

Министерство образования и науки Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет
Кафедра материаловедения и физико-химии материалов

620.22(07)
Ш138

Н.А. Шабурова

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Часть II

НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

2-е издание, исправленное

Челябинск
Издательский центр ЮУрГУ
2017

УДК 620.22(075.8)
Ш138

*Одобрено
учебно-методической комиссией
факультета «Материаловедение и металлургические технологии»*

Рецензенты:
д.т.н. Потехин Б.А., к.т.н. Соловьев Н.М.

Шабурова, Н.А.

Ш138 **Материаловедение. Часть II: Неметаллические материалы: учебное пособие / Н.А. Шабурова. – 2-е изд., испр. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2017. – 80 с.**

Учебное пособие по курсу «Материаловедение» предназначено для студентов машиностроительных и металлургических специальностей.

В пособии собраны материалы, описывающие основные характеристики неметаллических материалов с точки зрения возможности их использования в качестве конструкционных. Приведены контрольные вопросы по разделу «Неметаллические материалы» и варианты тестовых заданий.

УДК 620.22(075.8)

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ПОЛИМЕРЫ	5
1.1. Классификация полимеров	5
1.2. Особенности свойств полимеров	10
1.3. Вопросы по теме «Полимеры»	19
2. ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ	19
2.1. Общая характеристика пластических масс	19
2.2. Термопластичные пластмассы (термопласты)	21
2.3. Терморезистивные пластмассы (терморезистопласты)	24
2.4. Газонаполненные пластмассы	26
2.5. Вопросы по теме «Пластические массы»	26
3. РЕЗИНЫ	27
3.1. Состав и классификация резин	27
3.2. Получение изделий из резины	29
3.3. Классификация резиновых материалов по назначению и области применения	30
3.4. Факторы, влияющие на свойства резин в процессе эксплуатации	31
3.5. Вопросы по теме «Резины»	34
4. СТЕКЛА	34
4.1. Основные свойства стекла	36
4.2. Классификация стекол по назначению	37
4.3. Ситаллы	42
4.4. Вопросы по теме «Стекла»	45
5. КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	45
5.1. Общие сведения, классификация керамических материалов	45
5.2. Вопросы по теме «Керамические материалы»	54
6. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	54
6.1. Общие сведения о композиционных материалах	54
6.2. Матрица композиционных материалов	55
6.2.1. Металлическая матрица	56
6.2.2. Полимерная матрица	58
6.3. Наполнитель композиционных материалов	62
6.3.1. Зернистый наполнитель композиционных материалов	62
6.3.2. Волокнистый наполнитель композиционных материалов	67
6.4. Вопросы по теме «Композиционные материалы»	74
7. ВАРИАНТЫ ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ	75
8. РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ТЕМЫ РЕФЕРАТОВ	79
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	80

ВВЕДЕНИЕ

Неметаллические материалы – это органические, и неорганические полимерные материалы: различные виды пластических масс, композиционные материалы на неметаллической основе, каучуки и резины, клеи, герметики, лакокрасочные покрытия, а также графит, стекло, керамика. В качестве конструкционных материалов они служат важным дополнением к металлам, в некоторых случаях с успехом заменяют их, а иногда сами являются незаменимыми. Достоинством неметаллических материалов являются такие их свойства, как достаточная прочность, жесткость и эластичность при малой плотности, светопрозрачность, химическая стойкость, диэлектрические свойства, делают эти материалы часто незаменимыми. Также следует отметить их технологичность и эффективность при использовании. Трудоемкость при изготовлении изделий из неметаллических материалов в 5–6 раз ниже, они в 4–5 раз дешевле по сравнению с металлическими. В связи с этим непрерывно возрастает использование неметаллических материалов в машиностроении автомобилестроении, авиационной, пищевой, холодильной и криогенной технике и др.

Двигатели внутреннего сгорания из керамики обходятся без водяного охлаждения, что невозможно при изготовлении их из металла; обтекатели ракет делают только из неметаллических материалов (графит, керамика). Трудно представить домашнюю утварь, аудио- и видеотехнику, компьютеры, спортивное снаряжение, автомобили и другую технику без неметаллических материалов – пластмассы, ламината, керамики, резины, стекла и др.

