

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ
УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

А.П. БОВСУНОВСЬКИЙ

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
для студентів напрямку
6.051301 Хімічна технологія
денної форми навчання

СХВАЛЕНО
на засіданні кафедри
машинобудування,
стандартизації і сертифікації
обладнання
як конспект лекцій
Протокол №14
від 29.05.2012

КИЇВ НУХТ 2012

А.П. Бовсуновський Матеріалознавство: Конспект лекцій з напрямку
Хімічна технологія для студ. ден. форми навч. – К. НУХТ, 2012. – 54 с.

Рецензент Є.В. Штефан, д-р техн. наук.

А.П. Бовсуновський, д-р техн. наук

© А.П. Бовсуновський, 2012
© НУХТ, 2012

ЛЕКЦІЯ 1. ПРЕДМЕТ КУРСУ І ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ

Створення нових конструкційних матеріалів і матеріалів спеціального призначення і розробка технологій їх отримання є об'єктивною необхідністю технічного прогресу. Під конструкційними матеріалами маються на увазі матеріали для виготовлення силових елементів конструкцій, тобто тих, які повинні витримувати значне механічне навантаження (будівельні конструкції, енергетичні установки, транспорт). Спеціальні матеріали повинні мати задані фізичні і/або хімічні властивості (електроніка, магнітні і хімічностійкі матеріали, тощо).

Матеріалознавство – це наука, що займається створенням нових матеріалів і дослідженням їх властивостей.

Предметом курсу “Матеріалознавство” є вивчення номенклатури матеріалів, які застосовуються у хімічному, харчовому, фармацевтичному виробництві; їх основних властивостей; закономірностей впливу експлуатаційних факторів, складу і структури матеріалів на ці властивості; технологій одержання і областей застосування матеріалів.

Основні експлуатаційні фактори, актуальні у хімічному, харчовому, фармацевтичному виробництві: стан зовнішнього середовища (головним чином температура і вологість повітря); механічне навантаження; вплив хімічно агресивного середовища.

Основні вимоги до матеріалів, які використовуються у хімічному, харчовому, фармацевтичному виробництві: висока корозійна стійкість; механічна міцність; задовільні теплові характеристики; вологостійкість.

Матеріали характеризуються трьома типами характеристик: механічні (міцність матеріалу); фізичні; хімічні.

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ

При експлуатації конструкції і їх елементи зазнають тих чи інших механічних навантажень. Навантаження можуть бути статичними і динамічними і зумовлюють відповідні деформації конструкцій: розтяг-стискання, згин, кручення. Різні матеріали по різному сприймають різні види навантажень і реагують на різні види деформування.

Механічні властивості матеріалів описуються наступними характеристиками.

Границя міцності (σ_b) характеризує статичну міцність матеріалу. Визначається при різних видах деформування зразків (розтягування, стиснення, згинання і скручування), але найчастіше – при розтягуванні:

$$\sigma_b = \frac{P_{\max}}{F_0},$$

де $P_{\max}$ – максимальне навантаження, яке витримує зразок перед

руйнуванням, F_0 – початкова площа поперечного перерізу зразка. Вимірюється в Паскалях ($\text{Па} = \text{Н}/\text{м}^2$).

Відносне видовження (δ) і **звуження** (ψ) характеризують пластичні властивості матеріалу:

$$\delta = \frac{\Delta L_k}{L_0}; \quad \psi = \frac{\Delta F_k}{F_0},$$

де L_0 – початкова довжина зразка; ΔL_k і ΔF_k - максимальне видовження і максимальне зменшення площі поперечного перерізу зразка перед руйнуванням. Вимірюється у відсотках або у відносних одиницях.

Ударна в'язкість (KCV) характеризує динамічну міцність матеріалу, тобто здатність протистояти силі, прикладеній за короткий час (удар). Визначається руйнуванням зразка ударним навантаженням:

$$\text{KCV} = \frac{A}{F},$$

де A – робота руйнування зразка; F – площа поперечного перерізу зразка. Вимірюється у Дж/м².

Твердість є механічною характеристикою, що визначає здатність матеріалу протистояти механічному проникненню в його поверхню іншого, більш твердого тіла (індентора). За методом Брінеля якості індентора використовується загартована сталева кулька. При вимірюванні твердості визначають зусилля P (Н), з яким кулька втискається у зразок, і площу відбитка $F_{\text{відб}}$ (мм²):

$$\text{HB} = 0,1 \frac{P}{F_{\text{відб}}}.$$

Використовуються і інші методи визначення твердості, наприклад, метод Роквела (в якості індентора застосовують алмазний конус) і метод Вікерса (алмазна пірамідка). У першому випадку твердість позначають HR, а в другому – HV.

ФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРІАЛІВ

Фізичні характеристики можна поділити на теплові і електричні.

Теплові характеристики матеріалів:

Теплоємність (C) – характеристика матеріалу, яка визначає кількість теплоти, необхідну для підвищення його температури на один градус. Вимірюється у Дж/К.

Питома теплоємність (c_m) визначає кількість теплоти, необхідну для підвищення температури одного кілограму матеріалу на один градус. Вимірюється у Дж/кгК.

Теплопровідність – властивість матеріалу проводити тепло. Характеризується коефіцієнтом теплопровідності (λ). Вимірюється у Вт/мК.

Теплове розширення матеріалів – це їх здатність збільшувати свій об'єм при нагріванні. Характеризується температурним коефіцієнтом лінійного розширення (α).

Температура плавлення ($t_{пл}$) – це температура, при якій тверде тіло переходить у рідкий стан.

Температура розм'якшення (t_p) – це температура, при якій агрегатний стан твердої речовини починає змінюватись. Температура розм'якшення визначається методами «Кільце і шар» або «Кільце і стрижень».

Теплостійкість – це здатність тіла з даного матеріалу зберігати форму і розміри при підвищенні температури. Оцінюється за методами Мартенса і Віка і вимірюється у град.

Нагрівостійкість – це здатність матеріалів і виробів з них витримувати тривалий час, що вимірюється у год., вплив високої температури без погіршення їх властивостей.

Холодостійкість – здатність матеріалу працювати без погіршення експлуатаційних властивостей при низьких температурах. Вимірюється у град.

Стійкість до термоударів – визначається перепадом температури нагріву і охолодження зразків (зразки охолоджують у воді нормальної температури), при якому на поверхні зразків з'являються помітні тріщини. Вимірюється у град.

Теплове старіння – погіршення якості матеріалу при тривалому впливові підвищеної температури через інтенсифікацію хімічних процесів.

Температура спалаху ($t_{сп}$) – це температура рідини, при нагріванні до якої суміш її випарів з повітрям спалахує при піднесенні відкритого полум'я.

Температура запалення – це температура, при якій загоряється випробувана рідина (більш висока, ніж температура спалаху). Вимірюється у град.

Температурний індекс (ТІ) – це температура, при якій термін придатності матеріалу складає не менше 20 тис. годин (табл. 1.1).

Жаростійкість – здатність металу тривалий час протистояти окисленню при високих температурах.

Електричні характеристики провідників і діелектриків:

Питомий електричний опір (ρ) характеризує електричний опір провідника при протіканні через нього постійного струму. Вимірюється у Ом·м.

Питома електрична провідність (γ) – величина, обернена до питомого електричного опору, $\gamma=1/\rho$. Вимірюється у Ом⁻¹·м⁻¹.

Температурний коефіцієнт питомого електричного опору (α_p) характеризує залежність питомого електричного опору матеріалу від температури. Вимірюється у град⁻¹.

Таблиця 1.1. Класи нагрівостійкості діелектриків

Класи нагріво-стійкості	ТІ, °С	Діелектрики, що відповідають даному класу нагрівостійкості
Y	90	Волокнисті діелектрики с целюлози, бавовни, шовку
A	105	Просочені рідкими діелектриками волокнисті матеріали с целюлози, бавовни, натурального, синтетичного чи штучного шовку
E	120	Синтетичні органічні матеріали (волокна, смоли, компаунди, плівки)
B	130	Матеріали на основі слюди, асбеста і скловолокна з органічними зв'язуючими
F	155	Матеріали на основі слюди, асбеста і скловолокна з синтетичними зв'язуючими
H	180	Матеріали на основі слюди, асбеста і скловолокна з кремнійорганічними зв'язуючими
C	180	Слюда, керамічні матеріали, скло, фторопласт

Контактна різниця потенціалів – це різниця потенціалів, що виникає при контактуванні двох різних провідникових матеріалів, які перебувають при однаковій температурі.

Термічна електрорушійна сила (термо-ЕРС) – (ефект Зеебека) – явище виникнення ЕРС у замкнутому електричному ланцюзі, що складається з послідовно з'єднаних різнорідних провідників, контакти між якими знаходяться при різних температурах.

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ

Хімічна стійкість – здатність матеріалу протистояти дії хімічно агресивного середовища чи речовин.

Розчинність – здатність матеріалу розчинятися в тому чи іншому середовищі.

Адгезія – здатність різнорідних речовин утворювати міцне з'єднання.

Когезія – здатність однієї речовини утворювати міцне з'єднання.

Запитання для самоперевірки:

1. Що є предметом курсу матеріалознавство?
2. Якими основними типами властивостей характеризуються матеріали?
3. Які характеристики визначають механічні властивості матеріалів?
4. Які характеристики визначають фізичні властивості матеріалів?
5. Які характеристики визначають хімічні властивості матеріалів?

ЛЕКЦІЯ 2. ВУГЛЕЦЕВІ І ЛЕГОВАНІ СТАЛІ

Сталі знаходять широке застосування у сучасному виробництві через вигідне співвідношення механічних властивостей, відносно низьку вартість отримання, технологічність. Основний недолік вуглецевих сталей – низька корозійна стійкість. Розрізняють вуглецеві і леговані сталі.

ВУГЛЕЦЕВІ СТАЛІ

Сталь – сплав заліза з вуглецем, який містить до 2,14% вуглецю. Вуглецеві сталі містять невелику кількість домішок Mn (0,25...0,8%), Si (0,05...0,30%), S (до 0,06%), P (до 0,15%), газові включення тощо. Марганець і кремній є корисними домішками, що підвищують міцність сталі. Сірка окрихчує сталь за високих температур (красноламкість), а фосфор – за низьких (холодноламкість).

За призначення вуглецеві сталі поділяють на конструкційні ($C \leq 0,6\%$) і інструментальні ($C > 0,6\%$).

Конструкційні сталі звичайної якості призначені для виготовлення деталей методом холодного оброблення різанням і тиском. До цієї групи належать сталі марок Ст0, Ст1, Ст2, ..., Ст6. Сталь з більшим номером має більшу міцність ($\sigma_b = 320...750$ МПа), але меншу пластичність ($\delta = 22...8\%$). **Якісні конструкційні сталі** призначені для виготовлення деталей, які необхідно термічно оброблювати, тому їх хімічний склад регламентується. Ці сталі маркуються числом, що показує вміст вуглецю у сотих частках відсотка: 08, 10, 15, 20, ..., 60.

Інструментальні сталі застосовують для виготовлення ріжучого інструменту. Вони мають високу твердість і зносостійкість. Інструментальні сталі поділяють на якісні і високоякісні. Маркуються вони літерою У і числом, що означає вміст вуглецю у десятих частках відсотка. В кінці марки високоякісної сталі додають літеру А, наприклад У7, У7А, У10, У10А, У12, У12А. З інструментальних сталей виготовляють металорізальний інструмент і інструмент для металообробки.

Вміст вуглецю значною мірою впливає на будову і властивості вуглецевих сталей. Міцність і твердість сталі суттєво зростають при збільшенні вмісту вуглецю, але пластичність і ударна вязкість при цьому різко падає (рис. 2.1).

Механічні властивості вуглецевих сталей можна суттєво змінити за допомогою різних видів термічного оброблення. **Термічним обробленням** називають сукупність операцій нагрівання, витримування при високій температурі і охолодження заготовок або готових виробів з метою зміни їх структури і надання їм потрібних властивостей (міцність, твердість, зносостійкість тощо). Залежно від режимів нагрівання і охолодження термічне оброблення поділяють на відпал, гартування і відпуск.

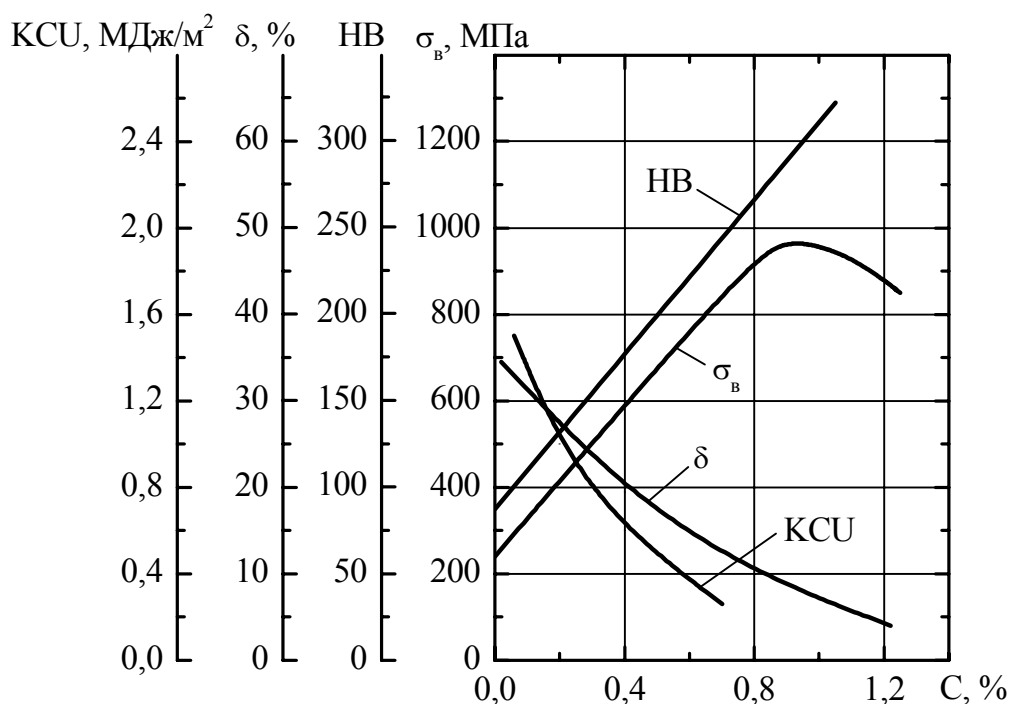


Рисунок 2.1 – Залежність механічних властивостей вуглецевої сталі від вмісту вуглецю

Відпал – це термічна операція, що полягає у нагріванні сталі до температури, що перевищує температуру фазового перетворення, витримці деякий час при цій температурі з подальшим повільним охолодженням (зазвичай разом з піччю). Мета відпалу – отримати рівноважну і однорідну структуру, зменшити твердість і підвищити пластичність сталі, полегшити її оброблення тиском і різанням.

Гартування – це термічна операція, що полягає у нагріванні сталі до тих самих температур, що і для відпалу, з подальшим швидким охолодженням (зазвичай у воді або маслі). В результаті гартування твердість і міцність сталі зростає у декілька разів. Недоліком гартування є виникнення в металі значних механічних напружень, для зменшення яких загартовані вироби відпускають.

Відпуск – це термічна операція, що полягає у нагріванні сталі до температур, що не перевищує температуру фазового перетворення, витримці деякий час при цій температурі з подальшим повільним охолодженням (зазвичай на повітрі). З підвищенням температури відпуску міцність і твердість сталі зменшується, а в'язкість – збільшується.

Термічне вороніння – процес отримання на поверхні вуглецевої або низьколегованої сталі або чавуну шару оксидів заліза завтовшки 1-10 мкм витриманням при температурі 300-450°C у повітряній атмосфері. При цьому поверхня деталі покривається тонким шаром масляного лаку. Від товщини цього шару залежить його колір (кольори мінливості), що змінюються при збільшенні товщини плівки від жовтого, вишневого, фіолетового, синього до синьо-чорного. Вороніння використовується як

декоративне і антикорозійне покриття.

ЛЕГОВАНІ СТАЛІ

Легованими називають сталі, до складу яких додають легуючі елементи (Cr, Ni, W, Mo, V, Ti, Co, Mn, Si та ін.), що впливають на механічні і фізико-хімічні властивості сталі. Властивості легованих сталей визначаються складом і вмістом легуючих елементів, а також характером їх взаємодії з залізом і вуглецем. Легуючі елементи можуть розчинятися в залізі (Ni, Co, Al, Si, Mn), або утворювати карбіди (W, Mo, V, Ti та ін.). Карбіди і металеві сполуки підвищують міцність сталі.

Маркування легованих сталей складається з літер і цифр. Перші дві цифри вказують на вміст вуглецю у сотих частках відсотка, літери позначають легуючі елементи, а цифри після літер – на вміст легуючих елементів у відсотках. Якщо цифра після літери відсутня, то вміст цього елемента приблизно 1%. В якості легуючих елементів найчастіше застосовують хром (Х), нікель (Н), марганець (Г), кремній (С), вольфрам (В), молібден (М) і ванадій (Ф), значно рідше — кобальт (К), титан (Т), алюміній (Ю) та інші метали. Наприклад, сталь марки 10Х18Н10Т містить 0,1%С, 18%Cr, 10%Ni, 1%Ti.

