных материалов вводят карбиды кремния, бора, свинец, сульфиды и др.

Коэффициент трения по чугуну (трение без смазочного материала) для материала на железной основе составляет 0,18–0,40, а на медной основе — 0,17–0,25.

Фрикционные сплавы на медной основе применяют для условий жидкостного трения в паре с закаленными стальными деталями (сегменты, диски сцепления и л. д.) при давлении до 400 МПа и скорости скольжения до 40 м/с с максимальной температурой 300–350 °С. Типичным фрикционным материалом на основе меди является сплав МК5, содержащий 4% Fe, 7% графита, 8% Pb, 9% Sn, 0–2% Ni.

Для работы в условиях трения без смазочного материала (деталей тормозов самолетов, тормозных накладок тракторов, автомобилей, дорожных машин, экскаваторов и т. д.) применяют материалы на железной основе. Наибольшее применение получил материал ФМК-11 (15% Cu, 9% графита, 3% асбеста, 3% SiO₂ и 6% барита). Фрикционные материалы изготавливают в виде тонких секторов (сегментов, полос) и крепят на стальной основе (для упрочнения).

Широко применяют порошковые материалы для фильтрующих изделий. Фильтры в виде втулок, труб, пластин из

порошков Ni, Fe, Ti, Al, коррозионно-стойкой стали, бронзы и других материалов с пористостью 45–50% (размер пор 2–20 мкм) используют для чистки газов и жидкостей от твердых примесей.

В электротехнике и радиотехнике применяют порошковые магниты на основе Fe–Ni–Al–сплава (типа алнико) и др. Свойства порошковых магнитов нередко выше свойств литых магнитов.

Большое применение в машинах для контактной сварки, приборах связи получили контакты из порошковых материалов. Для этой цели применяют псевдосплавы тугоплавких металлов (W и Mo) с медью (MB20, MB40, MB60, MB80), серебром (CM30, CM60, CM80, CB30, CB50, CB85 и др.) или с оксидом кадмия (OK8, OK12, OK15) и др. Контакты отличаются высокой прочностью, электропроводимостью и электроэрозионной стойкостью. Токосъемники (щетки) изготавливают из порошков меди (или серебра) с графитом (углем).

Все больше порошковая металлургия применяется для изготовления специальных сплавов: жаропрочных на никелевой основе, дисперсионно-упрочненных материалов на основе Ni, Al, Ni, Cr. Методом порошковой металлургии получают различные материалы на основе карбидов W, Mo, Zr.

Спеченные алюминиевые сплавы (САС) применяют тогда, когда путем литья и обработки давлением трудно получить соответствующий сплав. Изготавливают САС с особыми физическими свойствами. САС содержат большое количество легирующих элементов (например, САС1: 25–30% Si, 5–7% Ni, остальное — Al). Из САС1 делают детали приборов, работающих в паре со сталью при температуре 20–200 °С, которые требуют сочетания низкого коэффициента линейного расширения и малой теплопроводности.

В оптико-механических и других приборах применяют высокопрочные порошковые сплавы системы Al–Zn–Mg–Cu (ПВ90, ПВ90Т1 и др.). Эти сплавы обладают высокими ме-

ханическими свойствами, хорошей обрабатываемостью резанием и релаксационной стойкостью. Изделия из этих сплавов подвергают термической обработке по режимам T1 и T2.

Применяют гранулированные специальные сплавы с высоким содержанием Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Zr, Ti, V и других элементов, мало растворимых в твердом алюминии. Гранулы — литые частицы диаметром от десятых долей до нескольких миллиметров. При литье центробежным способом капли жидкого металла охлаждаются в воде со скоростью $10^4\text{--}10^6\text{ }^\circ\text{C/с}$, что позволяет получить сильно пересыщенные твердые растворы переходных элементов в алюминии. При последующих технологических нагревах ($400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$) происходит распад твердого раствора с образованием дисперсных фаз, упрочняющих сплав.

Все более широкое применение получают компактные материалы (1–3% пористости) из порошков углеродистой и легированной стали, бронз, латуней, сплавов алюминия и титана для изготовления всевозможных шестерен, кулачков, кранов, корпусов подшипников, деталей автоматических передач и других деталей машин.