Основой неметаллических материалов являются полимеры, главным образом синтетические. Создателем структурной теории химического строения органических соединений является А.М. Бутлеров (1826–1886 гг.). Промышленное производство первых пластмасс (фенопластов) – результат работ, проведенных Г.С. Петровым (1907–1914 гг.). С.В. Лебедевым впервые в мире осуществлен промышленный синтез каучука (1932 г.). Н.Н. Семеновым разработана теория цепных реакций и распространена на механизм цепной полимеризации. Успешное развитие химии и физики полимеров связано с именами видных ученых: П.П. Кобеко, В.А. Каргина, А.П. Александрова, С.С. Медведева, С.Н. Ушакова, В.В. Коршака и др. Развитие термостойких полимеров связано с именем К. А. Андрианова.

В области создания полимерных материалов большой вклад внесен зарубежными учеными: К. Циглером (ФРГ), Д. Наттом (Италия) и др.

Изложенные в пособии материалы представляют собой литературный обзор информации, имеющейся в печатных и электронных изданиях.

Автором главы 6 «Композиционные материалы» является проф., д.т.н. Волков Г.М. (материал воспроизведен по изданию: Волков Г.М., Зуев В.М. Материаловедение: учебник для студентов высших учебных заведений – М.: Издательский центр "Академия", 2008. - 400 с.).

1. ПОЛИМЕРЫ

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

Макромолекулы представляют собой длинные цепи из мономеров, что определяет их большую гибкость. Отдельные атомы в мономерах соединены между собой довольно прочными ковалентными химическими связями. Между макромолекулами полимеров действуют значительно более слабые физические связи. Молекулярная масса их составляет от 5000 до 1000000 а.е.м. При таких больших размерах макромолекул свойства веществ определяются не только химическим составом этих молекул, но и их взаимным расположением и строением.

1.1. Классификация полимеров

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

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

По способу получения полимеры делят на полимеризационные и поликонденсационные.

Полимеризация – процесс химического соединения большого числа молекул мономера в одну большую молекулу полимера без изменения элементарного состава мономера. В процессе полимеризации не происходит выделения побочных продуктов реакции. По элементному составу полимер и мономер идентичны.

Поликонденсация – процесс образования полимера из молекул разных мономеров в результате химических реакций с выделением побочных продуктов реакции. Элементный состав полимера отличается от состава участвовавших в реакции поликонденсации мономеров.

Схематически формулу полимера записывают в виде $[M]_n$ где М – химическое строение мономера; n – показатель, характеризующий степень полимеризации» [8].

По составу все полимеры подразделяют на *органические, элементоорганические, неорганические.*

Органические полимеры составляют наиболее обширную группу соединений. Если основная молекулярная цепь таких соединений образована только углеродными атомами, то они называются карбоцепными полимерами. В гетероцепных полимерах атомы других элементов, присутствующие в основной цепи, кроме углерода, существенно изменяют свойства полимера. Так, в макромолекулах атомы кислорода способствуют повышению гибкости цепи, атомы фосфора и хлора повышают огнестойкость, атомы серы придают газонепроницаемость, атомы фтора, сообщают полимеру высокую химическую стойкость и т. д. Органическими полимерами являются смолы и каучуки.

Элементоорганические соединения в природе не встречаются. Этот класс материалов полностью создан искусственно. Они содержат в составе основной цепи неорганические атомы (Si, Ti, Al), сочетающиеся с органическими радикалами (CH₃, C₆H₅, CH₂). Эти радикалы придают материалу, прочность и эластичность, а неорганические атомы сообщают повышенную теплостойкость. Представителями их являются кремнийорганические соединения.

К *неорганическим* полимерам относятся силикатные стекла, керамика, слюда, асбест. В составе этих соединений углеродного скелета нет. Основу неорганических материалов составляют оксиды кремния, алюминия, магния, бора, фосфора, кальция и др. «Органические радикалы в составе неорганических полимеров отсутствуют. К неорганическим относятся и полимеры, основное молекулярное звено которых, как и в случае органических полимеров, состоит из атомов углерода, как, например, графит и алмаз, причем графит содержит и незначительное количество атомов водорода. Однако в отличие от органических полимеров, образующих основное молекулярное звено преимущественно в виде линейных цепей, графит и алмаз образуют пространственные структуры. Это придает им свойства, резко отличающиеся от свойств органических полимеров. Графит является единственным веществом, остающимся в твердом состоянии при температуре свыше 4000 °С, а алмаз является самым твердым веществом» [8].