За ступенем легування сталі поділяють на низьколеговані (вміст легуючих елементів до 2,5%), середньолеговані (вміст легуючих елементів до 2,5-10%) і високолеговані (вміст легуючих елементів більше 10%). Головна мета легування – підвищення міцності, стійкості проти корозії, теплостійкості, жаростійкості, жароміцності, збільшення прогартовуваності та ін.

Вплив окремих легуючих елементів на властивості сталі. Хром — при кількості більше ніж 13% надає корозійної стійкості, понад 5% — жаростійкості. Нікель — одночасно з міцністю підвищує ударну в'язкість, а також жароміцність (понад 8%). Кремній — в ресорно-пружинних сталях надає пружності, а у високотемпературних сталях — жаростійкості. Вольфрам і молібден — утворюють важкорозчинні карбіди і при значній кількості (понад 5%) надають сталі теплостійкості.

За призначенням леговані сталі поділяють на конструкційні, інструментальні і сталі з спеціальними властивостями.

Конструкційні леговані сталі призначені для виготовлення відповідальних деталей машин і конструкцій. Вони повинні мати високу міцність, в'язкість, а в деяких випадках також твердість і пружність. Приклади таких сталей: низьколеговані маловуглецеві сталі 09Г2, 10Г2С, 15ХСНД. Вони добре зварюються, тому їх використовують у машинобудуванні і будівництві для виготовлення зварних конструкцій, трубопроводів, котлів. Маловуглецеві хромомарганцеві і хромонікелеві сталі 18ХГТ, 20ХГР, 12ХН3А, 15ХГН2ТА використовуються для виготовлення деталей машин, що зазнають знакозмінних і ударних навантажень, а також зношування, наприклад, шестерні, вали, пресувальні матриці тощо.

Інструментальні леговані сталі повинні мати високу твердість і зносостійкість. Ці сталі містять до 1% вуглецю і легуються карбідоутворюючими елементами Cr і W. До таких сталей відносять 9ХСГ, ХВГ, Х12М. З них виготовляють різальні інструменти, матриці пресів. Особливо високою зносостійкістю відзначаються швидкорізальні сталі з високим вмістом вольфраму Р18, Р6М5.

До сталей з спеціальними властивостями належать високолеговані сталі, що мають особливі хімічні або фізичні властивості: магнітні, електричні, високу корозійну стійкість, жаростійкість, жароміцність.

Корозійностійкі сталі мають високу корозійну стійкість у хімічно активних газових і рідких середовищах, що досягається за рахунок вмісту хрому понад 13%. Стійкість проти корозії підвищується при введенні до складу сталі нікелю, алюмінію, кремнію. Ці елементи утворюють безперервну міцну оксидну плівку. При вмісті хрому понад 12% сталь різко змінює свій електродний потенціал з електронегативного ($-0,6\text{В}$) на електропозитивний ($+0,2\text{ В}$). На поверхні утворюється щільна захисна плівка оксиду Cr_2O_3 .

Сталь, що містить 12-14% Cr, стійка проти корозії на повітрі, у морській воді, ряді кислот, лугів і солей. Хромисті сталі корозійностійкі при температурі до 300°C у водопровідній воді, вологій атмосфері, розчинах азотної кислоти і багатьох органічних кислотах. У морській воді хромисті сталі схильні до корозійного розтріскування при значних механічних навантаженнях. Приклади таких сталей: 10Х13, 40Х13, 10Х25, 12Х18Н9, 10Х18Н10Т.

Жаростійкі і жароміцні сталі мають здатність сталі чинити опір газовій корозії при підвищених температурах та зберігати достатню міцність при високих температурах. Жаростійкість забезпечується легуванням сталей хромом, кремнієм та алюмінієм, які утворюють захисні плівки $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$, SiO_2 , Al_2O_3 . До жаростійких сталей відносяться леговані сталі 25Х6С10, 40Х9С2, 15Х25Т, 12Х18Н10Т.

Жароміцність досягається легуванням тугоплавкими хімічними елементами (хром, нікель, молібден). Як правило, жароміцні сталі мають і високу жаростійкість. Це сталі 15Х2МФС, 15Х11МФ, 40Х10С2М, 10Х18Н10Т, 40Х15Н7Г7Ф2МС.

Зносостійка сталь – сталь Гадфільда (110Г13Л) використовується для виготовлення деталей, які працюють в умовах абразивного тертя й високого тиску та ударів (наприклад, траки гусеничних машин, деталі подрібнювачів, хрестовини залізничних і трамвайних колій, черпаки землерийних машин).

Магнітні сталі і сплави поділяють на магнітотверді, які застосовуються для виготовлення постійних магнітів, і магнітом'які, які використовуються для виготовлення магнітопроводів (осердь трансформаторів, реле, електромагнітів). Магнітотверді сталі виготовляють легуванням Cr, W, Co (ЕХ3, ЕХ7В7, ЕХ5К5), а також сплавляючи залізо з Al, Ni, Co (сплави типу альніко – ЮНДК15). До магнітом'яких належать технічно чисте залізо, кремнієві електротехнічні

сталі, а також спеціальні сплави: пермалої (сплав заліза з нікелем), альсіфери (сплави заліза з алюмінієм і кремнієм).

Сплави з високим електричним опором призначені для виготовлення електронагрівальних елементів нагрівальних приладів. До таких сплавів відносять ніхром — сплави нікеля і хрому (Х20Н80), а також фехралі — сплави заліза з алюмінієм і хромом (Х13Ю4). Вони мають високий електричний опір (приблизно на два порядки більший, ніж у міді) і здатні тривалий час працювати при температурі до 1300°C.

Запитання для самоперевірки:

1. Що таке вуглецеві сталі?
2. Від який чинників і як залежать властивості вуглецевих сталей?
3. Що таке леговані сталі?
4. З якою метою сталі легують?
5. Як леговані сталі поділяють за використанням?

ЛЕКЦІЯ 3. КОРОЗІЯ. МЕТОДИ ЗАХИСТУ ВІД КОРОЗІЇ

Корозією (лат. *corrodere* - роз'їдати, руйнувати) називають руйнування матеріалів в результаті хімічної або електрохімічної дії середовища. Це явище характерно не лише для металів і сплавів, але і для неметалевих матеріалів - пластмас, кераміки, тощо.

Розрізняють **хімічну корозію**, яка зумовлена дією сухих газів, а також рідин, що не є електролітами (нафта, бензин, фенол), і **електрохімічну корозію**, яка зумовлена дією рідких електролітів: водних розчинів, що містять іони і є провідниками електрики (солі, кислоти, луги, вологе повітря).

ХІМІЧНА КОРОЗІЯ

Найбільш поширеним видом хімічної корозії є газова корозія при високих температурах, що є процесом взаємодії матеріалу з киснем або активними газовими середовищами (галогени, діоксид сірки, сірководень, пари сірки, діоксид вуглецю і т. д.). У виробничих умовах найчастіше стикаються з окисленням металів. У випадках сплавів на основі заліза окислення відбувається з утворенням окалини.

Склад атмосфери також впливає на корозію металів. У містах, де повітря забруднене промисловими газами, корозія проявляється значно сильніше, ніж у сільській місцевості. Для сталевих деталей особливо шкідливими є сірчистий газ SO₂, сірководень H₂S, хлор Cl₂ і хлористий водень HCl. Хлористий водень також небезпечний для алюмінієвих і

магнієвих сплавів. Для мідних сплавів характерна підвищена корозія в атмосфері аміаку NH_3 .

За ступенем корозійної агресивності розрізняють наступні види атмосфер: суха континентальна, морська чиста, морська індустріальна, індустріальна, індустріальна сильно забруднена.

Здатність металів протистояти хімічній корозії зумовлені:

1) утворенням суцільних оксидних плівок на їх поверхні (для забезпечення суцільності плівок необхідно, щоб об'єм оксиду $V_{\text{ок}}$ був більше об'єму металу $V_{\text{мет}}$, з якого він утворився: $V_{\text{ок}}/V_{\text{мет}} > 1$, інакше утворюється переривчаста плівка, не здатна ефективно захистити метал від корозії).

2) високою механічною міцністю оксидних плівок;

3) міцним зчепленням оксидної плівки з металом;

4) достатньою товщиною оксидної плівки.

Цим вимогам задовольняє, зокрема, плівка оксиду хрому Cr_2O_3 що зумовлює високу стійкість проти корозії сталей і жаростійких сплавів з високим вмістом хрому.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ

Електрохімічна корозія виникає при контакті двох металів або двох фазових складових одного металу, що розрізняються за електродними потенціалами у електролітному середовищі. Здатність металів або окремих фаз протистояти електрохімічній корозії залежить від значення їх електродного потенціалу. **Електродний потенціал** – це різниця електричних потенціалів між електродом та електролітом, в контакті з яким він знаходиться (найчастіше всього між металом і розчином електроліту).

Метал або фаза, що мають негативний електродний потенціал (анод) віддають позитивно заряджені іони в розчин і розчиняються. Електрони перетікають в метал або фазу, що мають вищий електродний потенціал (катод). Катод при цьому не руйнується, а електрони з нього виходять в зовнішнє середовище. Чим нижче електродний потенціал металу або фази по відношенню до стандартного водневого потенціалу, прийнятого за нульовий рівень, тим легше метал або фаза віддають іони в розчин, і тим нижче їх корозійна стійкість.

Швидкість електрохімічної корозії прямопропорційна різниці потенціалів металевих пар. Наприклад, для пари Cu-Zn різниця потенціалів складає 1,1...1,3В (електродний потенціал міді +0,34...+0,52 В, а цинку –0,76В). Для пари Cu-Al різниця потенціалів складає вже 2,0...2,4В (електродний потенціал алюмінію –1,66В). Отже, корозійне руйнування у другій парі буде інтенсивнішим. У цих парах мідь є катодом, а цинк і алюміній – анодом. Завдяки негативному потенціалу в розчин переходять позитивні іони цинку і алюмінію, тому вони руйнуються (кордують). В той же час мідний катод не зазнає корозії.

Розрізняють наступні основні види електрохімічної корозії:

рівномірна, місцева і міжкристалітна.

У випадку однофазного матеріалу, наприклад, чистого металу або однорідного твердого розчину, корозія поширюється рівномірно по всій поверхні деталі - відбувається **рівномірна корозія** (рис. 3.1, а). Термічна обробка, що веде до гомогенізації структури (відпал), робить сплав стійкішим проти електрохімічної корозії.

В неоднорідних металах виникає **місцева корозія**, охоплюючи окремі анодні ділянки поверхні з низьким значенням електродного потенціалу (рис. 3.1, б). До місцевої корозії відносяться **пітинг** або **точкова корозія**, а також **плямиста і виразкова**. Області місцевої корозії є концентраторами

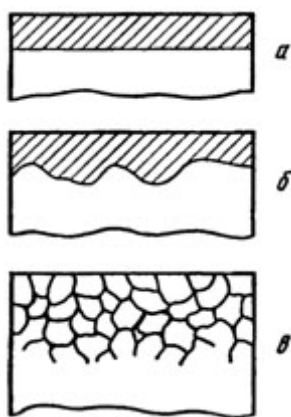


Рисунок 3.1 – Різновиди електрохімічної корозії:

а - рівномірна; б - місцева; в - міжкристалітна

механічних напружень.

Анодними ділянками можуть бути границі зерен і фаз, тоді як зерна самі по собі є катодами. В цьому випадку розвивається найбільш небезпечний вид корозії – **міжкристалітна корозія**. Вона майже непомітна з поверхні і поширюється в глиб металу по границях зерен (рис. 3.1, в), призводячи до руйнування металу.

Великий вплив на процес корозії у водних середовищах має розчинений в рідині кисень. При достатньому вмісті кисню на поверхні металу утворюється захисна оксидна плівка, що підвищує електродний потенціал металу. Небезпечні анодні зони утворюються в місцях поганої аерації, де ускладнений доступ кисню з повітря. Сталева плита, яка знаходилася під шаром піску, кородує швидше, ніж плита, яка залишалася під безпосереднім впливом атмосфери. Сталеві цвяхи в старих дерев'яних конструкціях руйнуються набагато швидше, ніж їх голівки, розташовані зовні.

Основними методами захисту від корозії є нанесення захисних покриттів і плівок, зміна електрохімічного потенціалу матеріалу, модифікація корозійного середовища.

КОРОЗІЙНОСТІЙКІ КОЛЬОРОВІ МЕТАЛИ

Розрізняють дві групи корозійностійких кольорових металів:

- метали, що не пасивуються, з високим електродним потенціалом (Au, Pt, Ag, Cu і сплави на їх основі);
- метали, що пасивуються, утворюють на поверхні щільні захисні плівки оксидів (Ti, Al, Cr).

Пасивація металів полягає в утворенні на поверхні металу тонких плівок оксидів, які запобігають його подальшій корозії.

Золото, платина, срібло корозійностійкі практично у будь-яких середовищах, окрім деяких концентрованих кислот. Мідь зберігає корозійну стійкість у вологій атмосфері, морській воді і багатьох органічних кислотах.

Метали, що пасивуються, характеризуються високою корозійною стійкістю в сухому і вологому повітряному середовищі, в органічних і неорганічних кислотах. Титан за опором корозії поступається тільки золоту і платині. Висока корозійна стійкість титану пояснюється утворенням на поверхні стійкої пасивуючої плівки оксиду TiO_2 . Титанові сплави мають високу стійкість проти кавітаційної корозії в морській воді.

Алюміній і алюмінієві сплави утворюють на поверхні захисну оксидну плівку Al_2O_3 , що забезпечує їх корозійну стійкість у вологій атмосфері і в кислотному середовищі. Плівка стійка в нейтральних середовищах, але легко розчиняється в лугах. Тому в лужних середовищах алюміній і його сплави легко руйнуються. У морській воді алюмінієві сплави схильні до корозійного розтріскування.

ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ

Захисні покриття можуть бути металевими і неметалевими. Металеві покриття бувають катодними або анодними.

Катодні покриття – це покриття з металу, електродний потенціал яких більший, ніж у металу, що необхідно захистити від корозії.

Катодні покриття захищають метал тільки завдяки його ізоляції від агресивного середовища, тому повинні бути суцільними. Якщо в катодному покритті утворюється щілина, то в умовах корозії вона стає катодом а відкрита частина металу, що захищається, – анодним елементом. Анодна поверхня при цьому значно менша, ніж катодна. Електрохімічне руйнування металу концентрується на невеликій поверхні. Враховуючи небезпеки, що криються в можливих несуцільностях катодних покриттів, їх роблять порівняно великої товщини.

Анодні покриття – це покриття з металу, електродний потенціал яких менший, ніж у металу, що необхідно захистити від корозії.

Наприклад, для заліза анодними покриттями є цинк і алюміній. Захисні властивості анодних покриттів полягають не лише в механічній ізоляції металу від корозійного середовища, але і в електрохімічній дії. У разі часткового руйнування покриття метал, що захищається, є катодом і тому не руйнується. Внаслідок цього невеликі несуцільності в анодних

покриттях не є небезпечними.

Неметалеві покриття застосовуються у разі хімічної взаємодії металу з агресивним середовищем. Прикладом таких покриттів є полімерні і керамічні покриття і скловидні емалі, стійкі до дії мінеральних і органічних кислот.

ВИДИ ПОКРИТТІВ І СПОСОБІВ ЇХ НАНЕСЕННЯ

Розрізняють три види покриттів. **Захисні покриття**, призначені для захисту від корозії деталей в різних агресивних середовищах і при високих температурах. **Декоративні покриття** служать для декоративної обробки деталей з одночасним захистом їх від корозії. **Спеціальні покриття**, які використовують з метою надання поверхні спеціальних властивостей (зносоустійкості, твердості, електроізоляційних, магнітних властивостей та ін.), а також для відновлення зношених деталей.

Методи нанесення металевих покриттів:

1) Гаряче занурення в розплав - один з найстаріших методів нанесення покриттів. Метал для покриття повинен мати відносно низьку температуру плавлення – це цинк, олово, алюміній.

2) Напилення здійснюється дрібними частками матеріалу, що утворюються при пропусканні дроту або порошку через киснево-ацетиленове полум'я, з подальшим осадженням на холодну основу. Для нагріву можна використовувати електродугову, або плазмову металізацію. Це сприяє поліпшенню адгезії і зниженню пористості покриття.

3) Наплавлення здійснюється нанесенням осаджуваного матеріалу у розплавленому стані на поверхневий шар основи. Наплавлення широко застосовується для ремонту деталей, пошкоджених або зношених в процесі експлуатації. Для нанесення покриттів методом наплавлення можуть використовуватися усі основні зварювальні процеси: газовий, електродуговий, плазмовий, електроннопроменевий та ін.

4) Електрохімічне осадження металів з розчинів солей зазвичай застосовується для отримання гальванічних покриттів з хрому і нікелю завтовшки 0,12-0,60 мм. Електролітичне нанесення покриттів із сплавів Ni (-0,25 В) чи Cr (-0,74 В) здійснюється внаслідок реакції електролізу (нікелювання і хромування).