Изготавливают большое количество порошковых конструкционных (СП10-1 ... СП10-4, СП30-4, СП30Д3-2, СП60Н2Д2-2, СП30Н3М-2, СП40Х-2, СП45Х3-2 и др.), мартенситно-стареющих (СПН12К5М5Г4ТЮ, СПН12Х5М3Т и др.), коррозионно-стойких (СПХ17Н2, СПХ18Н15, СПХ23Н28 и др.) и других сталей. В маркировке сталей добавочно выделены буква «С», которая указывает класс материала — сталь, и буква «П» — порошковая. Стали подвергаются термической обработке. Свойства сталей, полученных из порошков после термической обработки, во многих случаях уступают свойствам сталей, полученных обычными металлургическими методами. Механические свойства порошковой стали зависят от плотности и содержания кислорода. При пористости более 3% заметно уменьшаются σ_b , $\sigma_{0,2}$, КСЧ, а порог хлад-

ноломкости t_{50} повышается даже при увеличении пористости более 2%. С повышением содержания кислорода более 0,01% снижается КСУ и повышается t_{50} .

Поэтому рекомендовать порошковую технологию для высоконагруженных стальных деталей нельзя. Вследствие более низких механических свойств, высокой стоимости исходного материала и энергоемкости процесса спекания порошковая конструкционная сталь может быть использована только для изготовления мало нагружаемых изделий, главным образом сложной формы.

Сплавы на основе цветных металлов (АЛП-2, АЛПД-2-4, АЛПЖ-12-4, БрПБ-2, БрПО10-2, БрПО10Ц3-3, ЛП58Г2-2 и др.) нашли широкое применение в приборостроении, электротехнической промышленности и электронной технике. В марке сплавов первые буквы указывают класс материала («Ал» — алюминий, «Б» — бериллий, «Бр» — бронза, «Л» — латунь и т. д.), буква «П» — порошковый сплав. Буквы («Д» — медь, «Ж» — железо, «Г» — марганец и др.) и цифры в марке указывают состав сплава, число после дефиса — плотность материала в процентах. Так же, как обычные сплавы, порошковые сплавы на основе цветных металлов обладают высокой теплопроводностью и электропроводимостью, коррозионной стойкостью, немагнитны, хорошо обрабатываются резанием и давлением.

Порошковая металлургия позволяет увеличить коэффициент использования металла и повысить производительность труда.

Экономическая эффективность достигается благодаря сокращению или полному исключению механической обработки. Вследствие высокой стоимости пресс-форм изготовление деталей машин методами порошковой металлургии эффективно только в массовом производстве.

Применение порошковых материалов рекомендуется при изготовлении деталей простой симметричной формы (цилиндрические, конические, зубчатые), малых массы и раз-

меров. Конструктивные формы деталей не должны содержать отверстий под углом к оси заготовки, выемок, внутренних полостей и выступов. Конструкция и форма деталей должны позволять равномерно заполнять полость пресс-формы порошками, их уплотнение, распределение напряжений и температуры при прессовании и удалении изделия из пресс-формы.

Глава 11. Технические жидкости и газы

11.1. Смазочные материалы

Смазочными материалами называются вещества, обладающие смазочным действием, т. е. способностью снижать трение, уменьшать скорость изнашивания и устранять заедание трущихся поверхностей. Большинство смазочных материалов, за исключением твердых смазок (графит, сульфид молибдена и др.), являются жидкими. При этом, как правило, они имеют многокомпонентный состав, в том числе и с включением твердых добавок. Основные виды смазочных материалов — масла, пластичные (консистентные) смазки, смазочно-охлаждающие жидкости. Все они производятся как правило, на основе базовых масел различного происхождения.

Главными видами смазочных масел являются минеральные (нефтяные) и синтетические. По объему производства и потреблению первое место принадлежит минеральным маслам, получаемым путем очистки различных фракций, образующихся при перегонке нефти. К синтетическим маслам относятся кремнийорганические (органосилоксановые) и фторуглеродные жидкости, а также некоторые жидкие синтетические углеводороды.

Кроме базового масла, в состав смазочных материалов могут входить присадки, наполнители и загустители.

Присадками называют вещества, добавляемые в базовое масло для улучшения их качества и придания новых свойств, не присущих исходному продукту. В зависимости

от назначения различают вязкостные (повышающие вязкость), противоизносные (уменьшающие интенсивность изнашивания трущихся поверхностей), противозадирные (предупреждающие заедание и схватывание трущихся поверхностей), антифрикционные (снижающие коэффициент трения), антиокислительные (замедляющие окисление), антикоррозионные (снижающие коррозионную активность масел), а также multifunctionальные (комплексные) присадки, повышающие сразу несколько показателей качества смазочных материалов. Большинство присадок являются поверхностно-активными веществами. Расход вводимой присадки составляет обычно доли процента от массы масла.