По форме макромолекул полимеры делят на линейные (цеповидные), разветвленные, плоские, ленточные (лестничные), пространственные или сетчатые. *Линейные* макромолекулы полимера представляют собой длинные зигзагообразные или закрученные в спираль цепочки (рис. 1, а).

Гибкие макромолекулы с высокой прочностью вдоль цепи и слабыми межмолекулярными связями обеспечивают эластичность материала, способность его размягчаться при нагреве, а при охлаждении вновь затвердевать (полиэтилен, полиамиды и др.).

Разветвленные макромолекулы (рис. 1, б), являясь также линейными, отличаются наличием боковых ответвлений, что препятствует их плотной упаковке (полиизобутилен).

Макромолекула *лестничного* полимера (рис. 1, в) состоит из двух цепей, соединенных химическими связями. Лестничные полимеры имеют более жесткую основную цепь и обладают повышенной теплостойкостью, большей жесткостью, они нерастворимы в стандартных органических растворителях (кремнийорганические полимеры).

Пространственные полимеры образуются при соединении («сшивке») макромолекул между собой в поперечном направлении прочными химическими связями непосредственно или через химические элементы или радикалы. В результате образуется сетчатая структура с различной плотностью сетки. *Редкосетчатые* (сетчатые) полимеры (см. рис. 1, д) теряют способность растворяться и плавиться, они обладают упругостью (мягкие резины). *Густосетчатые* (пространственные) полимеры (см. рис. 1, г) отличаются твердостью, повышенной теплостойкостью, нерастворимостью. Пространственные полимеры лежат в основе конструкционных неметаллических материалов. К сетчатым полимерам относятся также пластинчатые (*паркетные*) полимеры (рис. 1, е).

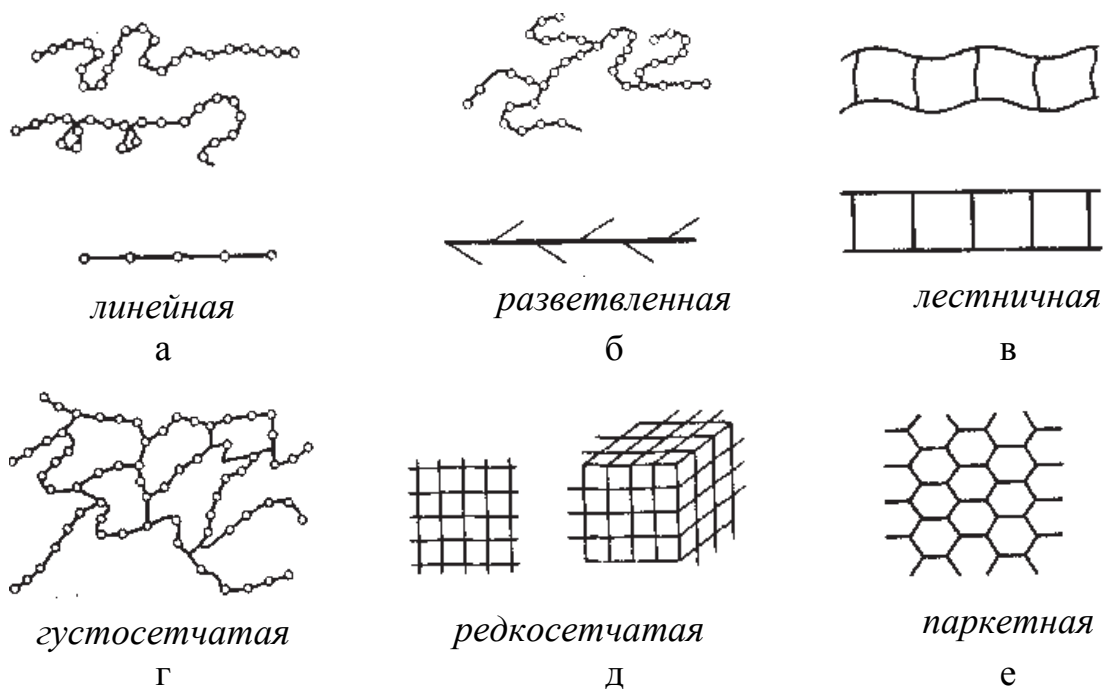


Рис. 1. Формы макромолекул полимеров

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

В структуре реальных полимеров практически всегда содержатся как аморфная, так и кристаллическая части. По преобладанию той или иной структуры полимеры делят на аморфные и кристаллические.