5) Механічне нанесення покриттів плакіруванням (гаряче пресування з пластичним деформуванням) або перемішуванням деталей в посудинах з тонкими металевими порошками, активаторами і скляними кульками (використовують для отримання цинкових, кадмієвих і оловокадмієвих покриттів). В якості матеріалу для плакірування низьколегованих сталей застосовують корозійностійкі сталі, мідь, нікель, або їх сплави, а також алюміній, титан, ніобій, молібден.

6) Нанесення покриттів у вакуумі (physical vapour deposition, PVD – фізичне осадження парів) полягає у нагріві матеріалу у вакуумі до отримання парів металу з подальшою конденсацією пари на основі - підкладці. За допомогою метода PVD можна наносити будь-які метали,

сплави, оксиди, карбіди і нітриди. Наприклад, його з успіхом застосовують для нанесення зносостійкої плівки нітриду титану TiN на сталевий інструмент. Перевагою методу PVD є висока чистота поверхні і міцний зв'язок з основою.

МЕТАЛЕВІ ПОКРИТТЯ

Цинкові покриття. Цинкування є найпоширенішим способом антикорозійної обробки сталі. Щорічно у світі оцинковується близько 25 млн. т сталі через те, що цинк є відносно дешевим металом.

У оцинкованому листовому залізі сталь є катодом (електродний потенціал заліза $-0,04 \dots -0,44\text{В}$). Цинк, руйнуючись, захищає залізо від корозії. Цим пояснюється довговічність будівельної жерсті, домашніх відер, оцинкованих кузовних листів та ін.

Основними методами нанесення цинкових покриттів на сталь є електролітичний і занурення в розплав. Цинкові покриття характеризуються корозійною стійкістю в атмосферних умовах, в прісній воді і в закритих приміщеннях з помірною вологістю.

Цинкові покриття мають задовільну міцність і твердість, зносо- і водостійкість. Довговічність оцинкованих труб залежить від товщини покриття. Для труб, що серійно випускаються, товщина покриття складає 43-46 мкм.

В однаковому агресивному середовищі швидкість корозії оцинкованих труб у 3-4 рази нижча, ніж у сталевих без покриття. Для підвищення корозійної стійкості оцинкованих листів до складу цинкового покриття вводять мідь (0,08-0,82%) і алюміній (до 1%). Для підвищення корозійної стійкості оцинкованого листа його додатково покривають лакофарбовим або кольоровим полімерним покриттям.

З'єднання цинку токсичні і при нагріванні нестійкі в кислотах. Цинкові покриття не застосовують для захисту від корозії деталей, що знаходяться у безпосередньому контакті з харчовими продуктами.

Алюмінієві покриття. Для сталевих деталей з алюмінієвим покриттям характерне поєднання високої міцності і корозійної стійкості. Покриття наносять шляхом гарячого алюмініювання в розплавах (алітування), плакіруванням і напиленням у вакуумі. Найбільш поширеним є перший спосіб.

Корозійна стійкість сталевих деталей з алюмінієвим покриттям зумовлена високими захисними властивостями плівки Al_2O_3 , що утворюється на поверхні, товщиною 0,1 мкм. Цей оксидний шар при ушкодженні швидко утворюється заново, особливо при високотемпературному нагріві.

Алюмінієві покриття стійкі у водних розчинах агресивних харчових середовищ і органічних кислот. Нетоксичність, інертність до багатьох середовищ хороші ґрунтовочні властивості для подальшого нанесення полімерних і склоемалевих покриттів зумовлюють досить широке застосування алюмінієвих покриттів в різних галузях машинобудування.

Олов'яні покриття. Покриття оловом (-0,14 В) роблять методами занурення в розплав і електролітичним осадженням. При зануренні сталевих і чавунних виробів в розплав на поверхні утворюється тонкий шар з'єднання FeSn_2 , над яким утворюється шар олова. Також використовують метод електролітичного лудіння. Листовий прокат, отриманий цим методом, називають білою жерстю. Товщина олов'яних покриттів складає 30-35 мкм.

Олов'яні покриття широко застосовуються в різних галузях техніки, передусім в харчовій і м'ясопродуктній промисловості, особливо для захисту від корозії різних сталевих місткостей типу баків, цистерн, фляг. Оловом захищають не лише сталеві, але і мідні місткості.

Покриття на основі хрому. В якості заміника білої жерсті застосовується холоднокатаний тонкий лист з електролітично нанесеним покриттям оксиду хрому.

Електролітично хромовану жерсть використовують замість білої жерсті при виготовленні пакувальної тари для консервів (овочевих молочних, м'ясних, рибних), а також фруктових соків, пива, безалкогольних напоїв, при виробництві кришок для склотари і ковпачків для пляшок, тари, для упаковки сухих харчових продуктів.

НЕМЕТАЛЕВІ ПОКРИТТЯ

Емаль – забарвлені в різні кольори оксидами металів легкоплавкі скловидні маси, що наплавляються одним або декількома тонкими шарами на метал. Основними компонентами майже усіх емалей є двоокис кремнію SiO_2 , борний ангідрид B_2O_3 , окис алюмінію Al_2O_3 , окис титану TiO_2 , оксиди лужних і лужноземельних металів, свинцю, цинку, деякі фториди та ін.

Емалі поділяють на ґрунтові і покривні. Ґрунтові емалі, що містять речовини з хорошою адгезією до металу (головним чином оксиди кобальту і нікелю), служать для нанесення шару, який є проміжним між покривним шаром емалі і металом. Покривні емалі утворюють міцне з'єднання з металом, тому їх наносять без ґрунтових емалей. Емалюють головним чином вироби з сталі і чавуну, рідше – з міді, алюмінію і срібла.

Розрізняють два основні способи емалювання. Багатошарове емалювання, при якому виріб спочатку покривається ґрунтовкою, а потім – покривними емаллями (при цьому він двічі обпалюється), і одношарове пряме емалювання, при якому шар емалі (0,2-0,3 мм) менший наполовину. При емалюванні, вживаному в хімічному і харчовому машинобудуванні, зазвичай наноситься багатошарова емаль.

Емалеве покриття має високу хімічну стійкість, зносостійкість, забезпечує незначне налипання залишків продукту, завдяки чому поверхня легко миється. Покриття має високу адгезію до металу.

При експлуатації емальованої апаратури не допускається різко підвищувати тиск і швидко її нагрівати (охолоджувати). Недоліками емалевих покриттів є чутливість до ударів (емаль відколюється), різкої

зміни температури і дії лугів.

Полімерні покриття не лише захищають метали від дії агресивних середовищ, але і підвищують їх зносостійкість, знижують адгезію робочих поверхонь, економлять кольорові метали і інші дефіцитні матеріали.

У різних областях промисловості для захисту внутрішніх поверхонь апаратів, трубопроводів і арматури застосовуються вінілхлоридні, фторопластові, поліолефінові, поліуретанові, фенолформальдегідні, кремнійорганічні, каучукові, епоксидні і інші покриття.

Поліолефінові покриття. Найбільш поширеними поліолефінами є поліетилен, поліпропілен і їх сополімери. Покриття з поліолефінів відрізняються високою хімічною стійкістю до дії багатьох агресивних середовищ.

Поліолефіни використовуються для нанесення покриттів майже усіма відомими методами, включаючи напилення порошкоподібних полімерів, плакірування плівками і листами, футерування (облицювання) литвом під тиском, тощо.

Поліаміди. До поліамідів відносяться капрон і капролон. Покриття з поліамідів мають високі антифрикційні характеристики. За зносостійкістю при сухому і рідинному терті поліаміди перевершують не лише інші класи полімерів, але і багато металів, що застосовуються в антифрикційних цілях.

Поліамідні покриття наносять на поверхню виробів напиленням порошків, литвом під тиском, а також з розчинів. Модифіковані покриття на основі поліамідних шарів застосовують для виготовлення таких деталей як шестерні, підшипники і т. д. Поліамідні смоли використовують для отримання захисних покриттів, а поліамідні порошки – для нанесення тонкого антифрикційного зносостійкого покриття.

Недоліком поліамідних покриттів є схильність до старіння і значне водопоглинання, низька стійкість до окислення, що перешкоджає тривалій експлуатації поліамідних покриттів на повітрі при температурах вище 60-100°C. Підвищення теплостійкості підшипників з поліамідними покриттями досягається введенням порошків металів (алюмінію, свинцю, бронзи та ін.). Зниженню коефіцієнта тертя сприяє добавка фторопласту-4, дисульфиду молібдену, графіту.

Полівінілхлорид (ПВХ) завдяки низькій вартості сировини, високій хімічній стійкості, хорошим фізико-механічним і задовільним електричним властивостям є найпоширенішим матеріалом, що застосовується для створення захисно-декоративних, хімічно стійких і електроізоляційних покриттів.

Матеріалом для покриттів в основному служить пластифікований полівінілхлорид, рідше використовується неластифікований ПВХ, типовим представником якого є вініпласт. Пластифікований полівінілхлорид зазвичай наносять на поверхню оброблюваних деталей у вигляді порошку або плівки. Листовий і плівковий вініпласт застосовуються в хімічній промисловості для футерування металеві

апаратури і трубопроводів, що експлуатуються в агресивних середовищах.

Полівінілхлорид є основним компонентом для виготовлення лакофарбових матеріалів. Полівінілхлоридний пластикат застосовують як облицювальний матеріал для захисту апаратури від корозії. Для гідроізоляції використовують полівінілхлоридну плівку.

Фторопластові покриття стійкі до агресивних середовищ і підвищеної температури. На покриття з фторопласту не діють окислювальні середовища, включаючи і царську горілку, киплячі луги, розчини солей. Фторопластові покриття цілком стійкі по відношенню до жирів, олій, вологи, кислот і т. д. Покриття з фторопластов застосовують для захисту різних технологічних місткостей.

Епоксидні смоли. На основі епоксидних смол виготовляють лакофарбові матеріали, що вживаються для захисних покриттів. Покриття на основі епоксидних смол з такими наповнювачами, як вугілля, графіт, кремнезем, кварцеве борошно, подрібнений мармур у харчовій промисловості використовувати не можна по санітарних нормах.

Полімерні покриття на основі вінілових, каучукових і епоксидних смол застосовуються для захисту сепараторів у яких технологічні процеси протікають під надмірним тиском.

Гумові покриття. В якості матеріалів для покриттів застосовуються гуми на основі натурального і синтетичних каучуків. Для футерування виробів простої форми використовують листові матеріали з сирової гуми з подальшою вулканізацією. Високу еластичність і хороші адгезійні властивості мають покриття з гум на основі натурального каучуку, які використовуються для захисту від мінеральних кислот і лугів.

М'які гуми в основному застосовуються для покриття різних апаратів, деталей цистерн, труб. Вони є складними полімерними композиціями на основі еластомірів лінійної або розгалуженої будови (каучуків) у вигляді латексів або клеїв. При підвищених температурах використовується теплостійка гума на основі рідких силоксанових каучуків, які мають високу теплостійкість (до 250°C) і є нетоксичними.

Завдяки високому опору зношуванню гуми застосовують у апаратах, працюючих з рідинами, що містять абразивні речовини. Іноді застосовують тверді гуми – ебоніти, які в порівнянні з гумами мають вищу хімічну стійкість.

Лакофарбові покриття складаються з плівкоутворюючих речовини (лаків), пігментів, наповнювачів, пластифікаторів, отверджувачів, розчинники та ін. Вони наносяться на поверхню тонкими шарами, що утворюють після висихання і затвердіння тверду, щільну і міцно зчеплену з поверхнею плівку.

Плівкоутворення при формуванні лакофарбового покриття відбувається наступними способами: випаровуванням розчинників (наприклад, для полівінілхлоридних покриттів); взаємодією з отверджуючими агентами (для епоксидних покриттів); поліконденсацією (для фенольних покриттів); розплавленням і напиленням (для поліетилену

та ін.).

Зносостійкі покриття. Полімерні покриття є ефективним засобом для підвищення зносостійкості. Частіше за інші полімери в якості зносостійких покриттів використовують поліуретани, політетрафторетилен, поліаміди, епоксидні композиції. Покриття на основі ненаповнених поліуретанових еластомірів за стійкістю до абразивної ерозії перевершують ряд марок нержавіючих сталей.

Одним з способів підвищення зносостійкості покриттів є модифікування полімерних композицій неорганічними і мінеральними наповнювачами, наприклад, дисульфідом молібдену, тальком, аморфним бором, корундом, оксидом цинку, карбідом кремнію та ін. Зменшенню зносу покриттів сприяє наповнення полімерних композицій скловолокном, графітом, цементом, азбестом, маршалітом (молотий кварц), що підвищують міцність, теплостійкість і інші характеристики полімерів.

Запитання для самоперевірки:

1. Що таке корозія і які її види розрізняють?
2. Які основні причини хімічної корозії?
3. Які основні види і причини електрохімічної корозії?
4. Чим зумовлена корозійна стійкість кольорових металів?
5. Що таке анодні і катодні покриття?
6. Які покриття застосовують для захисту металів від корозії?

ЛЕКЦІЯ 4. ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ

Полімерні матеріали є найбільш розповсюдженими і вживаними матеріалами у сучасному світі. Це зумовлено сукупністю властивостей, які мають такі матеріали, а саме відносно високою хімічною стійкістю, задовільними механічними властивостями, низькою густиною і гігроскопічністю, хорошими діелектричними властивостями, технологічністю і невисокою вартістю виготовлення виробів, відносно невисокою вартістю отримання.

Полімери – це високомолекулярні хімічні сполуки, що складаються з мономерів і утворюються в результаті реакції полімеризації. **Мономери** – низькомолекулярні хімічні сполуки, молекули яких здатні реагувати між собою і з молекулами інших речовин з утворенням полімера.

Полімеризація - це реакція поєднання низькомолекулярних сполук у високомолекулярні з утворенням довгих ланцюгів. Ступінь полімеризації оцінюється кількістю мономерів у молекулі полімеру. У більшості

полімерів їх кількість становить від 10^2 до 10^4 одиниць. **Кополімеризація** – полімеризація суміші двох чи більше мономерів.

За молекулярною масою M (молекулярна маса дорівнює сумі мас усіх атомів, що входять в дану молекулу) розрізняють: полімери ($M > 5000$ – велика молекулярна маса); олігомери ($M = 500-5000$); низькомолекулярні з'єднання ($M < 500$).

При полімеризації відбувається закономірна зміна властивостей речовини: молекулярна маса збільшується, зростає температура плавлення і кипіння, підвищується в'язкість (в процесі полімеризації речовина може переходити з газоподібного або рідкого стану в стан густої рідини і далі – в стан твердого тіла), зменшується розчинність, і т.д. Однак процес полімеризації в деяких випадках є оборотним, тобто відбувається **деполімеризація** – процес розкладання ланцюгових макромолекул до низькомолекулярних складових і початкових мономерів при нагріванні.

За походженням полімери поділяють на природні і синтетичні. **Природні полімери** мають природне походження – це натуральний каучук, целюлоза, шовк і т.п. **Синтетичні полімери** отримують хімічним синтезом з низькомолекулярних з'єднань – це поліетилен, полівінілхлорид, тетрафторетилен і т.п. Синтетичні полімери є найбільш поширеними і їх номенклатура є надзвичайно широкою. Процес створення нових синтетичних полімерів триває безперервно.

За складом полімери поділяють на органічні, елементорганічні і неорганічні. **Органічні полімери** складаються з атомів вуглецю, водню, кисню, азоту, сірки і галогенів (фтор, хлор, бром, йод). **Елементорганічні з'єднання** містять крім того атоми кремнію, титану, алюмінію і інших елементів, що поєднуються з органічними радикалами. У природі таких з'єднань немає, це чисто синтетичні полімери. Їх характерними представниками є кремнійорганічні з'єднання, основний ланцюг яких побудований з атомів кремнію і кисню. **Неорганічні полімери** не містять атомів вуглецю і складаються головним чином з оксидів кремнію, алюмінію, магнію та ін (силікатне скло, кераміка, слюда, азбест, тощо).

В залежності від реакції на температуру полімери поділяють на термопластичні і термореактивні.

Термопластичні полімери при нагріванні розм'якшуються і плавляться, а після охолодження тверднуть, зберігаючи свої початкові властивості. Вироби з термопластичних полімерів виготовляють литвом під тиском, пресуванням, екструзією, видуванням і іншими способами. Такі полімери піддаються повторній переробці.

Термореактивні полімери при нагріванні зазнають необоротних змін властивостей. При підвищенні температури вони запікаються (отверджуються), розтріскуються і обвуглюються. Термореактивний полімер не плавиться і не розчиняється, тому на відміну від термопластичного він не може піддаватися повторній переробці. До термореактивних полімерів відносяться фенолформальдегідна, кремнійорганічна, епоксидна і інші смоли.

Властивості полімерів визначаються їх структурою. Розрізняють наступні типи полімерних структур: лінійну, лінійно-розгалужену, сходиноподібну і просторову (рис. 4.1).