Принципиальным отличием наполнителей от присадок является их нерастворимость в базовом масле и образование в нем самостоятельной фазы. Введение наполнителей преследует обычно следующие цели: улучшение смазочной способности, повышение герметизирующих свойств и защитной способности, увеличение прочности на сдвиг пластичных смазок и т. д. Иногда наполнитель вводят с целью экономии дорогостоящего смазочного материала, если его качество при введении не изменяется. В качестве наполнителей наиболее часто используют графит, слюду, дисульфид молибдена, порошки металлов и их оксидов и др. Содержание наполнителей в пластичных смазках достигает 30%.

Загустители вводят в смазочные материалы для придания им большей вязкости. Загуститель создает в объеме смазки каркас из высокодисперсных частиц. В качестве загустителей используют твердые углеводороды, соли высокомолекулярных жирных кислот (мыла), неорганические силикатные продукты (силикагель, бентонит). Обычно содержание загустителя в базовом масле не превышает 10 ... 15%.

В смазочно-охлаждающие жидкости иногда, кроме присадок, вводят воду или водные растворы электролитов для образования эмульсий, состоящих из несмешивающихся водной и масляной фаз.

Общими показателями, по которым оценивают служебные характеристики смазочных материалов, являются антикоррозионные свойства или коррозионная активность, антиокислительные свойства, окисляемость и стабильность к окислению, вязкость (для жидкостей) или предел прочности (для пластичных смазок), испаряемость, плотность, смазывающие свойства, содержание механических примесей или зольность, температурная стойкость. Кроме того, для отдельных смазочных материалов определяют специфические показатели.

Смазочные масла условно разделяют на три основные группы — моторные, трансмиссионные и индустриальные.

Моторные масла, состоящие из базового масла и присадок, применяют для смазывания двигателей внутреннего сгорания. Важнейшими свойствами моторных масел, определяющими возможность их использования в двигателях, являются моющие (предупреждение нагарообразования в двигателе), антикоррозионные, противоизносное действие, стойкость к окислению и т. д. Соответствие моторного масла данной группы эксплуатационным требованиям определяется серией стандартных испытаний на специальных установках или двигателях.

Моторные масла изготавливают, как правило, на основе маловязких минеральных масел с противоизносными присадками, производных кислот фосфора, в частности эфиров фосфорной, тио- и дитиофосфорной кислот и солей цинка. Некоторые масла для реактивных двигателей и газовых турбин готовят на основе синтетических жидкостей.

К моторным маслам примыкают по характеристикам масла для паровых турбин, машин и компрессоров, к которым предъявляются повышенные требования по стойкости к окислению на воздухе при высоких температурах. Их свойства нормируются ГОСТ 6411–76, ГОСТ 32–74, ГОСТ 1861–73.

Трансмиссионные масла предназначены для смазывания механических и гидродинамических передач наземных

средств транспорта. Поскольку типичным видом разрушения в трансмиссиях является усталостное выкрашивание рабочих поверхностей или их заедание при высоких температурах, названные масла должны обладать высокими антизадирными свойствами. Это достигается введением в минеральные масла специальных присадок, прежде всего органических производных серы и хлора, а также соединений, содержащих эти два элемента. Противозадирные присадки реагируют с нагретой поверхностью металла и, образуя пленки продуктов реакций, препятствуют схватыванию и задире. Свойства трансмиссионных масел и методы их испытаний регламентируются ГОСТ 23652–79.

Масла для промышленного оборудования (индустриальные масла) предназначены главным образом для снижения коэффициента трения в подвижных сопряжениях станков, прессов, прокатных станов и другого оборудования. Кроме того, они должны отводить теплоту от сопряжений, защищать их от коррозии, очищать от загрязнений и т. д. Главной характеристикой индустриальных масел является вязкость и ее стабильность в эксплуатационных условиях, что особенно важно при смачивании гидравлических приводов точных станков. Сочетание этих свойств обеспечивают применяемые в обычном оборудовании очищенные нефтяные масла или их смеси без присадок — индустриальные масла общего назначения (ГОСТ 20799–75). Однако в последние годы проявляется тенденция к использованию в смазочных системах промышленного оборудования масел с присадками, прежде всего антиокислительными и антифрикционными.

К смазочным маслам основных групп, описанных выше, примыкают электроизоляционные масла и жидкости, применяемые не только в качестве рабочих сред в электротехническом оборудовании (трансформаторах, конденсаторах и т. д.), но и для смазывания некоторых видов оборудования. Электроизоляционные масла — это, как правило, мине-

ральные масла высшей степени очистки, а также кремний-органические или синтетические жидкости особой чистоты.

Свойства смазочных масел некоторых видов приведены в табл. 1.