Характерными элементами структуры полимеров являются *глобула* (рис. 2, а) для аморфных структур и *пачка* (рис. 2, б) для кристаллических. Глобула представляет собой свернутые в клубок цепи макромолекул полимера или их агрегатов. Пачка состоит из параллельно расположенных цепей, причем суммарная длина пачки, как правило, превышает длину отдельных цепей макромолекул полимера.

Выделяющаяся в процессе полимеризации кристаллизующегося полимера пачка макромолекул характеризуется анизотрией, поэтому энергетически выгодным является ее расположение параллельно поверхности кристаллизации. Взаимосогласованная ориентация макромолекул относительно поверхности кристаллизующихся полимеров определяет все многообразие надмолекулярных структур кристаллизующихся полимеров. Термодинамически наиболее устойчивой формой надмолекулярного образования является *сферолит* (рис. 2, в), сформированный тангенциально расположенными пачками макромолекул. Сферолитные структуры типичны для большинства кристаллизующихся полимеров.

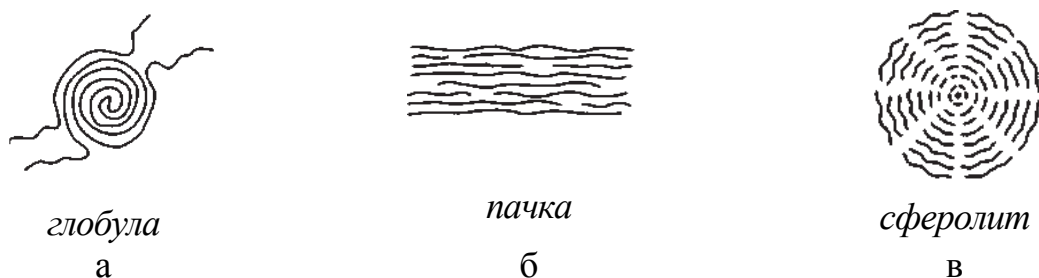


Рис. 2. Элементы надмолекулярной структуры полимеров

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

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

Ориентационное упрочнение полимеров наиболее широко применяется при получении искусственных волокон и пленок» [8].

По отношению к электрическому полю (*по полярности*) полимеры подразделяются на *полярные* и *неполярные*. Полярность определяется наличием в составе полимера диполей – разобщенных центров положительных и отрицательных зарядов.

В *полярных* полимерах (рис. 3, а) имеются полярные связи (группировки – Cl, –F, –ОН) и несимметрия в их структуре: Центр тяжести электронов сдвинут в сторону более электроотрицательного атома. Центр тяжести разноименных зарядов не совпадают.

Полярные полимеры имеют повышенную прочность, жесткость, но низкую морозостойкость (хрупкость уже при –10...–20°C). Их можно сваривать током высокой частоты. Полярности полимера можно оценить по величине диэлектрической проницаемости E . У полярных полимеров $E \geq 3,5$.



Рис. 3. Пример полярного и неполярного полимера

Неполярные (на основе углеводородов) – высококачественные диэлектрики, обладают хорошей морозостойкостью.

Дипольный момент связей атомов в неполярных полимерах взаимно компенсируется. В макромолекулах неполярных полимеров симметричное расположение групп (рис. 3, б). Центры тяжести разноименных зарядов совпадают.

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

«Некоторые полимеры при нагревании плавно переходят через вязкопластическое в жидкотекучее состояние. При охлаждении отмечается также плавный переход в твердое состояние. Нагревание полимера до температур ниже температуры его термической деструкции не вызывает необратимого изменения свойств материала, что позволяет многократно повторять процесс термической обработки линейных полимеров. Такие структуры макромолекул образуют класс *термопластичных полимеров*.