Полімери з **лінійною структурою** є довгими зигзагоподібними або закрученими в спіраль ланцюжками. Для полімерів з лінійною структурою характерна висока гнучкість, еластичність і відсутність крихкості в твердому стані. До типових полімерів з лінійною структурою відноситься поліетилен.

Полімери з **лінійно-розгалуженою структурою** окрім основного ланцюга мають бічні відгалуження. До полімерів з лінійно-розгалуженою структурою відносяться поліізобутилен і поліпропілен. Термопластичні полімери мають лінійну або лінійно-розгалужену структуру макромолекул.

Молекула полімеру зі **сходиноподібною структурою** складається з двох ланцюгів, сполучених хімічними зв'язками. Полімери зі сходиноподібною структурою, до яких відносяться, наприклад, кремнійорганічні полімери, характеризуються підвищеною термостійкістю, жорсткістю, вони нерозчинні в органічних розчинниках.

Полімери з **просторовою структурою** утворюють при з'єднанні макромолекул між собою міцні хімічні зв'язки. В результаті такого з'єднання макромолекул утворюється сітчаста структура з різною густиною сітки або просторова сітчаста структура. Полімери з просторовою структурою мають більшу жорсткість і теплостійкість, ніж полімери з лінійною структурою (фторопласт). Полімери з просторовою структурою є основою конструкційних неметалічних матеріалів.

ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ

Полімери мають високу стійкість до дії лугів і кислот. На відміну від металів вони не схильні до електрохімічної корозії. Зі збільшенням молекулярної маси знижується розчинність полімерів в розчинниках органічного походження. Полімери з просторовою структурою практично не взаємодіють з органічними розчинниками.

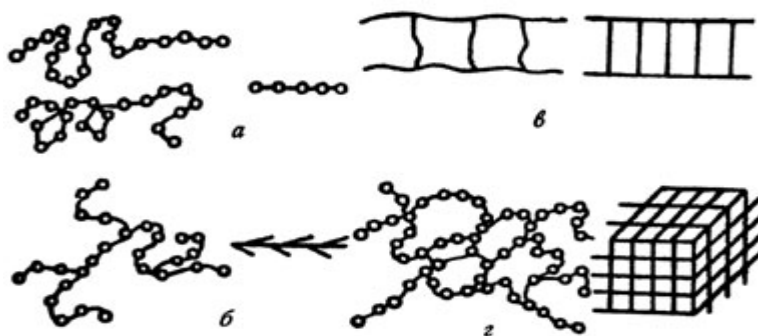


Рисунок 4.1 – Різні типи структур полімерів: а – лінійна; б – лінійно-розгалужена; в – сходиноподібна; г – просторова.

Більшість полімерів є діелектриками. З усіх вживаних конструкційних матеріалів полімери мають найменшу теплопровідність і найбільші теплоємність і теплову усадку. Теплова усадка полімерів приблизно в 10 - 20 разів більша, ніж у металів.

Механічні характеристики полімерів значною мірою залежать від їх структури. Особливостями механічних властивостей полімерів є їх задовільна міцність але мала жорсткість в порівнянні з металевими матеріалами. Полімерні матеріали поділяють на тверді з модулем пружності $E=1-10\text{ГПа}$ (пластмаси, волокна, плівки) і м'які високоеластичні матеріали з модулем пружності $E=1-10\text{МПа}$ (гуми). Для полімерів характерна суттєва температурна залежність механічних властивостей. Полімери є анізотропними матеріалами.

Усі полімери схильні до процесу старіння. Старінням полімерів називають мимовільну безповоротну зміну технічних характеристик, що відбувається в результаті складних хімічних і фізичних процесів що розвиваються в матеріалі при експлуатації і зберіганні. Старінню сприяють світло, часта зміна циклів нагрів-охолодження, дія кисню, озону, вологи і інші чинники. Старіння прискорюється при змінних деформаціях. При старінні підвищується твердість, крихкість, втрачається еластичність. При високих температурах ($200-250^{\circ}\text{C}$) відбувається термічна деструкція - розкладання органічних полімерів, що супроводжується випаровуванням летких речовин. Для уповільнення процесу старіння в полімерні матеріали додають стабілізатори. Зазвичай застосовують стабілізатори двох типів: термостабілізатори (аміни, феноли) і світлостабілізатори (наприклад, сажа). Тривалість експлуатації стабілізованих полімерів значно зростає.

ТЕРМОПЛАСТИЧНІ СИНТЕТИЧНІ СМОЛИ

Найчастіше для отримання синтетичних полімерів застосовують наступні мономері: етилен, вінілхлорид, стирол, пропілен, тетрафторетилен, метилметакрилат, фенол, меламін, формальдегід.

Етилен - найпростіший ненасичений вуглеводень. Мономер етилену має формулу $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. При хімічному позначенні полімера хімічна формула мономера береться в квадратні дужки, до яких добавляється індекс n (ступінь полімеризації). Наприклад, поліетилен позначається наступною хімічною формулою



Поліетилен отримують полімеризацією етилена. Властивості поліетилену залежать від умов полімеризації. За способом виготовлення розрізняють поліетилен низької густини ($0,918 - 0,930 \text{ г/см}^3$), що отримується полімеризацією при високому тиску, і поліетилен високої густини ($0,946 - 0,970 \text{ г/см}^3$), що отримують при низькому тиску. Чим вище густина поліетилену, тим вище його міцність, модуль пружності і теплостійкість. Міжнародне позначення поліетилену низького тиску

(високої густини) – PE-HD, а поліетилену високого тиску (низької густини) – PE-LD.

Поліетилен випускається у вигляді плівок завтовшки 0,03 - 0,30 мм, шириною 1400 мм і завдовжки 30 м, а також у вигляді листів завтовшки 1 - 6 мм і шириною до 1400 мм.

Поліетилен має задовільні для ряду застосувань механічні властивості: границя міцності при розтягуванні поліетилену низької густини складає 10-17 МПа, а поліетилену високої густини - 18-35 МПа.

Поліетилен технологічний матеріал, має високу пластичність, піддається екструзії, литву, напиленню, заливці, легко зварюється, має високу прозорість, тому використовується в якості заміника скла. Він стійкий до дії кислот, лугів і розчинників. Нетоксичний і відносно недорогий, тому широко застосовується для виготовлення різного роду побутових виробів, посуду, як пакувальний матеріал і т.п.

Поліетилен має високі діелектричні властивості, практично не поглинає вологу. Понад 10% поліетилену використовується для виготовлення електричної ізоляції - головним чином для ізоляції радіочастотних кабелів і кабелів зв'язку (це основний матеріал для ізоляції підводних телефонних кабелів).

Поліетилен використовують для захисту від корозії магістральних нафто- і газопроводів, для захисту металів від корозії. Поліетиленові труби можуть працювати при температурах до -60°C , вони не схильні до ґрунтової корозії. З поліетилену виготовляють кришки підшипників, деталі вентиляторів і насосів, гайки, шайби, ємності місткістю до 200 л, тару для зберігання і транспортування кислот і лугів.

Недоліком поліетилену є схильність до старіння під дією ультрафіолетових променів і низька теплостійкість. Теплостійкість поліетилену до 60°C , а температура розм'якшення $80-120^{\circ}\text{C}$.

Полівінілхлорид (поліхлорвініл, ПВХ) - твердий продукт полімеризації газоподібного мономера – вінілхлорида $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$. Вологість помітніше впливає на поверхневий електричний опір цього матеріалу. Поліхлорвініл стійкий до дії води, лугів, розведених кислот, олій, бензину і спирту. Використовується для виготовлення різноманітних пластичних мас і гумоподібних продуктів, зокрема для ізоляції дротів, для отримання пінопластів, лінолеуму, штучної шкіри, об'ємної тари, товарів побутової хімії, вібропоглинаючих матеріалів в машинобудуванні і транспорті, для захисних оболонок кабелів, для виготовлення акумуляторних баків і т.п.

Для поліпшення еластичності і холодостійкості поліхлорвінілу до нього додають пластифікатори. Теплостійкість полівінілхлорида 70°C . Міжнародне позначення PVC (PCV).

Полістирол – утворюється в результаті полімеризації стиролу $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]$. Полістирол - твердий, жорсткий, безбарвний, прозорий, аморфний полімер, що легко забарвлюється в різні кольори. Має високу водостійкість, хорошу хімічну стійкість в розчинах солей, кислот і лугів. В

порівнянні з іншими термопластами більш стійкий до дії радіації.

Полістирол застосовують для виготовлення деталей радіо- і електроапаратури, предметів домашнього ужитку, дитячих іграшок, трубок для ізоляції дротів, плівок для ізоляції електричних кабелів і конденсаторів, відкритих ємностей (лотки, тарілки та ін.), прокладок, втулок, світлофільтрів великогабаритних виробів радіотехніки (корпуси транзисторних приймачів), деталей електропилососів, меблевої фурнітури, конструкційних виробів з антистатичними властивостями. Удароміцним полістиролом (механічна суміш полістиролу з каучуком) облицьовують пасажирські вагони, салони автобусів і літаків. З нього виготовляють великогабаритні деталі холодильників, корпуси радіоприймачів, телефонних апаратів та ін. Полістирол застосовують для виготовлення деталей машин і апаратів, що безпосередньо контактують з харчовими продуктами (молоком і молочними продуктами, вином, коньяком, шампанським та ін.), а також для виготовлення тари і упаковки. Полістирол є складовою деяких пористих матеріалів.

Недоліками його є помітна крихкість при знижених температурах, схильність до поступового утворення поверхневих тріщин, мала стійкість до дії розчинників (зокрема, рідких вуглеводнів), схильність до старіння, а також невисока нагрівостійкість. Інтервал робочих температур від -40 до $+65^{\circ}\text{C}$. Теплостійкість полівінілхлорида 80°C . Міжнародне позначення PS.

Поліпропілен – полімер, що утворюється в результаті полімеризації пропілена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$. Має густину $0,91 \text{ г/см}^3$, еластичний (відносне видовження $500-700\%$). Хімічно стійкий матеріал.

В порівнянні з поліетиленом поліпропілен має вищу механічну міцність і жорсткість, більшу теплостійкість і меншу схильність до старіння. Межа міцності при розтягуванні поліпропілену досягає $25-40 \text{ МПа}$. Недоліком поліпропілену є його невисока морозостійкість (до -20°C).

Деталі з поліпропілену виготовляють штампуванням, литвом під тиском, пневматичним і вакуумним пресуванням; поліетилен можна зварювати, напилювати на метал, тканину, картон. Він легко піддається механічній обробці на токарних, фрезерних і свердлильних верстатах.

Поліпропілен застосовують для виготовлення антикорозійного футерування (захисне облицювання) резервуарів, труб і арматури, трубопроводів, електроізоляційних деталей, а також для виготовлення деталей, вживаних при роботі в агресивних середовищах. З поліпропілену виготовляють корпусні деталі автомобілів і корпуси акумуляторів, труби, фланці, водонапірну арматуру, плівки, плівкові покриття паперу і картону, корпуси повітряних фільтрів, конденсатори, зубчасті і черв'ячні колеса, ролики, підшипники ковзання, фільтри масляних і повітряних систем, робочі деталі вентиляторів, насосів, ущільнення, деталі приладів і автоматів точної механіки, кулачкові механізми, деталі телевізорів, магнітофонів, холодильників пральних машин, ізоляцію дротів і кабелів. Відходи при виробництві поліпропілену і вироби, що відпрацювали,

придатні для повторної переробки.

Електроізоляційні властивості того ж порядку, що і поліетилена, але нагрівостійкість вища (температура розм'якшення - до 160°C). Міжнародне позначення PP.

Політетрафторетилен – утворюється шляхом полімеризації тетрафторетилену $[-F_2C-CF_2-]$. Виробляється під назвою фторопласт-4 (або фторлон-4, тефлон, дайфлон і ін.). Цифра 4 вказує на число атомів фтору в мономері. Має високу для органічної речовини нагрівостійкість (до 250°C) і холодностійкість (до -70°C). Винятково хімічностійкий, перевершуючи в цьому відношенні золото і платину (на нього не діють соляна, сірчана, азотна і плавикова кислоти, луги; деяку дію на нього справляють лише розплавлені лужні метали, елементарний фтор і фтористий хлор при підвищеній температурі). Негорючий, практично абсолютно негігроскопічний і не змочується водою й іншими рідинами. Міжнародне позначення PTFE.

Фторопласт-4 - білий або сіруватий напівпрозорий матеріал. Густина (2,1-2,3 г/см³) велика в порівнянні з густиною звичайних органічних полімерів. Матеріал порівняно м'який і має схильність до холоднотекучості. Фторопласт має міцність при розтягуванні 15-35 МПа, при згинанні 10-15 МПа; відносне видовження 250-350 %.

Належить до кращих з відомих діелектриків, особливо при роботі в полях високих і надвисоких частот. Добре механічно обробляється. Низька адгезія зумовлює використання фторопласту у якості покриттів різного призначення. Має низьку радіаційну стійкість, швидко старіє під впливом потужного електричного поля. Погано склеюється. Негорючий, при температурах вище 375°C фторопласт-4 починає розкладатися з виділенням токсичних з'єднань фтору.

Фторопласт-4 не набрякає у воді, не змочується рідинами і в'язкотекучими середовищами харчових виробництв - тістом, патокою, варенням і т.п. Нешкідливий для людини.

Має коефіцієнт тертя, нижчий ніж у танучого льоду, тому застосовується для виготовлення підшипників ковзання без мастила. Для зменшення зносу підшипників у фторопласт вводять 15-30 % наповнювача (графіту, дисульфідат молибдену, скляного волокна та ін.).

Фторопласт широко застосовуються в електро- і радіотехнічній промисловості, а також для виготовлення хімічно стійких труб, кранів, мембран, насосів, підшипників, деталей медичної техніки, корозійностійких конструкцій, тепло- і морозостійких деталей (втулок пластин, дисків, прокладок, сальників, клапанів), для облицювання внутрішніх поверхонь різних кріогенних ємностей.

Поліамідні смоли – синтетичні високомолекулярні з'єднання на основі амідних груп $-CONH-$. Полімери з поліамідних смол мають відносно високу механічну міцність і еластичність. Розчинні лише в обмеженому числі розчинників (зокрема, у крезолі і розплавленому фенолі). Поліаміди застосовуються для виготовлення синтетичних волокон

(капрон, силон, дедерон, нейлон), гнучких плівок і пластичних мас. Гігроскопічні і пластичні (при підвищених температурах), однак мають низьку радіаційну стійкість і світлостійкість.

ТЕРМОРЕАКТИВНІ СИНТЕТИЧНІ СМОЛИ.

Епоксидна смола - олігомер, що містить епоксидні групи і здатні під дією отверджувачів (поліамінів та ін.) утворювати зшиті полімери. Олігомер - молекула у вигляді ланцюжка з невеликого числа однакових складених ланок, ступінь полімеризації якого зазвичай знаходиться в межах від 10 до 100.

Процес отвердження смоли є реакцією поліприєднання, в якій в якості отверджувачів можуть застосовуватися органічні і неорганічні кислоти, ангідриди кислот, аміни і аміді а також синтетичні смоли. Швидкість процесу отвердження залежить від температури і кількості отверджувача. Деякі отверджувачі реагують зі смолою при кімнатній температурі, інші - лише при нагріванні. Найкраще отвердження поліамінами досягається при температурі вище 100°C.

Важливою характеристикою епоксидних смол є висока адгезія по відношенню до майже усіх пластмас і металів.

Епоксидні смоли стійки до дії галогенів, кислот, лугів. Вони мають хороші механічні і електричні властивості. З епоксидних смол готують різні види клею, електроізоляційні лаки, заливальні компаунди (герметики) для захисту плат електронних пристроїв і приладів. Епоксидну смолу використовують для виготовлення композитних матеріалів в якості зв'язуючого. Із склотканини, просоченої епоксидною смолою, роблять корпуси плавзасобів, які здатні витримувати значне ударне навантаження, різні деталі для автомобілів і інших транспортних засобів.

Епоксидна смола є прозорою рідиною. Отверджена за правильною технологією епоксидна смола практично нешкідлива. У неотвердженому стані епоксидні смоли є токсичними. Епоксидна смола горить у вогні, хоча і важко спалахує, має різкий запах під час горіння.

Кремнійорганічні смоли - з'єднання, в молекулах яких є атоми кремнію і вуглецю. Кремнійорганічні смоли іноді називають сіліконами і використовують для виробництва мастил, полімерів, гум, каучуків, кремнійорганічних рідин і емульсій. Кремнійорганічні з'єднання застосовуються в косметичі, побутовій хімії, лакофарбових матеріалах, миючих засобах.

Особливістю продукції на основі кремнійорганічних смол є більш високі експлуатаційні характеристики (зокрема, теплові), а також безпека для людей. Кремнійорганічні полімери можуть використовуватися для виготовлення форм в кулінарії. Процес полімеризація кремнійорганічних компаундів і герметиків безпечна для людини.

Фенолформальдегідні смоли - рідкі або тверді олігомерні продукти поліконденсації фенолу з формальдегідом в лужному або кислому середовищі (бакеліти, новолачні і резольні смоли). Після отвердження

перетворюються на полімери аморфної мікрогетерогенної структури.