Пластичные (консистентные) смазки представляют собой мазеообразные материалы, получаемые введением в жидкие масла твердого загустителя, образующего трехмерный структурный каркас, в ячейках которого удерживается масло. Кроме того, в смазки вводят присадки и наполнители. Поэтому при небольших нагрузках смазки ведут себя как твердое тело, не растекаясь и удерживаясь даже на вертикальной плоскости, а при больших — текут, как вязкие

Таблица 1

Свойства и область применения некоторых смазочных масел

Марка масла	Тип масла	Вязкость, при 100°C, мм ² /с	Зольность, % не более	Температура, °C		Назначение
				застывания	вспышки	
МС-14	Моторное	14	0,003	-30	200	Авиационные технические устройства
М-8А		8	0,45	-25	200	Автомобили
ДС-8		8	0,005	-25	190	Дизели
МС-6		6	0,005	-55	145	Реактивные двигатели
Ц-11	Цилиндровое	9...13	0,03	+5	215	Паровые механизмы
Т ₂₂	Турбинное	22...23*	0,005	-15	180	Паровые и газовые турбины
К-12	Компрессорное	11...14	0,015	-25	216	Поршневые и ротационные компрессоры
ТА _п -10	Трансмиссионное	10	0,1	-37	95	Автомобили
ТС _п -14		14...15	0,01	—	140	Грузовые автомобили
И-5А	Индустриальное	4...5*	—	-25	120	Машины и оборудование в закрытых помещениях
И-20А		17...23*	0,15	-15	180	
И-100А		90...118*	0,45	-10	210	

* При 50 °C

жидкости. После снятия нагрузки течение смазки прекращается, так как каркас обладает способностью к восстановлению.

Своеобразие поведения пластичных смазок под нагрузкой — способность удерживаться в негерметичных узлах трения, работоспособность в более широком температурном и скоростном диапазонах, лучшие смазывающие и защитные свойства — определяет их преимущества перед маслами. Недостатком смазок является их меньшая охлаждающая способность по сравнению с маслами и более высокая склонность к окислению. Наиболее важные показатели свойств пластичных смазок связаны с поведением под нагрузкой: предел прочности на сдвиг характеризует способность удерживаться в узле трения под нагрузкой, вязкость — течение в жидком состоянии, а механическая стабильность — насколько полно восстанавливается структура смазки после снятия нагрузки (табл. 2). Эти показатели определяют по ГОСТ 7143–73, ГОСТ 7163–84 и ГОСТ 19295–73 соответственно. Кроме того, пластичные смазки характеризуются испаряемостью (потерями масла из смазки при нагреве), водостойкостью, антикоррозионными свойствами и др. Основой пластичных смазок являются нефтяные и синтетические масла. Смазки классифицируют по виду загустителя и по назначению. Кальциевые, бариевые, литиевые, натриевые и другие пластичные смазки получают, вводя в них соли жирных высших кислот соответствующих металлов. Углеводородные смазки загущают твердыми углеводородами (например, парафином), неорганические — силикагелем, бентонитом, графитом, дисульфидом молибдена, органические — полимерами.

Наибольшее распространение в настоящее время получили кальциевые смазки (солидолы, констаины и др.). Значительную часть (более 80%) выпуска смазок составляют антифрикционные, затем следуют защитные, или консервационные (около 15%), и герметизирующие, или уплотнитель-

Таблица 2

Свойства и область применения некоторых пластичных смазок

Марка смазки	Тип смазки	Вязкость, Па·с, при скорости деформации 10 1/с и температуре 0°С	Предел прочности на сдвиг, Па, при температуре:		Рабочая температура, °С	Назначение
			20°С	80°С		
Солидол С	Кальциевая	100...200	200...500	0	-30...+60	Узлы трения в обычных условиях
ИП-1Л	Кальциево-натриевая	100...200	200...500	0	-10...+70	Металлургическое оборудование
Униол-1	Комплексная кальциевая на нефтяном масле	100...200	300...600	150...500	-30...+150	Автомобильная техника, печи, конвейеры
ЦИАТИМ-221	То же, на силиконовом масле	800 при -50°С	100...150	—	-60...+150	Подшипники качения в агрессивных средах
Консталин жаровой УТ-1	Натриевая	150...300	—	100...250	-20...+110	Подшипники качения
НК-50	—	2500...3000 при -15°С	—	180...250	-15...+150	Шасси самолетов
ЦИАТИМ-201	Литиевая на нефтяных маслах	80...150	300...500	100...250	-60...+90	Механизмы малой мощности при низких температурах
ОКБ-122-7	То же, с добавлением силиконового масла	1000 при -10 °С	1000...1500	1500	-30...+120	Узлы приборов
Р-2	Алюминиевая с порошками графита, меди, свинца	—	—	100...200	-30...+50	Резьбовые соединения
ШРБ-4	Бариевая	800...1200	200...400	80...120	-40...+150	Шарниры
МС-70	На смешанных мылах	2000...2300	—	50	-50...+65	Судовые механизмы
Графитол	Загущенная силикатом с добавлением графита	5000...8000	350...600	200...400	-20...+160	Высокотемпературные узлы
Циатим-205	Углеродистая	250...300	400...800	0	-20...+60	Узлы, работающие в агрессивных средах

ные (около 2%). Смазки указанных видов являются во многом взаимозаменяемыми.