Використовуються як зв'язуючий компонент у виробництві наповнених пресс-композицій з різними наповнювачами (целюлоза, скловолокно, деревне борошно) деревно-волокнистих і деревностружкових плит, клеїв, просочувальних і заливних композицій типу фанери, тканих і наповнених волокном матеріалів. Також застосовують для отримання пластичних мас (резитів, карболітів, неолейкоритів), синтетичних клеїв, лаків, вимикачів, гальмівних накладок, підшипників. З карболіту виготовляють корпуси виробів електротехнічного призначення.

Вироби з пластмас на основі фенолформальдегідних смол мають відносно високу міцність, високу корозійну стійкість і електроізоляційні властивості

Фенол і формальдегід отруйні і вогнебезпечні. Формальдегід має канцерогенну дію. Фенолформальдегідні смоли шкідливо діють на шкіру, викликають дерматити і екзему. При отвердженні фенолформальдегідних смол в пластмасах (фенопластах) відбувається зшивання олігомерних фрагментів смоли, при цьому вміст фенолу знижується до практично нешкідливого рівня.

Запитання для самоперевірки:

1. Що таке полімери і яким чином їх отримують?
2. Як поділяють полімери за походженням і за реакцією на температуру?
3. Яким чином структура полімера впливає на його властивості?
4. Які основні властивості полімерів зумовлюють їх використання?
5. Чим зумовлена висока токсичність полімерів при високих температурах?

ЛЕКЦІЯ 5. ПЛАСТМАСИ І ЕЛАСТОМІРИ

Для отримання матеріалів із заданими властивостями в техніці часто використовують не самі полімери, а їх поєднання з іншими матеріалами як органічного, так і неорганічного походження (металопласти, пластмаси, полімербетони, склопластики та ін.).

Пластмаси – це синтетичні матеріали, які отримують на основі полімерів. Властивості пластмас визначаються головним чином властивостями їх трьох основних компонентів: зв'язуючого, наповнювача і пластифікатора.

Зв'язуючим є той чи інший полімер.

Наповнювачі – це речовини, що додаються до складу пластмас для отримання необхідних властивостей пластмаси або/та здешевлення

матеріалу. Вони надають пластмасам підвищеної міцності, твердості, теплостійкості а також деякі спеціальні властивості, наприклад антифрикційні або, навпаки, фрикційні. Крім того, наповнювачі зменшують усадку виробу з пластмаси при пресуванні. Наповнювачами слугують тверді матеріали органічного і неорганічного походження. Найбільш поширеними твердими наповнювачами є деревне і кам'яне борошно, деревна тирса, бавовняна тканина, папір, графіт, азбест, скловолокно, відходи автопокришок, повітря.

В якості **пластифікаторів** використовують нелетючі рідини з низькою температурою замерзання. Розчиняючись в полімері, пластифікатори підвищують еластичність. Їх вводять для розширення температурної області високоеластичного стану, для зниження жорсткості пластмас і температури крихкості. В якості пластифікаторів застосовують складні ефіри (похідні кислот, що містять кисень), низькомолекулярні полімери та ін. Пластифікатори повинні залишатися стабільними в умовах експлуатації. Їх наявність покращує морозостійкість і вогнестійкість пластмас.

До складу пластмас можуть також входити стабілізатори, отверджувачі, спеціальні хімічні добавки, змащуючі речовини, барвники і інші речовини.

Стабілізатори вводять до складу пластмас для підвищення довговічності. Наприклад, світлостабілізатори запобігають фотоокисленню, а антиоксиданти – термоокислювальним реакціям. **Отверджувачі** змінюють структуру полімерів, впливаючи на властивості пластмас. Частіше використовують отверджувачі, які прискорюють полімеризацію. До них відносять оксиди деяких металів, уротропін (добавка-консервант E239) та ін. **Спеціальні хімічні добавки** вводять з різними цілями; наприклад, сильні органічні отрути (фунгіциди) – для оберігання пластмас від плісняви і поїдання комахами в умовах тропіків. **Змащуючі речовини** (стеарин, олеїнова кислота) застосовують для запобігання прилипанню пластмаси до устаткування при виробництві і експлуатації виробів. **Барвники і пігменти** надають бажане забарвлення пластмасам.

ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛАСТМАС

Пластмаси характеризуються наступними властивостями: низькою густиною (зазвичай $1,0 - 1,8 \text{ г/см}^3$, в деяких випадках до $0,02 - 0,04 \text{ г/см}^3$); високою корозійною стійкістю (пластмаси не схильні до електрохімічної корозії, на них не діють слабкі кислоти і луги; є пластмаси стійкі до дії концентрованих кислот і лугів, більшість пластмас нешкідлива для людини); високими діелектричними властивостями; здатністю забарвлюватись у будь-які кольори (деякі пластмаси можуть бути виготовлені прозорими); відносно високою механічною міцністю (залежно від природи обраних полімерів і наповнювачів пластмаси можуть бути твердими і міцними або ж гнучкими і пружними); антифрикційними

властивостями (пластмаси можуть служити повноцінними замінниками антифрикційних сплавів – олов'янистих бронз, бабітів та ін.); високими теплоізоляційними властивостями; високими адгезійними і технологічними властивостями; хорошими технологічними властивостями (вироби з пластмас виготовляють способами безвідходної технології – литвом, пресуванням, формуванням із застосуванням невисоких тисків або у вакуумі).

До основних недоліків більшості пластмас можна віднести невисоку теплостійкість (до 100-120°C), здатність до окрихчування при низьких кліматичних температурах, відносно низьку твердість, підвищену гігроскопічність, схильність до старіння; повзучість, холоднотекучість;

За характером зв'язуючого пластмаси поділяють на термопластичні (термопласти), отримувані на основі термопластичних полімерів, і термореактивні (реактопласти).

ТЕРМОПЛАСТИЧНІ ПЛАСТМАСИ

Широке застосування мають термопластичні пластмаси на основі поліетилену, поліпропілену, полістиролу, полівінілхлориду, фторопластов, поліамідів і інших полімерів.

Вініпласт – найбільш поширена пластмаса на основі полівінілхлориду і перхлорвінілової смоли. Інше найменування – непластифікований полівінілхлорид (НПВХ). Для поліпшення експлуатаційних властивостей і зниження вартості до її складу вводять до 35% модифікатора (хлорований поліетилен, каучуки), до 20% наповнювача (крейда, сажа), до 10 % пластифікатора, а також термо- і світлостабілізатори, антиоксиданти, змащуючі речовини, пігменти або барвники.

Вініпласт має хороші електроізоляційні властивості і високу технологічність при створенні електричної ізоляції проводів. Стійкий до дії хімікатів, кислот, лугів, розчинів солей, атмосфери, води, олій і бензину, не підтримує горіння. Має порівняно високу механічну міцність і пружність, але порівняно малопластичний. Недоліками вініпласту є схильність до повзучості, низька ударна в'язкість і теплостійкість, різка залежність властивостей від температури.

Вініпласт випускається у вигляді листів, прутків, труб. Деталі з вініпласту добре механічно обробляються і добре зварюються. З нього виготовляють труби для води, агресивних рідин і газів, корозійностійкі ємності, ізоляцію для проводів і кабелів, деталі вентиляційних установок, теплообмінників, захисні покриття для металевих ємностей. Вініпласт має хороші адгезійні властивості, його легко приклеїти до бетонних, дерев'яних і металевих поверхонь.

Поліаміди – пластичні матеріали на основі поліамідних смол. До поліамідів відноситься група відомих термопластичних пластмас таких, як найлон, капрон, дедерон та ін. Поліаміди характеризуються високою міцністю на розтягування (межа міцності до 400 МПа), ударною міцністю, здатністю до поглинання вібрацій. Стійкі до дії лугів, олій, жирів і

вуглеводнів. Мають низький коефіцієнт тертя і можуть використовуватися в якості підшипників як без мастила, так і при застосуванні мастильних матеріалів, а також в якості антифрикційних покриттів металів.

Поліаміди використовують для виготовлення конструкційних і електроізоляційних виробів, експлуатованих при температурах від -60 до $+100^{\circ}\text{C}$, таких, наприклад, як зубчасті передачі, ущільнюючі пристрої, втулки, муфти, підшипники ковзання, лопаті гвинтів.

Полікарбонат – термопластичний полімер на основі удифенілолпропану і фостену, що випускається під назвою дифлон. Полікарбонат характеризується низькою гігроскопічністю і газопроникністю, хорошими діелектричними властивостями, високою жорсткістю, тепло- і хімічною стійкістю, не має запаху і смаку, нешкідливий для людини, безбарвний, прозорий, добре забарвлюється. Стійкий до світлового старіння і дії окисників навіть при нагріванні до 120°C .

Це один з найбільш удароміцних термопластів, що дозволяє використовувати його в якості заміни металів. З полікарбонату виготовляють шестерні, підшипники, корпуси, кришки, клапани і інші деталі, ємності для транспортування фруктових соків, молока, вин і т. д. Його можна використати в криогенній техніці для роботи в середовищі рідких газів.

Фізико-механічні властивості полікарбонатів покращуються при введенні в них армуючих волокон. Наприклад, при введенні в полікарбонат скловолокна (до 30%) його модуль пружності при розтягуванні збільшується в 3 рази, а твердість за Брінелем – у 1,5 рази. Теплостійкість матеріалу також збільшується, а термічний коефіцієнт лінійного розширення знижується в 3 рази, усадка матеріалу зменшується в 2 рази. Армовані полікарбонати під назвою "Естеран" знайшли застосування у виробництві відповідальних деталей машин, наприклад, підшипників кочення

Скло органічне (плексиглас) отримують полімеризацією складних ефірів метакрилової кислоти. Інша назва – поліметилметакрилат. Хімічна формула метилметакрилата: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$.

Цей термопласт оптично прозорий (світлопрозорість до 92 %), має низьку густину, високу атмосферостійкість, стійкий до дії розбавлених кислот і лугів, палива і мастил на основі вуглеводнів. Органічне скло випускається у вигляді листів завтовшки до 25 мм, порошків для лиття і формовки, волокон і плівок. Основний недолік – низька поверхнева твердість.

Для підвищення міцності пластмас в якості наповнювача використовують **скловолокно**. Такі термопласти, як поліпропілен і поліетірол, армовані скловолокном, мають вищі механічні властивості і забезпечують незмінність форми виробів в умовах підвищених температур. Вони застосовуються при виготовленні різноманітних деталей в

електронній і електротехнічній промисловості, оптичному і точному приладобудуванні, автомобілебудуванні, харчовому і фармацевтичному машинобудуванні.

Пінопласти і поропласти – синтетичні матеріали, у яких в якості наповнювача використовується газ. У пінопластів газонаповнені області не сполучаються між собою, а у поропластів – сполучаються. Густина таких матеріалів менше $0,3 \text{ г/см}^3$. Пінопласти і поропласти виготовляють на основі полістиролу (пінополістирол), полівінілхлориду і різних ефірних полімерів.

Пінопласт застосовують в якості теплоізоляційного матеріалу, зокрема – в холодильних камерах різного призначення. Пінополістирол застосовують для теплоізоляції холодильників і торгового устаткування, а також для виробництва виробів, що контактують з харчовими продуктами. Пінополістирол має структуру застиглої піни, він стійкий до дії вологи, агресивних середовищ (крім концентрованої азотної кислоти). Має також високу біологічну стійкість: не гниє, стійкий до дії грибків і бактерій, не ушкоджується гризунами.

Пінополістироли можуть працювати при температурах до 75°C . Недоліком пінополістиролу є присутність у ньому горючого пороутворювача. Пінополістирол застосовується в різних галузях промисловості як термо- і звукоізоляційний матеріал, в харчовій промисловості - для зберігання продуктів харчування при температурі від -15 до -35°C . Коефіцієнт теплопровідності пінополістиролу близький до коефіцієнта теплопровідності повітря. Завдяки хорошим амортизаційним властивостям і малій вазі пінополістирол використовують як пакувальний матеріал.

Поролон – торгова назва еластичного пінополіуретана. Назва походить від назви скандинавської фірми Porolon, яка розпочала випуск цього матеріалу. Поролон – м'яка поліуретанова піна, що складається на 90% з повітря. Завдяки дрібнопористій структурі, поролон має хороші показники еластичності і повітропроникності. Недоліком поролону є його відносно невелика довговічність: дуже старий поролон втрачає пружність і злипається. Головний недолік матеріалу – його горючість; при горінні поролон виділяє токсичні гази. Зараз застосовують негорючі пінополіуретани (виготовляються шляхом введення спеціальних добавок).

Поролон використовується як пом'якшувальний матеріал (м'які меблі), для надання пружності виробам і ізоляції, в якості пакувального і амортизуючого матеріалу, для шумопоглинання.

ТЕРМОРЕАКТИВНІ ПЛАСТМАСИ

Зв'язуючим реактопласту є термореактивна смола, що затвердіває в результаті хімічної реакції. До складу реактопластов входять наповнювачі, пластифікатори, отверджувачі, прискорювачі або уповільнювачі і розчинники.

Наповнювачами можуть бути порошкові, волокнисті і гнучкі листові матеріали (волокна, папір і тканини). В якості порошкових наповнювачів використовують мелений кварц, тальк, графіт, деревне борошно, целюлозу. До пластмас з порошковими наповнювачами відносяться: фенопласти і амінопласти.

Фенопласти (фенолформальдегідні смоли) є термозміцнюваними пластмасами. Існує два основні типи фенолформальдегідних смол: новолак і резол. **Резол** отримують в спиртових середовищах нагріванням до температури, коли відбувається необоротне зміцнення смоли (реакція утворення сітчастої структури), тому резоли пресують у формах. **Новолак** отверджується в результаті дії отверджувачів.

Термопласти зміцнюють нагріванням до температур 140-180°C. Зміцнені фенолформальдегідні смоли називають **бакелітами**. Ця пластмаса добре механічно обробляється інструментами для обробки металу і добре полірується. Бакеліт з новолаку має більшу термостійкість (100-150°C), ніж бакеліт з резола, але гірші діелектричні властивості.

Бакеліт пагано горить, але в процесі горіння з нього виділяються фенол і формальдегід, що мають токсичні властивості. Бакеліт стійкий до дії розбавлених кислот і лугів, а також до більшості органічних розчинників.

З бакеліту виготовляють електротехнічні елементи (корпуси акумуляторів, вилки, розетки, руків'я і деталі приладів, кнопки), корпуси радіо- і телефонних і апаратів, формувальні штампи, ливарні моделі, деталі пральних машин, захисні шоломи, лаки, клеї, вироби галантереї.

Амінопласти є також термозміцнюваними пластмасами.. До них відносяться карбамідо-формальдегідні і меламін-формальдегідні смоли, які під впливом нагріву чи кислотних каталізаторів зміцнюються, утворюючи просторову сітчасту структуру. Зміцнені амінопласти тверді і жорсткі. Їх можна полірувати і механічно обробляти, вони мають хороші електроізоляційні властивості, легко забарвлюються.

Теплостійкість зміцнених амінопластів близько 100-120°C. Зміцнені амінопласти стійкі до дії води, кислот (у тому числі сірчаною і азотною), лугів і органічних розчинників. Для склеювання таких амінопластів можна застосовувати клеї фенол-формальдегідні або карбамід-формальдегідна смоли.

З амінопластів виготовляють клеї для дерева, електротехнічні деталі (розетки, вимикачі), галантерейні вироби, тонкі покриття для прикрас, лаки (так звані пічні), піністі матеріали.

ЕЛАСТОМІРИ

Еластоміри – матеріали на основі каучуку і близьких до нього за властивостями речовин. Каучук характеризується високою еластичністю і малою проникністю для вологи і газів.

Каучуки бувають натуральні і синтетичні. **Натуральний каучук** отримують коагуляцією латексу (природного соку дерев-каучуконосів, що

ростуть у Бразилії, Південно-східній Азії, на Малайському архіпелазі). Каучук виділяється при коагуляції латексу і видаленні домішок. За хімічним складом натуральний каучук являє собою полімерний вуглеводень, що має склад C_5H_8 . Уже при нагріванні до температури $50^\circ C$ каучук розм'якшується і стає липким, а при низьких температурах – крихким. Каучук розчиняється у вуглеводнях і сірковуглеці. Розчин каучуку в бензині (гумовий клей) застосовується для склеювання каучуку і гуми. Через малу стійкість до дії підвищених і низьких температур, а також розчинників чистий каучук для виготовлення електричної ізоляції не вживають. Каучуки є полімерами з лінійною структурою. При вулканізації вони перетворюються на високоеластичні рідкосітчасті матеріали - гуми.

Синтетичні каучуки (бутадієнові, бутадієн-стирольні) отримують методами полімеризації. Розроблені методи отримання синтетичних каучуків на основі дешевшої сировини, наприклад нафти і ацетилену. **Бутадієновий каучук** – найбільш розповсюджений синтетичний каучук, синтезується в результаті полімеризації газоподібного вуглеводню бутадієну. Широко застосовується замість натурального каучука або в суміші з ним для виготовлення як м'якої гуми, так і ебоніту.

Каучуки (натуральний і синтетичні) є термореактивними матеріалами.

Гума складається з суміші каучуку (основа), наповнювача (сажа, оксид кремнію, оксид титану, крейда, барит, тальк), пом'якшувача (каніфоль, вазелін), стабілізатора (парафін, віск) і агентів вулканізації (сірка, оксид цинку). Головним компонентом гуми, що надає їй високі еластичні властивості, є каучук.

Процес перетворення сирого каучуку на гуму шляхом нагрівання його з сіркою називають **вулканізацією**. При температурі $130-160^\circ C$ каучук взаємодіє з сіркою і його молекули зв'язуються між собою атомами сірки. Для прискорення вулканізації до складу гуми вводять оксид цинку. Вулканізація поліпшує як нагрівостійкість, так і морозостійкість каучуку, підвищує його механічну міцність і стійкість до розчинників. Зі збільшенням вмісту вулканізатора сітчаста структура гуми ущільнюється, що приводить до зменшення еластичності гуми.

При максимальному насиченні сіркою (до 30-50%) отримують тверду гуму (ебоніт – твердий матеріал, що має високу стійкість до ударних навантажень), при насиченні сіркою до 10-15% – напівтверду гуму. В м'якій гумі міститься 1-3% сірки.

Гума має високі еластичні властивості (відносне видовження для різних технічних гум складає від 150 до 500%, а для ебоніту – від 2 до 6%), високу пружність і міцність на розрив. Крім того гума має малу густину, високу стійкість проти зношування, хімічну стійкість, хороші електроізоляційні властивості.

Гуму широко застосовують для ізоляції монтажних дротів, гнучких переносних проводів і кабелів. Вона вживається також для виготовлення захисних рукавичок, галош, килимків і ізоляційних трубок. Сукупність хімічних, фізичних і механічних властивостей дозволяє використати

гумові матеріали для амортизації і демпфування коливань елементів конструкцій, ущільнення і герметизації з'єднань, хімічного захисту деталей машин, при виробництві тари для зберігання олії і пального, різних трубопроводів, шлангів, для виготовлення покришок і камер коліс автотранспорту, декоративних виробів і т. д. Недоліки гуми як електроізоляційного матеріалу – низька нагрівостійкість (при нагріванні гума старіє, охрупчується і тріскається), мала стійкість до дії нафтових масел, у яких гума набухає, і інших неполярних рідин (бензол, бензин і ін.), а також до дії світла, особливо ультрафіолетового, під впливом якого гума швидко старіє.

Залишки вільної сірки, що є в гумі, шкідливо дію на мідь, особливо при підвищеній температурі (мідь з'єднується із сіркою, утворюючи сірчисту мідь). Тому неприпустимо безпосередньо накладати звичайну гумову ізоляцію на мідну жилу кабельного виробу. Попередньо мідь покривають так званим розділителем – шаром олова або папером. На алюмінієві жили гума може накладатися безпосередньо, без розділителя.

Сажеві гуми містять в якості наповнювача сажу, тому мають чорний колір. Її електроізоляційні властивості низькі. Такі гуми використовують лише в тих випадках, коли високі електричні властивості ізоляції не потрібні (наприклад, зовнішні захисні оболонки гумових кабелів).

Ебоніт для цілей електротехніки випускається у вигляді листів (дошок), стержнів і трубок. Він добре піддається механічній обробці і застосовується переважно в техніці слабких струмів, для акумуляторних баків і т.п. Останнім часом ебоніт значною мірою витісняється пластмасами.

Запитання для самоперевірки:

1. Що таке пластмаси і з чого вони складаються?
2. Які властивості зумовлюють використання пластмас?
3. Назвіть основні види термопластів і дайте їм характеристику.
4. Що таке вініпласт, де і чому він застосовується?
5. Назвіть основні види реактопластів і дайте їм характеристику.
6. Що таке гуми, де і чому вони використовуються?

ЛЕКЦІЯ 6. ВОЛОКНИСТІ МАТЕРІАЛИ. КОМПОЗИТИ

ВОЛОКНИСТІ І ТЕКСТИЛЬНІ МАТЕРІАЛИ

Волокнисті матеріали – це матеріали, що утворюються з часток видовженої форми (волокон). В волокнистих матеріалах типу дерева, паперу, картону волокниста структура розрізняється під мікроскопом.

Перевагами волокнистих матеріалів є відносна дешевизна, достатня механічна міцність і гнучкість, зручність обробки. Загальними недоліками є невисока електрична міцність і питома теплопровідність (через наявність проміжків між волокнами, заповненими повітрям), значна гігроскопічність. Властивості волокнистих матеріалів істотно поліпшуються просоченням.

Більша частина вироблених волокон – це матеріали органічного складу. До них належать матеріали **рослинного походження** (дерево, бавовняне волокно, папір і ін., що складаються в основному з целюлози), **тваринного походження** (шовк), **штучні волокна**, одержувані шляхом хімічної переробки природного волокнистої сировини, **синтетичні волокна**, що виготовляються з синтетичних полімерів.

Текстильні матеріали виробляють методами прядіння з довговолокнистої сировини. За інших рівних умов текстильні матеріали (тканини, стрічки) мають більш високу механічну міцність, ніж волокнисті, особливо при перегині і при стиранні, але просочені вироби з них дорожче і мають нижчу електричну міцність, ніж просочений папір. В електроізоляційній техніці пряжу (тобто нитки, скручені з окремих волокон) застосовують для ізоляції дротів і шнурів шляхом обмотки й обплетення. Тканини і стрічки звичайно використовують для захисту основної ізоляції електричних машин і апаратів від зовнішніх механічних впливів. Тканини використовують також у виробництві лакотканей і шаруватих пластиків типу **текстоліту**. Текстильні матеріали використовують також як елементи фільтрів.

В техніці застосовують переважно бавовняні тканини і стрічки простого полотняного переплетення, натуральний і штучний шовк, а також синтетичні волокнисті матеріали.

Натуральний шовк – електроізоляційні шовкові тканини мають товщину 0,07-0,08 мм, завдяки чому їхнє застосування дає можливість одержувати більш тонку ізоляцію, ніж з бавовни, однак шовк дорожче бавовняного волокна. **Штучний шовк** – основні типи штучного шовку (віскозний і ацетатний) є результатом переробки ефірів целюлози. На відміну від вихідної целюлози (клітковини) її ефіри мають гарну розчинність у відповідних розчинниках і дозволяють виготовляти з них тонкі нитки при видавлюванні розчинів через отвори (**філ'єри**) малого діаметра. До **синтетичних волокнистих матеріалів** відносять поліетилентерефталат (**лавсан, терилен, терин, дакрон** і ін.), поліамід (**капрон, дедерон, найлон, анід** і ін.), поліетиленові, полістирольні,

полівінілхлоридні (**хлорин** і ін.) і політетрафторетиленові волокна.

Для зміцнення тканини її можна просочити лаком. **Лакотканина** – гнучкий електроізоляційний матеріал, що представляє собою тканину, просочену електроізоляційним лаком. Тканина забезпечує значну механічну міцність, а лакова плівка – електричну міцність матеріалу і захист від зволоження. Як основу для виготовлення лакотканин найчастіше застосовують бавовняну тканину (**перкаль**) або ж тонку шовкову тканину (**ексельсіор**).

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Композиційний матеріал (композит, КМ) – штучно створений неоднорідний матеріал, що складається з двох або більше компонентів з чіткою межею розділу між ними. У більшості композитів (за винятком шаруватих пластиків) компоненти можна розділити на матрицю і включені в неї армуючі елементи. У композитах конструкційного призначення армуючі елементи зазвичай забезпечують необхідні механічні характеристики матеріалу (міцність, жорсткість і т. д.), а матриця (чи зв'язуюче) забезпечує спільну роботу армуючих елементів і захист їх від механічних ушкоджень і агресивного хімічного середовища.

Композит дозволяє отримати поєднання різних властивостей: високу питому міцність і жорсткість, жароміцність, зносостійкість, необхідні теплові властивості та ін. Властивості композиту залежать від властивостей основи, наповнювачів і міцності зв'язку між ними.

За видом армуючого наповнювача композити поділяють на шаруваті пластики, волокнисті (армуючий компонент – волокнисті структури) і наповнені пластики (армуючий компонент – частки).

У **наповнені пластики** (рис. 6.1, а) штучно вводять дрібні рівномірно розподілені тугоплавкі частки карбідів, оксидів, нітридів та ін., що не взаємодіють з матрицею і не розчиняються в ній аж до температури плавлення фаз. Чим дрібніші частки наповнювача і менше відстань між ними, тим міцніше пластик. Дисперсні частки наповнювача зміцнюють матеріал за рахунок опору руху дислокацій при деформуванні. Наповнені пластики відрізняються високою термостійкістю і опором повзучості.

Арматурою у **волокнистих композитах** (рис. 6.1, б) є волокна різної форми: нитки, стрічки, сітки, текстиль. Армування волокнистих композитів може здійснюватися за одновісною, двовісною і тривісною схемою (рис.



Рисунок 6.1 – Схема будови композиційних матеріалів :
(а) - наповнені; (б) - волокнисті; (в) - шаруваті

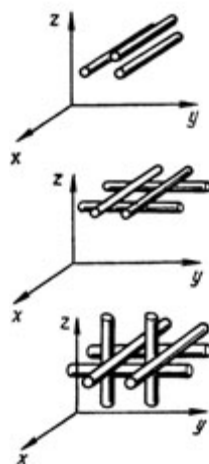


Рисунок 6.2 – Армування волокнистих композитів за одновісною, двовісною і тривісною схемою

6.2). Міцність і жорсткість таких матеріалів визначається властивостями армуючих волокон, що сприймають навантаження.

Шаруваті пластики (рис. 6.1, в) набираються з шарів наповнювача і зв'язуючого, що чергуються. Шари наповнювача в таких композитах можуть мати різну орієнтацію. Можливе почергове використання шарів наповнювача з різних матеріалів з різними механічними властивостями. Для шаруватих композицій зазвичай використовують неметалічні матеріали.

ШАРУВАТІ ПЛАСТМАСИ

Велику групу реактопластів складають **шаруваті пластмаси**, які містять листові наповнювачі, укладені шарами. В якості наповнювачів для шаруватих пластиків використовують матеріали органічного (папір, картон, бавовняні тканини, деревний шпон, тканини з синтетичних волокон) і неорганічного (азбестовий папір, скляну тканину, тканину з кварцевих або кремнеземних волокон) походження. Залежно від виду наповнювача розрізняють наступні шаруваті пластики: гетинакс, текстоліт, склотекстоліт, деревношаруваті пластики. Зв'язуючим у шаруватих пластиків є фенолформальдегідні, епоксидні, кремнійорганічні і деякі інші смоли.

Властивості шаруватих пластиків залежать від співвідношення компонентів (наповнювача і зв'язуючого), режимів пресування і термообробки і інших технологічних чинників. Завдяки шаруватому розташуванню армуючого наповнювача шаруваті пластики мають анізотропію механічних, фізичних і діелектричних властивостей.

Механічні властивості шаруватих пластиків визначаються передусім видом наповнювача. Найбільшу механічну міцність мають шаруваті пластики на основі скляної тканини або скляних джгутів. Ці матеріали а

також шаруваті пластики на основі асболокнистих наповнювачів мають вищу теплостійкість в порівнянні з теплостійкістю пластиків на основі органічних наповнювачів.

Фізичні і діелектричні властивості шаруватих пластиків залежать головним чином від типу зв'язуючого.

Гетинакс – пластик на основі паперу – застосовується в якості електроізоляційного матеріалу, що здатен витримувати температури від -65 до $+105^{\circ}\text{C}$, а також як конструкційний і декоративний матеріал. Гетинакс застосовують в електричних машинах, трансформаторах (в якості високовольтної ізоляції), при виробництві телефонної арматури, в радіотехніці (для виготовлення друкарських схем). З гетинаксу виготовляють панелі, щитки, прокладки, кришки, шайби, малонавантажені вироби і т. д.

Текстоліт – пластик на основі бавовняної тканини. Дорожчий за гетинакс, але має вищі електричні і механічні властивості. Застосовується для виготовлення різних конструкційних деталей, електроізоляційного матеріалу, вкладишів підшипників прокатного устаткування, прокладок, герметизуючих фланцевих з'єднань. Текстолитові деталі можуть працювати не лише в повітряному середовищі, але і в маслі, гасі або бензині і т. д. Текстоліт виготовляють у вигляді листів, плит, стержнів і трубок. Температура експлуатації виробів з текстоліту від -60 до $+60^{\circ}\text{C}$.

Склотекстоліт – пластик на основі тканинних скловолокнистих матеріалів. Вони характеризуються високою тепло- і холодостійкістю, стійкістю до дії окислювачів і інших хімічно активних реагентів, високими механічними властивостями. Склотекстоліт застосовують для виготовлення великогабаритних виробів, радіотехнічних і електроізоляційних деталей, що здатні тривалий час витримувати температуру до 200°C і короткий час – до 250°C . Склопластик є конструкційним матеріалом, що застосовується для виготовлення силових елементів у різних галузях техніки (деталей літальних апаратів, кузовів і кабін машин, залізничних вагонів, корпусів човнів, суден і т. п.).

Деревно-стружкові пластики (ДСП) використовують при виготовленні меблів, для внутрішнього облицювання пасажирських потягів, суден, літаків, у будівництві – в якості облицювального матеріалу. ДСП зазвичай виготовляють у формі плит або тонких листів. Їх отримують гарячим пресуванням лущеної деревини, просоченої полімерним зв'язуючим. ДСП має хороші антифрикційні властивості. В деяких випадках вони замінюють високоолов'янисту бронзу, бабіт, текстоліт. Хімічна стійкість ДСП не дуже висока, але вища, ніж у звичайної деревини. Теплостійкість ДСП досягає 140°C . Недоліком ДСП є набрякання, зумовлене поглинанням води.

ВОЛОКНИСТІ КОМПОЗИТИ

Волокнисті композити – це реактопласти з волокнистими наповнювачами, що складаються з зв'язуючого (смоли) і волокнистого

наповнювача у вигляді необробленої бавовни (волокніти), азбесту (асбоволокніти), скловолокна (скловолокніти), вуглецевого волокна.

Волокніти застосовують для виготовлення деталей з підвищеною стійкістю до ударних навантажень, працюючих на згин і кручення (втулок, шківів, маховиків та ін.).

Волокніти використовуються для виготовлення шківів, маховиків, втулок, дисків, кожухів, деталі з підвищеними антифрикційними властивостями. **Асбоволокніти** мають хороші фрикційні властивості і теплостійкість, але за водостійкістю і діелектричним властивостям поступаються пластмасам з порошковим наповнювачем.

Скловолокніти негорючі, стійки до дії ультрафіолетових променів хімічно стійки, мають стабільні розміри. Деякі марки скловолокнітів застосовуються для виготовлення силових електротехнічних деталей в машинобудуванні, а також великогабаритних виробів простих форм (кузовів автомашин, човнів, корпусів приладів і т. п.). Скловолокніти мають високі фізико-механічні характеристики і застосовуються для виготовлення деталей високого класу точності і складної конфігурації. Можуть працювати при температурах від -60 до $+200^{\circ}\text{C}$, границя міцності при розтягу досягає 500 МПа.

В якості зв'язуючого у волокнітах і скловолокнітах застосовуються поліестерові і епоксидні смоли.

Композитні матеріали на основі вуглецевого волокна утворюють, використовуючи в якості зв'язуючого епоксидну, кремнійорганічну і інші смоли. Конструкційні вуглепласти мають унікальні властивості завдяки особливим властивостям вуглеволокна. **Вуглецеве волокно** – матеріал, що складається з тонких ниток діаметром від 5 до 15 мкм, утворених переважно атомами вуглецю. Вуглецеві волокна характеризуються великою міцністю (0,5-1 ГПа, а при орієнтаційній витяжці – 2,5-3,5 ГПа), низькою густиною (1,7-1,9 г/см³), низьким коефіцієнтом температурного розширення і хімічною інертністю. Вуглецеве волокно має високу теплостійкість, витримує температуру до 2000°C у відсутності кисню. Їх гранична температура експлуатації в повітряному середовищі складає $300-350^{\circ}\text{C}$. Питома міцність вуглецевого волокна поступається лише питомій міцності скловолокна.

Вуглецеве волокно застосовують для армування композиційних теплозахисних і хімічно стійких пластиків. Такі пластики здатні витримувати жорсткіші температурні умови, ніж звичайні пластики. Найбільш місткий ринок для вуглепластиків – це виробництво силових конструкцій в літаках "Боїнг" і "Аеробус" (до 30 тонн на одно виріб), в автомобілебудуванні для виготовлення деталей кузова.

Вуглепластик на основі епоксидної смоли використовуються з кевларовим волокном - матеріалом для створення бронежилетів. Кевлар - поліпарафенілен-терефталамідне волокно, що випускається фірмою DuPont, має надзвичайно високу міцність: $\sigma_b = 3620$ МПа.