В настоящее время ведутся широкие разработки по приданию пластичным смазкам новых качеств или значительному улучшению их эксплуатационных свойств, базирующихся на использовании новых присадок, загустителей и наполнителей. В частности, разработаны пластичные смазки, обладающие электропроводностью, магнитными свойствами, уплотняющим действием при высоких давлениях и т. д. Значительное повышение антиизносного действия достигнуто в металлоплакирующих смазках, наполненных порошками мягких металлов.

11.2. Смазочно-охлаждающие и технологические материалы

Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) совмещают свойства смазочных масел и технологических жидкостей. Они одновременно смазывают поверхность инструмента и обрабатываемой детали, облегчая деформирование и улучшая качество получаемой поверхности, отводят теплоту, смывают стружку, пыль и другие загрязнения, а также защищают поверхность инструмента и деталей от коррозии. Вследствие многофункционального назначения СОЖ для их приготовления используют широкую номенклатуру масел, синтетических жидкостей, водных растворов, присадок и добавок.

В качестве СОЖ при обработке резанием, например, часто используют индустриальные масла или нефтяные масла с противоизносными и противозадирными присадками, при обработке резанием и давлением — смесь нефтяных масел, активированных серой (до 1,7%) — сульфифрезол, а также водные эмульсии, приготовленные на концентратах из смеси индустриальных масел, едкого натра, спиртов или гликолей и других добавок (эмульсолы, некоторые типы ук-

ринолов, аквол и т. д.). При волочении проволоки в качестве СОЖ применяют водно-графитовые суспензии, при резании высокопрочных, жаропрочных, тугоплавких сталей и сплавов — масла с присадками серы, хлора и фосфорорганических соединений. Кроме того, для приготовления СОЖ используются водные растворы электролитов. Свойства СОЖ регламентируются ГОСТ 122–84 и др.

К технологическим жидкостям относят разделительные составы, предназначенные для снижения адгезии в контакте пресс-форм и литьевых форм с изделиями из резины и пластических масс. Основой таких составов являются кремнийорганические жидкости или их водные эмульсии. Разделительные составы должны обладать высокой термостойкостью, инертностью к металлам, низкой летучестью, нетоксичностью и невзрывоопасностью.

Важный вид технологических жидкостей — закалочные среды, приготовляемые на основе масел, водных растворов солей, водорастворимых полимеров. Моющие жидкости применяют для промывки деталей и узлов машин в процессе их производства и ремонта. К таким жидкостям относят водные щелочные растворы на основе кальцинированной или каустической соды, солей калия и натрия, присадок и другие, а также органические растворители (ацетон, бензин и т. д.) и смеси на основе водных эмульсий каменноугольных масел, фенолов и мыл. Охлаждающие жидкости используют для охлаждения двигателей внутреннего сгорания и в качестве хладоносителей (температура замерзания до -65°C). Их готовят на основе водных растворов этиленгликоля с антикоррозионными присадками.

Кроме рассмотренных выше технических жидкостей, важное практическое значение имеют различные масла и синтетические жидкости, используемые в качестве рабочих тел в прессах, гидравлических передачах и приводах, вакуумных насосах, амортизаторах, тормозах и других устройствах. Для этих же целей широко применяют некоторые из

масел и жидкостей, рассмотренных выше (например, индустриальные и турбинные масла). Кроме того, разработаны и специальные жидкости, характеризующиеся несжимаемостью или сжимаемостью, летучестью или неиспаряемостью, защитными свойствами, стабильностью характеристик и т. д. К ним относятся амортизационные жидкости, гидравлические масла, вакуумные масла, демпфирующие жидкости, приготовляемые в основном на базе минеральных масел и кремнийорганических жидкостей.

В последние годы в технике получили применение так называемые магнитные жидкости, представляющие собой коллоидные системы ферромагнитных частиц и кремнийорганических или минеральных масел. Магнитные жидкости, обладая свойствами подвижного ферромагнетика, в магнитном поле перемещаются в области с наибольшей напряженностью поля. Для управления этими жидкостями в узлах машин используют системы постоянных магнитов или электромагнитов. Магнитные жидкости наиболее широко применяют в качестве рабочих тел магнито-жидкостных уплотнений. Используют их также в качестве специальных смазок и смазочно-охлаждающих жидкостей в условиях, где применение обычных смазочных материалов и СОЖ невозможно или недостаточно эффективно (например, в вакуумных системах или высокоскоростных узлах трения).