Вуглецеве волокно застосовують для фільтрації агресивних

середовищ, очищення газів. Змінюючи умови термообробки можна отримати вуглецеве волокно з різними електрофізичними властивостями (питомий об'ємний електричний опір від 2×10^{-3} до 10^6 Ом/см), з якого виготовляють електроди, термopари, екрани, що поглинають електромагнітне випромінювання, вироби для електро- і радіотехніки. На основі вуглецевого волокна отримують жорсткі і гнучкі електронагрівачі, у тому числі для обігріву одягу і взуття.

Запитання для самоперевірки:

1. Що таке волокнисті матеріали?
2. Назвіть найбільш вживані текстильні матеріали і охарактеризуйте їх.
4. Що таке композиційні матеріали, де і чому вони застосовуються?
5. Назвіть основні види шаруватих пластиків і дайте їм характеристику.
6. Що таке волокнисті композити, де і чому вони використовуються?

ЛЕКЦІЯ 7. СКЛО І ВИРОБИ ЗІ СКЛА

Скло як технічний матеріал широко використовується в різних областях техніки і народного господарства. Це пояснюється сприятливим поєднанням фізико-хімічних і механічних властивостей, можливістю змінювати ці властивості в широких межах залежно від складу скла і способів термічної обробки, а також здатністю скла легко піддаватися різним способам гарячої і холодної обробки.

Скло є неорганічною аморфною речовиною, що утворюється з розплаву різних оксидів. Скло може складатися з оксидів трьох типів: склоутворюючих, модифікуючих і проміжних.

Склоутворюючими, тобто основними у складі скла, є оксиди кремнію, бору, фосфору, германію, телуру (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , TeO_2). До **модифікуючих** оксидів, введення яких знижує температуру плавлення скла і істотно змінює його властивості, відносять оксиди лужних (Na, K) і лужноземельних (Ca, Mg, Ba) металів. **Проміжними** є оксиди алюмінію, свинцю, титану, заліза; вони можуть заміщати частину склоутворюючих оксидів.

Склоутворюючий каркас скла є безперервними просторовими ґратами, у вузлах якої розташовані іони, атоми або групи атомів (рис. 7.1). Структура і властивості скла визначаються його хімічним складом, умовами варіння, охолодження і термічної обробки. Хімічний склад скла, а, отже, і його властивості, можна змінювати в широких межах.

За хімічним складом залежно від природи склоутворюючих оксидів розрізняють наступні види скла: силікатне; алюмосилікатне;

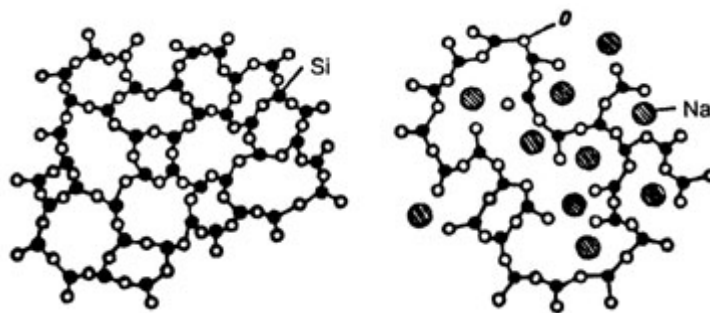


Рисунок 7.1 – Схема безперервної структурної сітки кварцевого і натрійсилікатного скла

боросилікатне; алюмоборосилікатне і інші. За вмістом модифікаторів скло може бути лужним і безлужним

За призначенням скло поділяють на: будівельне (віконне, склоблоки); технічне (оптичне, електротехнічне, хімічне та ін.); побутове (склотара, посуд).

Скло - термопластичний матеріал. При нагріванні воно поступово розм'якшується і переходить у рідкий стан. Плавлення відбувається в температурному інтервалі, який залежить від хімічного складу скла. Як і інші аморфні речовини, скло не має різко вираженої температури плавлення. Температура розм'якшення для різних типів скла знаходиться в межах від 400 до 1600°C. Нижче температури склування (T_c) скло стає крихким. Для звичайного силікатного скла $T_c = 425-600^\circ\text{C}$. Вироби з скла виготовляють при температурах, вищих за температуру склування.

Густина скла становить від 2,2 до 8,1 г/см³. Скло високої густини містить значні кількості оксидів свинцю і барію. **Важке скло** – скло з високим вмістом свинцю (кристалі, флінти).

Скло - жорсткий, твердий, але дуже крихкий матеріал. Міцність скла при стискаючому навантаженні порівняна з міцністю сталей, а міцність при розтягуванні – майже на порядок менше: при стискаючому навантаженні $\sigma_b = 400-2000$ МПа, при розтягуванні $\sigma_b = 30-90$ МПа і при згинанні $\sigma_b = 50-150$ МПа. Найвищу міцність має безлужне і кварцеве скло.

При ударі скло руйнується без помітної пластичної деформації і тому відноситься до практично ідеально крихких матеріалів (разом з алмазом і кварцем). Ударна в'язкість силікатного скла в 100 разів менша, ніж у сталі. Введення до складу скла бору підвищує його ударну міцність майже удвічі.

Теплопровідність скла незначна і для різних його типів складає від 0,711 до 13,39 Вт/(мК). Теплопровідність віконного скла 0,96 Вт/(мК).

Механічну міцність скла можна суттєво збільшити термічною обробкою (гартуванням) і хімічною обробкою. Гартування скла полягає в нагріванні до температур, близьких до точки розм'якшення, і швидкому рівномірному охолодженні поверхні в потоці повітря або в маслі. При цьому в поверхневих шарах виникають стискаючі напруження, які

збільшують міцність скла у 2...4 рази. Хімічна обробка полягає у протравленні поверхневого шару розчином плавикової кислоти, яка видаляє поверхневі дефекти. Ще більший ефект досягається при комбінованій хіміко-термічній обробці.

Перевагою скла є його прозорість у видимому діапазоні довжин хвиль світла. Звичайне листове скло пропускає до 90%, відбиває близько 8% і поглинає біля 1% видимого світла. Ультрафіолетові промені майже повністю поглинаються силікатним склом.

Скло має високу хімічну стійкість в агресивних середовищах (за винятком плавикової кислоти і лугів). Вода поступово руйнує скло внаслідок утворення лужних розчинів. **Гідролітична стійкість** (стійкість до дії води) оцінюється за кількістю складових частин скла, що переходять у розчин з одиниці поверхні скла при тривалому контакті з водою. Розчинність скла збільшується при зростанні температури і концентрації лужних оксидів у склі. Найвищу гідролітичну стійкість має кварцове скло.

Скло є термостійким матеріалом, який може працювати до температури склування. Недоліком скла є те, що при швидкому нагріванні або охолодженні скла (термоударі) виникають температурні напруження, які призводять до його розтріскування і руйнування. Тонкостінні скляні вироби більш стійкі до різкої зміни температур, ніж товстостінні.

ОСНОВНІ ВИДИ СКЛА ЗА ХІМІЧНИМ СКЛАДОМ

Силікатне скло є найбільш поширеним у побуті і будівництві. Базовий метод отримання силікатного скла полягає в плавленні суміші кварцевого піску (SiO_2), соди (Na_2CO_3) і вапна (CaO). В результаті виходить хімічний комплекс зі складом $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

Борсилікатне скло (пірекс) отримують включення оксиду бору замість лужних складових. Це надає склу тугоплавкості, стійкості до різких температурних перепадів і агресивних середовищ. Має малий коефіцієнт температурного розширення – до $0,33 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Це дозволяє склу не тріскатися при різких змінах температури. Цим зумовлено його застосування у випадках, коли потрібна термічна стійкість.

Застосовується як матеріал для виготовлення лабораторного посуду, посуду для відкритого вогню, а також для хімічної промисловості. З боросилікатного скла виготовляють дзеркала для телескопів-рефлекторів. Однак воно значно дорожче за звичайне силікатне скло.

Свинцеве скло (кришталі) – різновид скла, що містить значну кількість оксиду свинцю PbO чи окисел барію BaO . Воно досить м'яке і плавке, але важке. Відрізняється сильним блиском і високим коефіцієнтом світлопереломлення, розкладаючи світлові промені на усі барви веселки. Добавка оксиду свинцю збільшує показник переломлення скла і дисперсію світла (гра кольору). Добавка оксиду барію в основному збільшує тільки показник переломлення. Добавка оксиду свинцю також збільшує пластичні властивості скла і, відповідно, можливості його механічної обробки -

огранення, різьблення і тому подібне.

Виготовляють свинцеве скло сплавленням оксиду свинцю PbO з кремнеземом, а також з з'єднаннями натрію або калію (содою або поташем) і малими добавками інших оксидів. З кришталевого скла виготовляють високоякісний посуд і декоративні вироби.

Кварцове скло отримують плавленням кремнеземної сировини високої чистоти (зазвичай кварцит, гірський кришталь), його хімічна формула - SiO_2 . Залежно від способу отримання буває двох типів: оптично прозоре і непрозоре. Кварцове скло відрізняється високою жаростійкістю (до $1400^{\circ}C$), низьким температурним коефіцієнтом лінійного розширення ($0,5 \times 10^{-6} K^{-1}$), високою термічною і хімічною стійкістю, особливо до дії кислот (окрім плавикової) і води. Кварцове скло має високі діелектричні характеристики, прозоре у видимій, ультрафіолетовій і частково інфрачервоною областях. Застосовується для виготовлення тиглів, електровакуумних виробів, хімічно стійкої тари, труб, лабораторного посуду. Для захисту деталей від корозії при температурах до $500-600^{\circ}C$ використовують скломалі з кварцового скла.

Піноскло отримують введенням газотворних речовин (подрібнених вапняку, крейди, вугілля) до рідкої скляної маси при високій температурі. Піноскло має малу густину, низьку теплопровідність і характеризується високим звукопоглинанням. Це негорючий, термостійкий і хімічно стійкий матеріал.

Сітал – новий перспективний вид склоподібних матеріалів, що отримують шляхом майже повної кристалізації скла спеціального складу (назва "сітал" - скорочення слів "силікат" і "кристал"). Сітал займає проміжне положення між звичайним склом і керамікою (тому іноді сітал називають склокерамікою).

Сітал – щільний, непрозорий, газонепроникний, жорсткий і твердий матеріал. Його механічна міцність не поступається сталям. Він добре чинить опір абразивному зношуванню. Поєднання низького температурного коефіцієнта лінійного розширення і високої механічної міцності надає йому високої термостійкості. Сітал характеризується високою хімічною стійкістю до дії кислот і лугів і не схильний до корозії при нагріванні до високих температур. Сітал абсолютно не поглинає вологу.

З сіталу виготовляють підшипники ковзання, що працюють без мастила при температурі до $550^{\circ}C$, поршні і деталі вихлопу двигунів внутрішнього згоряння, хімічну апаратуру, філь'ери для витягування синтетичних волокон, робочі колеса і лопатки насосів, що перекачують агресивні рідини з абразивами. Сітал використовують як жаро- і зносостійкі емалі для захисту металевих деталей, які працюють при температурах до $800-900^{\circ}C$.

Триплекс є комбінованим склом, що складається з двох і більше загартованих шарів, склеєних прозорою полімерною плівкою. Має високу статичну і динамічну міцність. Використовується для виготовлення

корпусів приладів, працюючих при підвищеному тиску і ударному навантаженні.

ВИДИ СКЛА ЗА ПРИЗНАЧЕННЯМ

Хіміко-лабораторне скло - скло, що має високу хімічну і термічну стійкість і використовується для виготовлення хімічного посуду, ємностей, труб і т.п. Головним чином для таких цілей використовують борсилікатне скло.

Оптичне скло призначене для виготовлення світлопроникних елементів оптичних приладів, наприклад лінз, призм та ін. До оптичного скла пред'являють особливі технічні вимоги, перше з яких – однорідність, що оцінюється на основі експертного аналізу прозорості у заданому діапазоні спектру. Оптичне скло ділять на два типи – крон і флінт, в залежності від показника переломлення світла (у кронів – менше, у флінтів – більше) і коефіцієнта дисперсії.

Основою сучасних оптичних стекол типу флінтів є потрійна система з оксидів кремнію, свинцю і калію. Деякі марки флінтів містять двоокис титану. До складу скла типу крон входить окрім оксиду кремнію натрій (чи калій) і кальцій.

Електротехнічне скло. Скло – хороший діелектрик. Об'ємний питомий електричний опір при нормальних умовах може бути в межах $\rho_v = 10^6 \dots 10^{15} \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

Розрізняють шість типів електротехнічного скла:

1. Конденсаторне – використовується як діелектрик конденсаторів, застосовуваних у високовольтних фільтрах, в імпульсних генераторах, у коливальних контурах височастотних пристроїв.
2. Монтажне – служить для виготовлення кріпильних деталей, ізоляторів (телеграфних, антенних, опорних, прохідних і ін.).
3. Лампове – застосовуються для виготовлення балонів освітлювальних і вакуумних ламп, кінескопів.
4. Склоемалі – легкоплавкі непрозорі емалі, що призначаються для покриття поверхонь різних виробів.
5. Скло з наповнювачем – пластмаса гарячого пресування зі скла і слюдяного порошку (мікалексу).

Кольорове скло отримують для виготовлення світлофільтрів, для зменшення світлопроникності скла, для надання склу товарних властивостей.

Скло можна забарвити додаванням тих або інших оксидів металів, які в процесі варіння змінюють його структуру. З'єднання заліза забарвлюють скло в кольори від блакитнуватого-зелених і жовтих до червоно-бурих, окисел марганцю - від жовтих і коричневих до фіолетових, окисел хрому - в трав'янисто-зелений, окисел урану - в жовтуватого-зелений (уранове скло), окисел кобальту - в синій (кобальтове скло), окисел нікелю - від фіолетового до сіро-коричневого, окисел сурьми або сульфід натрію - в жовтий, колоїдне

срібло - в золотисто-жовтий, окисел міді - в червоний (так званий мідний рубін на відміну від золотого рубіна, що отримується додаванням колоїдного золота). Кістяне скло отримують додаванням до скломаси перепаленої кістки, а молочне - додаванням суміші польового і плавикового шпату.

Смарт-скло – клас скляних матеріалів, що є композитом з шарів скла і різних хімічних матеріалів, використовуваний в архітектурі і виробництві для виготовлення світлопрозорих конструкцій (вікон, перегородок, дверей і т. п.), що змінює свої оптичні властивості (матовість, коефіцієнт пропускання світла, коефіцієнт поглинання тепла і т. д.) при зміні зовнішніх умов, наприклад, освітленості, температури або при подачі електричної напруги.

Скловолокно і склотканина. Із скла отримують тонкі і гнучкі нитки – скловолокна – різного призначення. У сучасній техніці скловолокно із спеціальних марок скла використовується у волоконній оптиці для виготовлення композиційних (фіберглас), електроізолюючих (наприклад, склотканина, склотекстоліт) і теплоізолюючих (скловата) матеріалів.

Запитання для самоперевірки:

1. Що таке скло, з яких компонентів воно складається?
2. Які основні переваги і недоліки скла?
3. Назвіть основні види скла за хімічним складом.
4. Назвіть основні види скла за призначенням складом.

ЛЕКЦІЯ 8. КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ

Кераміка (від грецького κέραμος – глина) – це неорганічний матеріал, одержуваний спіканням глини з мінеральними добавками. У результаті спікання в керамічній масі відбувається утворення міцних зв'язків між складовими суміші, що надає кераміці значної міцності і термостійкості.

Кераміка є третьою з найбільш використовуваних промисловістю матеріалом після металів і полімерів. Вона успішно конкурує з металами при використанні в умовах високих температур. Великі перспективи відкриває використання транспортних двигунів з деталями з кераміки, керамічних матеріалів для обробки різанням і оптичної кераміки для передачі інформації. Це дозволяє знизити витрату дорогих і дефіцитних металів: титану і танталу в конденсаторах, вольфраму і кобальту в різальних інструментах, кобальту, хрому і нікелю в теплових двигунах.

Металокераміка – матеріал, що є однорідною композицією металів

або сплавів з неметалами (кераміками). Інші назви: кермети, кераміко-металічні матеріали, спечені антифрикційні матеріали.

Металокераміка має конструкційні і експлуатаційні властивості металів і неметалів. Вона відрізняється великою статичною міцністю (але відносно низькою ударною в'язкістю), високими зносо- і теплостійкістю, антикорозійними властивостями. Металокераміка застосовується в якості антифрикційних або захисних покриттів деталей і самостійних конструкційних матеріалів в авіабудуванні, автомобілебудуванні, транспортному і хімічному машинобудуванні, електроприладобудуванні, турбобудуванні і інших галузях промисловості.

Металокераміка складається з металевої і керамічної фази. **Металева фаза** металокерамічних матеріалів може містити такі метали, як Cr, Ni, Al, Fe, C, Ti, Zr і їх сплави. **Керамічна фаза** може складатися з оксидів металів (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO, SiO_2 , ZrO_2), карбідів (SiC, Cr_3C_2 , TiC), боридів (Cr_2B_2 , TiB_2 , ZrB_2), силіцидів (MoSi), нітридів (TiN) і вуглецю (алмаз, графіт). Вміст керамічної складової в металокераміці залежно від її типу змінюється в межах від 15 до 85% за об'ємом.