Огромную роль в технике по объему применения и диапазону использования играют жидкие топлива — бензины, дизельные топлива, керосин и мазут, которые являются продуктами перегонки нефти. В машиностроении эти жидкости используют в качестве компонентов моющих жидкостей, СОЖ, растворителей и т. д.

При химико-термической обработке сталей, в частности в процессах азотирования и цементации, применяют специальные газовые среды. Газы и их смеси имеют широкое применение и в качестве топлив при газопламенной резке и закалке, плазмообразующих сред в процессах ионно-плаз-

менной обработки, сварочных газов, хладагентов в холодильных установках и т. д.

Азот применяют для создания нейтральной атмосферы при термообработке и азотировании металлов, при ионной имплантации металлических изделий для упрочнения их поверхностных слоев, а также в качестве компонента технических газовых смесей. Аммиак используют в процессах термообработки сталей, в качестве хладагента в холодильных установках и др.; аргон — для создания нейтральной атмосферы при сварке и переплавке металлов, а также для образования плазмы при ионно-плазменной обработке; ацетилен — при сварке и резке металлов; водород — главным образом при автогенной резке и химико-термической обработке сталей; дифторхлорметан (фреон-22) и дифтордихлорметан (хладон-12, фреон-12) — как хладагенты и компоненты аэрозолей; кислород — для резки и сварки, при интенсификации термических и металлургических процессов; криптон и ксенон — в электровакуумной технике для наполнения различных приборов; метан и пропан — при химико-термической обработке в качестве компонентов контролируемых атмосфер, а также топлива при пламенной закалке. В процессах химико-термической обработки металлов и сварке широко используют углекислый газ, в машиностроении при термообработке стали — экзотермический и эндотермический газы (смеси водорода, азота, метана и оксида углерода, смесь аммиака с водородом и т. д.).

Жидкости и газы могут применяться в качестве основы двухфазных сред, используемых в машиностроении. Например, магнитные жидкости, пластичные смазки и суспензии, с твердыми порошкообразными добавками, которые являются по существу двухфазными системами жидкость — твердое тело, а также эмульсии (двухфазные системы жидкость — жидкость). Применяются в технике двухфазные системы газ — жидкость, например, аэрозоли и туманы (краски, лаки, масла и другие жидкости, находящиеся в смеси

с газом перед нанесением на обрабатываемые поверхности), двухфазные системы газ — твердое тело, например, некоторые аэрозоли с твердыми частицами, смесь сжатого воздуха с порошком песка при пескоструйной очистке поверхностей отливок и др.

Роль двухфазных систем в технике возрастает, поскольку обычно такие системы обладают новыми свойствами по сравнению с веществами-компонентами.

Литература

1. *Алексеев Н.С.* Товароведение хозяйственных товаров. М.: Экономика. 1977.
2. *Болховитинов Н.Ф.* Металловедение и термическая обработка. М.: МАШГИЗ. 1952.
3. *Гуляев А.П.* Металловедение. М.: Metallurgy. 1978.
4. *Комар А.Г.* Строительные материалы и изделия. М.: Высш. шк. 1978.
5. *Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П.* Материаловедение. М.: Машиностроение. 1990.
6. *Лившиц Б.Г.* Металлография. М.: Metallurgy. 1971.
7. Материаловедение и конструкционные материалы /Под ред. В.А. Белого. Минск.: Высшая школа. 1989.
8. *Месяченко В.Т., Кокошинская В.И.* Товароведение текстильных товаров. М.: Экономика. 1987.
9. *Миловский А.В.* Минералогия и петрография. М.: Недра. 1973.

Содержание

Введение	3
Глава 1. Теоретические	
положения материаловедения	11
1.1. Структура материалов	11
1.2. Фазовое состояние вещества	12
1.3. Основные свойства материалов	28
1.4. Классификация материалов	50
Глава 2. Основы металловедения	57
2.1. Строение, свойства и превращения	
металлов и их сплавов.	57
2.2. Теория металлических сплавов	73
2.3. Механические свойства	
металлов и сплавов	93
2.4. Рекристаллизационные	
процессы в металлах и сплавах	108
Глава 3. Положения теории сплавов	
железа с углеродом	117
3.1. Свойства железа и фаз	
в сплавах железа с углеродом	117
3.2. Влияние углерода, постоянных примесей	
и легирующих элементов на свойства	
железоуглеродистых сплавов	129
3.3. Термическая обработка	
и превращения при нагреве	
и охлаждении стали	137