Поняття металокераміка зв'язують з порошковою металургією. Металокераміку отримують пресуванням порошків металів і кераміків з подальшим їх спіканням. При виробництві високоякісної кераміки з високою однорідністю структури використовують порошки з розміром часток до 1 мкм. Подрібнення робиться механічним шляхом. Для надтонкого помолу (частки менше 1 мкм) найбільш перспективними є вібраційні млини, або аттритори.

Утворення керамічних матеріалів складається з процесів формування і спікання. Розрізняють наступні способи формування порошків:

- пресування під тиском (ущільнення порошку за рахунок зменшення пористості);
- пластичне формування (екструзійне витискання формувальних мас з пластифікаторами через мундштук);
- шлікерне литво (для формування тонкостінних виробів будь-якої форми використовують рідкі суспензії порошків).

Спікання – це процес утворення монолітної структури з формованого порошку під дією високої температури. Процес спікання супроводжується зменшенням пористості і усадкою. Для спікання застосовують печі або преси гарячого пресування із зусиллям пресування до 1500 кН. Температура спікання досягає 2200°C .

Металокерамічні покриття роблять методом газотермічного напилення часток порошку для захисту поверхонь деталей від зносу і корозії. Цей же метод формування металокерамічного покриття використовується для ремонту при відновленні зношених деталей.

Тонкоплівкову металокераміку отримують методом термічного випарювання металу або сплаву у вакуумі і конденсації пари на поверхні пластинки (підкладки). Прикладом може служити мікрокомпозиція Cr-SiO, використовувана при виготовленні тонкоплівкових резисторів.

Розрізняють наступні види керамічних матеріалів за застосуванням:

- 1) електротехнічна кераміка (мікросхеми, транзистори, сонячні батареї, конденсатори, термістори, нагрівальні елементи);
- 2) оптична кераміка (світловоди, лазери, елементи оптичної пам'яті, екрани дисплеїв);
- 3) хімічна кераміка (каталізатори, сорбенти, датчики вологості, елементи хімічних реакторів);
- 4) біокераміка (протези суглобів і зубів);
- 5) термічна кераміка (футеровка печей і реакторів, тепловий захист, теплообмінники);
- 6) конструкційна кераміка (несучі конструкції, ріжучий і пресувальний інструмент, антифрикційні елементи);
- 7) ядерна кераміка (футеровка реакторів, екрануючі матеріали, поглиначі випромінювання);

До основних сфер застосування керамічних матеріалів відносяться електротехнічна кераміка, різальний інструмент, деталі двигунів внутрішнього згорання і газотурбінних двигунів та ін.

ЕЛЕКТРОТЕХНІЧНА КЕРАМІКА

Фарфор є одним з основних матеріалів ізоляторного виробництва. Для виготовлення фарфору застосовують спеціальні сорти глини (каолін) і мінерали кварц і польовий шпат. Основні властивості обпаленого фарфору: щільність 2,3-2,5 г/см³; температурний коефіцієнт лінійного розширення менше, ніж у сталі. Фарфор менш крихкий, ніж скло, хімічно стійкий (тому його застосовують для виготовлення хімічного посуду). Об'ємний електричний опір $\rho_v = 10^{12} \dots 10^{13}$ Ом·м. При підвищених температурах електроізоляційні властивості фарфору погіршуються.

Радіофарфор і його модифікація **ультрафарфор** – це фарфор з різними добавками, зокрема, окису барію (BaO). Радіофарфор має підвищені в порівнянні із звичайним фарфором діелектричні характеристики, а ультрафарфор – механічну міцність.

Конденсаторна кераміка – матеріал з високим значенням діелектричної проникності, що дозволяє його використовувати як діелектрик для компактних конденсаторів. Деякі з видів конденсаторної кераміки мають в якості основної складової частини рутил (двоокис титану, титанові білила).

Сегнетокераміка має високу діелектричну проникність, що сильно змінюється з температурою, а також нелінійну залежність поляризації від величини прикладеної напруги, що дає можливість її використовувати в різних електротехнічних і радіотехнічних пристроях. Найпоширеніший представник сегнетоелектриків – титанат барію (тибар, BaO·TiO₂). З сегнетоелектриків виготовляють **вариконди** – особливий тип конденсаторів, ємність яких нелінійно залежить від прикладеної напруги.

П'єзокераміка (від грецького "п'єзо" - давити) є штучним матеріалом, що має п'єзоелектричні і сегнетоелектричні властивості.

Особливістю п'єзокерамічних матеріалів є п'єзоелектричний ефект, який полягає в утворенні електричного заряду на їх поверхні при механічному деформуванні.

Структура п'єзокераміки полікристалічна. П'єзокераміка не належить до класичних видів кераміки, оскільки до її складу не входить глиниста речовина. П'єзокерамічні матеріали синтезуються з оксидів металів. Проте застосування характерного для керамічної технології прийому термічної обробки при високій температурі виправдовує віднесення п'єзокерамічних матеріалів до сімейства кераміки. Більшість п'єзокерамічних матеріалів складаються з хімічних сполук з кристалічною структурою типу BaTiO_3 , PbTiO_3 , LiNbO_3 і різних твердих розчинів на їх основі (наприклад, системи $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$; $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-CoCO}_3$; $\text{NaNbO}_3\text{-KNbO}_3$). Особливо широко використовуються як п'єзоелектрики системи цирконату-титанату свинцю PbTiO_3 - PbZrO_3 .

Магнітна кераміка призначена для виготовлення постійних магнітів (магніти з порошків) і феримагнетиків широкого спектру застосувань.

Магніти з порошків виготовляються методами порошкової металургії. Розрізняють металокерамічні магніти і магніти з зерен порошку, скріплених зв'язуючою речовиною (металопластичні магніти). Виготовлення перших зводиться до пресування порошку, що складається з подрібнених тонкодисперсних магнітотвердих сплавів, і до подальшого його спікання при високих температурах за аналогією з процесами відпалу кераміки.

Феримагнетики (ферити) – це складні оксидні матеріали, що мають доменну структуру. Ферити тверді і крихкі матеріали, тому їх не можна різати, можна лише шліфувати і полірувати. Ферити є магнітною керамікою з незначною електронною провідністю, внаслідок чого вони можуть бути віднесені до **електронних напівпровідників**. Велика величина питомого опору, що перевищує ρ заліза в $10^6\text{-}10^{11}$ разів, а отже, і відносно невеликі втрати енергії в діапазоні підвищених і високих частот і досить високі магнітні властивості забезпечують феритам широке застосування у високочастотних пристроях.

Ферити є системою з окислів заліза й окислів двовалентних, рідше одновалентних металів, що відповідають загальній формулі $\text{MeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, де Me - символ двовалентного металу. Більшість з'єднань зазначеного типу, як і природний магнітний залізняк (магнетит) $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, мають магнітні властивості. **Технічні ферити** є твердими розчинами декількох найпростіших з'єднань, у тому числі і неферомагнітних. В даний час використовуються групи змішаних феритів: марганець-цинковий, нікель-цинкові і літій цинковий. Технологічний процес виробництва феритових виробів зводиться до того, що попередньо одержують феритний порошок, що складається з подрібнених і попередньо відпалених окислів відповідних металів. У порошок додають пластифікатор - розчин полівінілового спирту, і з отриманої маси пресують під великим тиском вироби необхідної форми. Виріб відпалюють при температурі 1100-

1400°C. При цьому відбувається спікання порошку і утворення твердих розчинів феритів. Відпалювання проводять в окисному середовищі (звичайно – в повітрі). Недолік технології полягає в тому, що усадка феритів при відпалюванні може досягати 20%.

Ферити використовуються для виготовлення запам'ятовуючих пристроїв обчислювальної техніки, як високочастотні перетворювачі електромагнітної енергії в інші види енергії (наприклад, механічну), як датчик тиску, як сердечники котушок індуктивності, магнітопроводів.

Високотемпературна надпровідна кераміка вперше була створена на основі лантану, барію і оксиду міді ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$). Вона мала відносно високу в порівнянні з відомими надпровідниковими матеріалами температуру надпровідного переходу $T_{\text{нп}}=35\text{K}$. Більш високі показники має надпровідна кераміка на основі іттрій-барій-оксиду міді $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, у якої $T_{\text{нп}}=93\text{K}$. В наш час створено велике число надпровідних керамік, які містять у своєму складі рідкоземельні елементи Y, Ba, La, Nd, Sm, Eu, Cd, Ho, Er, Tm, Lu. Температура надпровідного переходу цих керамік знаходиться в інтервалі температур від 86 до 135K. Температура 135K, що є набагато вищою за температуру зрідженого азоту (77K), досягнута для ртутної кераміки $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$.

Відкриття цих матеріалів роблять надпровідність перспективною для практичного застосування, наприклад, при виготовленні надпотужних ліній електропередач, генераторів і електромагнітів.

РІЖУЧИЙ КЕРАМІЧНИЙ ІНСТРУМЕНТ

Ріжуча кераміка характеризується високою твердістю, у тому числі при нагріві зносостійкістю, хімічною інертністю до більшості металів в процесі різання. По комплексу цих властивостей кераміка істотно перевершує традиційні різальні матеріали – швидкорізальні сталі і тверді сплави. Високі властивості ріжучої кераміки дозволили істотно підвищити швидкості механічної обробки сталі і чавуну.

Для виготовлення ріжучого інструменту застосовується кераміка на основі оксиду алюмінію з добавками діоксиду цирконію, карбідів і нітриду титану, а також на основі безкисневих з'єднань – нітриду бору з кубічними ґратами (BN – кубічний нітрид бору) і нітриду кремнію Si_3N_4 . Ріжучі елементи на основі кубічного нітриду бору залежно від технології отримання випускаються під назвами ельбор, боразон, композит 09 та ін., мають твердість, близьку до твердості алмазного інструменту і зберігають стійкість до нагріву на повітрі до 1300...1400°C. На відміну від алмазного інструменту кубічний нітрид бору хімічно інертний по відношенню до сплавів на основі заліза. Його можна використовувати для чорнового і чистового точіння загартованих сталей і чавунів практично будь-якої твердості. Ріжучі керамічні пластини використовуються для оснащення фрез, токарних різців, розточувальних голівок, спеціального інструменту.

КЕРАМІЧНІ ДВИГУНИ

Для підвищення коефіцієнту корисної дії (ККД) двигунів внутрішнього згорання необхідно підвищувати робочу температуру. Проте максимально допустимі температури визначаються теплостійкістю матеріалу. Конструкційна кераміка допускає застосування більш високих температур в порівнянні з металом і тому є перспективним матеріалом для виготовлення деталей двигунів внутрішнього згорання і газотурбінних двигунів. Окрім вищої теплостійкості перевагою кераміки є низька густина і теплопровідність, підвищена термо- і зносостійкість. Крім того при її використанні не потрібна система охолодження двигунів.

В технології виготовлення керамічних двигунів залишається ряд невирішених проблем. До них, передусім, відносяться проблеми забезпечення надійності, стійкості до термічних ударів, розробки методів з'єднання керамічних деталей з металевими і пластмасовими.

КЕРАМІКА СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

До кераміки спеціального призначення відносять надпровідну кераміку, кераміку для виготовлення контейнерів для тривалого зберігання радіоактивних відходів, броньового захисту військової техніки і теплового захисту головних частин ракет і космічних кораблів.

Одним із стримуючих чинників розвитку ядерної енергетики є складність утилізації радіоактивних відходів. Для виготовлення контейнерів для зберігання радіоактивних відходів застосовують кераміку на основі оксиду бору B_2O_3 і карбіду бору B_4C в суміші з оксидом свинцю PbO або з'єднаннями типу $2PbO-PbSO_4$. Після спікання такі суміші утворюють щільну кераміку з малою пористістю. Вона характеризується сильною поглинаючою здатністю до радіаційного опромінення.

При польоті в щільних шарах атмосфери головні частини ракет, космічних кораблів, кораблів багаторазового використання, що нагріваються до високої температури, потребують надійного теплозахисту. Матеріали для теплового захисту повинні мати високу теплостійкість і міцність у поєднанні з мінімальними значеннями коефіцієнта термічного розширення, теплопровідності і щільності.

Дослідницький центр НАСА розробив теплозахисні волокнисті керамічні плити, призначені для космічних кораблів багаторазового використання. Середній діаметр волокон в них 3 - 11 мкм. Вони витримують до 500 десятихвилинних нагрівів в плазмі електродуги при температурі $1670^{\circ}C$.

ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Керамічні матеріали мають високу твердість, хімічну і термічну стійкість, але низьку здатність до пластичної деформації, схильність до крихкого руйнування і низьку тріщиностійкість (здатність протистояти розповсюдженню тріщини). При температурах вищих $1000^{\circ}C$ кераміка міцніша за будь-які металеві сплави, а її опір повзучості і жароміцність

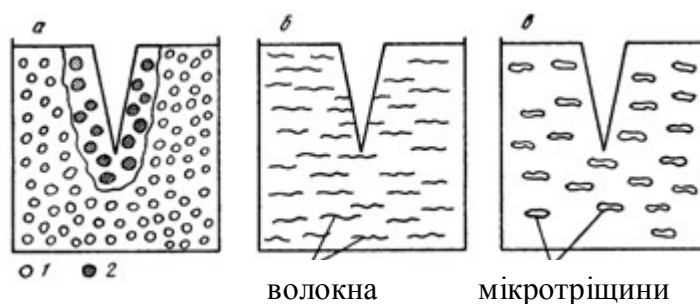


Рисунок 8.1 – Схема зміцнення конструкційної кераміки включеннями ZrO_2 (а), волокнами (б) і мікротріщинами (в):
1 – тетрагональний ZrO_2 ; 2 – моноклінний ZrO_2

набагато вищі.

Більшість керамічних матеріалів майже не піддаються механічній обробці. Тому основною умовою керамічної технології є отримання при спіканні практично готових виробів. Для керамічних матеріалів інколи застосовують абразивну обробку алмазними кругами, електрохімічну, ультразвукову і лазерну обробку.

Підвищити ударну в'язкість керамічних матеріалів можна двома способами. Перший пов'язаний з вдосконаленням способів подрібнення і очищення порошків, їх ущільнення і спікання. Другий полягає в гальмуванні росту тріщин під навантаженням. Існує декілька способів вирішення цієї проблеми. Один з них заснований на тому, що в деяких керамічних матеріалах, наприклад, в діоксиді цирконію ZrO_2 , під тиском відбувається перебудова кристалічної структури. Початкова структура тетрагональна ZrO_2 переходить в моноклінну, таку, що має на 3-5% більший об'єм. Розширюючись, зерна ZrO_2 стискають тріщину, і вона втрачає здатність до поширення (рис. 8.1, а). При цьому опір крихкому руйнуванню зростає у декілька разів.

Другий спосіб (рис. 8.1, б) полягає в створенні композиційного матеріалу шляхом введення в кераміку волокон з міцнішого керамічного матеріалу, наприклад карбіду кремнію SiC . Тріщина, що розвивається, на своєму шляху зустрічає волокно і далі не поширюється.

Третій спосіб полягає в тому, що за допомогою спеціальних технологій весь керамічний матеріал пронизують мікротріщинами (рис. 8.1, в). При зустрічі основної тріщини з мікротріщиною і вона далі не поширюється.

Запитання для самоперевірки:

1. Що таке кераміка і з чого вона складається?
2. Що таке металокераміка?
4. Як виготовляють керамічні і металокерамічні вироби?
5. Які види керамічних матеріалів за застосуванням ви знаєте?
6. Чому кераміку застосовують для виготовлення діелектриків?
7. Чому металокераміку застосовують у металообробці?

ЛІТЕРАТУРА

1. Материаловедение / Под ред. Б.Н. Арзамасова.- М.: Машиностроение, 1986.
2. Энциклопедия полимеров. Под ред. В. А. Каргина. М.: Сов. Энци., 1972. - 1224 с.
2. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М. Электротехнические материалы. - Л.: Энергоатомиздат, 1985, 304 с.
3. Сологуб М.А. Конструкційні метали і сплави: Корот. довід. – К.: НУХТ, 2010.- 51 с.
4. Энциклопедия неорганических материалов. В 2-х т. Т. 1. – К.: Гл. ред. Украинской советской энциклопедии, 1977.- 840 с.
5. Энциклопедия неорганических материалов. В 2-х т. Т. 2. – К.: Гл. ред. Украинской советской энциклопедии, 1977.- 816 с.
6. Интернет ресурс Wikipedia: http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page.

ЗМІСТ

Лекція 1. Предмет курсу і основні поняття	3
Лекція 2. Вуглецеві і леговані сталі	7
Лекція 3. Корозія. Методи захисту від корозії	11
Лекція 4. Полімерні матеріали	20
Лекція 5. Пластмаси і еластоміри	28
Лекція 6. Волокнисті матеріали. Композити	36
Лекція 7. Скло і вироби зі скла	41
Лекція 8. Керамічні матеріали	46
Література	53