3.4. Химико-термическая обработка стали	159
Глава 4. Металлы и сплавы	176
4.1. Чугуны	176
4.2. Конструкционные стали	185
4.3. Инструментальные стали и твердые сплавы	204
4.4. Алюминий и сплавы на его основе	212
4.5. Медь и сплавы на ее основе	226
4.6. Сплавы цветных металлов с высокой удельной прочностью, тугоплавкие и антифрикционные	237
4.7. Сплавы с особыми физическими свойствами	253
Глава 5. Древесина и волокна	277
5.1. Структура и свойства древесины	277
5.2. Физико-механические свойства древесины	291
5.3. Классификация и строение волокон	298
5.4. Основные технологические свойства волокон	302
5.5. Волокна растительного происхождения	307
5.6. Волокна животного происхождения	323
Глава 6. Природные каменные материалы — горные породы	337
6.1. Определение, классификация, методы изучения горных пород	337
6.2. Магматические горные породы	340
6.3. Осадочные горные породы	365
6.4. Метаморфические горные породы	389
Глава 7. Полимерные материалы	401
7.1. Классификация, структура, свойства полимеров	401
7.2. Пластические массы	417
7.3. Каучуки и резины	449

7.4. Пленкообразующие материалы	467
Глава 8. Керамика	489
8.1. Состав, строение, свойства керамики	489
8.2. Керамика на основе глины	494
8.3. Техническая керамика	507
Глава 9. Силикатное стекло	512
9.1. Состав, строение, свойства стекла	512
9.2. Стеклокристаллические материалы	526
9.3. Технические стекла и стекловолокнистые материалы	529
Глава 10. Композиционные и порошковые материалы	532
10.1. Состав, строение, классификация композиционных материалов	532
10.2. Композиционные материалы с металлической матрицей	537
10.3. Композиционные материалы с неметаллической матрицей	544
10.4. Конструкционные порошковые материалы	550
Глава 11. Технические жидкости и газы	556
11.1. Смазочные материалы	556
11.2. Смазочно-охлаждающие и технологические материалы	563
Литература	568

ФЕНИКС

Торгово-издательская фирма

Книги издательства «Феникс»

можно приобрести

в крупнейших магазинах г. Москвы:

ТД «БИБЛИО-ГЛОБУС»

ул. Мясницкая, 6 (тел.: 925-24-57)

ТД «МОСКВА»

ул. Тверская, 8 (тел.: 229-66-43)

«МОСКОВСКИЙ ДОМ КНИГИ»

ул. Новый Арбат, 8 (тел.: 290-45-07)

«МОЛОДАЯ ГВАРДИЯ»

ул. Большая Полянка, 28 (тел.: 238-50-01)

«ДОМ ПЕДАГОГИЧЕСКОЙ КНИГИ»

ул. Пушкинская, 7/5 (тел.: 229-50-04)

«МЕДИЦИНСКАЯ КНИГА»

Комсомольский проспект, 25 (тел.: 245-39-27)

***По вопросам оптовых и мелкооптовых поставок
обращайтесь в Торговый Дом «Феникс»:***

Наш адрес:

344007, г. Ростов-на-Дону, пер. Соборный, 17

тел. (8632) 62-44-72 — для Санкт-Петербурга,

Сибири и Дальнего Востока

**тел. \ факс 62-57-97 — для Урала и севера европейской
части России**

тел. \ факс 62-45-94 — для Москвы

и центра европейской части России

тел. 44-19-04 — для Краснодарского

и Ставропольского краев, Северного Кавказа

e-mail: phoenix@ic.ru

Книги ООО ТД «Феникс»

в городе Санкт-Петербурге
представляет

Санкт-Петербургский ДОМ КНИГИ

*по адресу: Невский проспект, 28,
тел.: 219-65-04, 219-65-91, факс: 311-98-95.
Сервер в сети Интернет: <http://www.cbc.spb.ru>*

Торгово-издательская фирма «Феникс»

имеет представительство
в г. Москве на территории

Издательского Торгового Дома «КноРус»

*Вы можете приобрести наши книги
и получить информацию о них по адресу:*

г. Москва, ул. Б.Переславская, 46,
м «Рижская», «Проспект Мира»,

*тел./факс: (095) 280-02-07, 280-72-54, 280-91-06,
280-92-13*

e-mail: office@knorus.ru

Мелкооптовый магазин «Литэк»

г. Москва, ул. Николоямская, 45, под. 2 (м «Таган-
ская») *тел.: (095) 911-98-63, 911-97-42*

Сервер в сети Интернет: <http://www.book.ru>

Торгово-издательская фирма

«Феникс+»

предлагает широкий ассортимент

бумажно-беловых товаров:

- отрывные календари, разработанные известными авторами и изготовленные на полиграфической базе ГУИПП «Кострома»;
- перекидные настольные календари;
- перекидные настенные календари разнообразных форматов высочайшего качества, изготовленные на отечественной полиграфической базе, а также в Словакии;
- еженедельные отрывные настенные календари;
- настольные календари домиком;
- ежедневники форматов А-5, А-6+, А-6, изготовленные на офсетной бумаге с обложкой под матовой импортной пленкой, и из бумвинила с золотым тиснением;
- записные книжки формата А-6, изготовленные на офсетной бумаге с обложкой под матовой импортной пленкой, а также из бумвинила с золотым тиснением;
- адреса и телефоны формата А-6, изготовленные на офсетной бумаге с обложкой под матовой импортной пленкой, а также из бумвинила с золотым тиснением;
- «Записные книжки учителя, преподавателя» формата А-5, изготовленные на офсетной бумаге с обложкой под матовой импортной пленкой;
- «Книги для записи кулинарных рецептов» формата А-5, изготовленные на офсетной бумаге с обложкой под матовой импортной пленкой;
- «Business book» формата А-6, изготовленные на офсетной бумаге с обложкой под матовой импортной пленкой, а также из бумвинила с золотым тиснением;
- «Notebook» формата А-5, изготовленные на офсетной бумаге с обложкой под матовой импортной пленкой;
- цветной картон формата А-4 и А-5; курсовые работы;
- дипломные проекты;
- а также другие виды бумажно-беловых товаров.

Ждем Ваших предложений

и надеемся на взаимовыгодное сотрудничество

По вопросам оптовых поставок обращаться по адресу:

344007, г.Ростов-на-Дону, пер. Соборный, 17.

Наши контактные телефоны: (8632) – 625844, 622978.

Web: <http://www.phoenix.ic.ru>. E-mail: canctorg@jeo.ru

Издательство «Феникс»

Приглашает к сотрудничеству Авторы

- Учебников для ПТУ, колледжей и ВУЗов
- Медицинской и ветеринарной литературы
- Прикладной и технической литературы
- Литературы по спорту и боевым искусствам
- Детской и педагогической литературы
- Литературы по кулинарии и рукоделию

*Все финансовые затраты берем на себя,
выплачиваем высокие гонорары согласно договорам.*

*При принятии произведения в производство
гарантируется гонорар, превышающий на 10%
предложение любого Российского издательства.
Рукописи не рецензируются и не возвращаются*

НАШ АДРЕС:

**344007, г. Ростов-на-Дону, пер. Соборный, 17
тел. (8632) 62-51-94, 62-58-34, факс 62-57-97
gleb@ic.ru**

Торговая фирма «Феникс»

- *Оптовая и розничная торговля книжной продукцией*
- *Более 50 новинок каждый месяц*
- *Более 1400 наименований книжной продукции
собственного производства*
- *Более 1500 наименований книг от лучших издательств
России*
- *Своевременная доставка книг в любую точку страны за
счет Издательства контейнерами и автотранспортом*
- *Низкие цены и гибкая система скидок*

Наш адрес:

**344007, г. Ростов-на-Дону, пер. Соборный, 17
тел. (8632) 62-44-72 — для Санкт-Петербурга, Сибири
и Дальнего Востока
тел. \ факс 62-57-97 — для Урала
и севера европейской части России
тел. \ факс 62-45-94 — для Москвы
и центра европейской части России
тел. 44-19-04 — для Краснодарского
и Ставропольского краев, Северного Кавказа
e-mail: phoenix@ic.ru**

Серия «Учебники, учебные пособия»

**Юрий Данилович Елизаров
Анатолий Федорович Шепелев**

Материаловедение для экономистов

Ответственные редакторы:	Жанна Фролова Оксана Морозова
Технический редактор:	Галина Логвинова
Корректор:	Ирина Шаповалова
Художник:	Елена Щекотурина
Компьютерная верстка:	Евгений Басев

Налоговая льгота – общероссийский классификатор
продукции ОК-00-93, том. 2, 953000 – книги, брошюры.

Лицензия ЛР № 065194 от 2 июня 1997 г.

Сдано в набор: 20.12.2001. Подписано в печать: 30.03.2001.

Формат 84х108^{1/32}.

Бумага типографская №2.

Гарнитура «Таймс».

Тираж 10 000. Зак. 299

Издательство «Феникс»

344007 г. Ростов-на-Дону, пер. Соборный, 17

Отпечатано с готовых диапозитивов в ЗАО «Книга».
344019, г. Ростов-на-Дону, ул. Советская, 57.