Другие полимеры под действием теплоты, становятся неплавкими и практически нерастворимыми и не могут использоваться повторно. Такое поведение полимеров при нагревании называют *терморективным*, а сами полимеры относят к классу *терморективных полимеров*» [8].

1.2. Особенности свойств полимеров

Особенности строения полимеров оказывают большое влияние на их физико-механические и химические свойства. Вследствие высокой молекулярной массы они неспособны переходить в газообразное состояние, при нагреве образовывать низковязкие жидкости, а термостабильные даже не размягчаются. С повышением молекулярной массы уменьшается растворимость полимера.

Полидисперсность, присущая полимерам, приводит к значительному разбросу показателей при определении физико-механических свойств полимерных материалов. Механические свойства полимеров (упругие, прочностные) зависят от их структуры, физического состояния, температуры и т. д.

Полимеры могут находиться в трех физических состояниях: *стеклообразном (аморфном или кристаллическом), высокоэластичном и вязкотекучем (жидком).*

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

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

С увеличением температуры полимер переходит в *вязкотекучее*, подобное жидкому, состояние, но отличается от него повышенной вязкостью. Энергия теплового движения макромолекул превышает силы межмолекулярного взаимодействия, и макромолекулы свободно перемещаются под действием даже небольших усилий.

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

Различные физические состояния полимера обнаруживаются при изменении его деформации с температурой. Графическая зависимость деформации, развивающейся за определенное время при заданном напряжении, от температуры называется *термомеханической кривой* (рис. 4). На кривых имеются три участка, соответствующие трем физическим состояниям. Средние температуры переходных областей называются температурами перехода. Для линейного некристаллизирующегося полимера (кривая 1) область I – область упругих деформаций (степень деформации 2–5%), связанная с изменением

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

Кристаллические полимеры ниже температуры плавления – кристаллизации t_k – являются твердыми, но имеют различную жесткость (см. рис. 4, кривая 2) вследствие наличия аморфной части, которая может находиться в различных состояниях. При t_k кристаллическая часть плавится, и термомеханическая кривая почти скачкообразно достигает участка кривой 1, соответствующего высокоэластической деформации, как у некристаллического полимера.

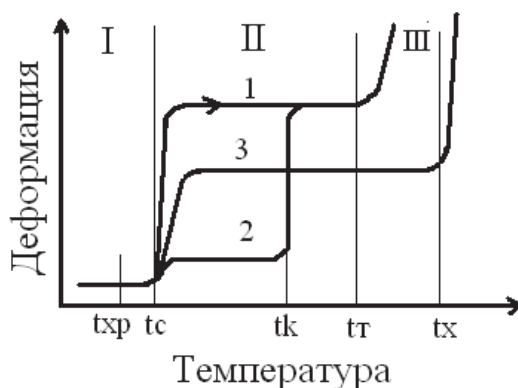


Рис. 4. Термомеханические кривые некристаллического линейного (1), кристаллического (2) и редкосетчатого (3) полимеров (t_c , t_k , t_r , t_x – температуры стеклования, кристаллизации, начала вязкого течения и начала химического разложения соответственно), I–III – участки стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего состояний

Редкосетчатые полимеры (типа резин) имеют термомеханическую кривую типа 3. При повышении температуры вязкого течения не наступает, расширяется высокоэластическая область и ее верхней границей становится температура химического разложения полимера t_x .

Температурные переходы (t_c и t_T) являются одними из основных характеристик полимеров.

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

При действии больших напряжений в стеклообразных полимерах развиваются значительные деформации, которые по своей природе близки к высокоэластическим. Эти деформации были названы А.П. Александровым

вынужденно-эластическими, а само явление – вынужденной эластичностью. Вынужденно-эластические деформации проявляются в интервале температур t_c – t_{xp} , а при нагреве выше t_c они обратимы (рис. 5, а). Максимум на кривой называется пределом вынужденной эластичности. У полимеров с плотной сетчатой структурой под действием нагрузки возникает упругая и высокоэластическая деформация, пластическая деформация обычно отсутствует. По сравнению с линейными полимерами упругие деформации составляют относительно большую часть, высокоэластических деформаций гораздо меньше. Природа высокоэластической деформации, как и в линейных полимерах, состоит в обратимом изменении пространственной формы полимерной молекулы, но максимальная деформация при растяжении обычно не превышает 5–15%.

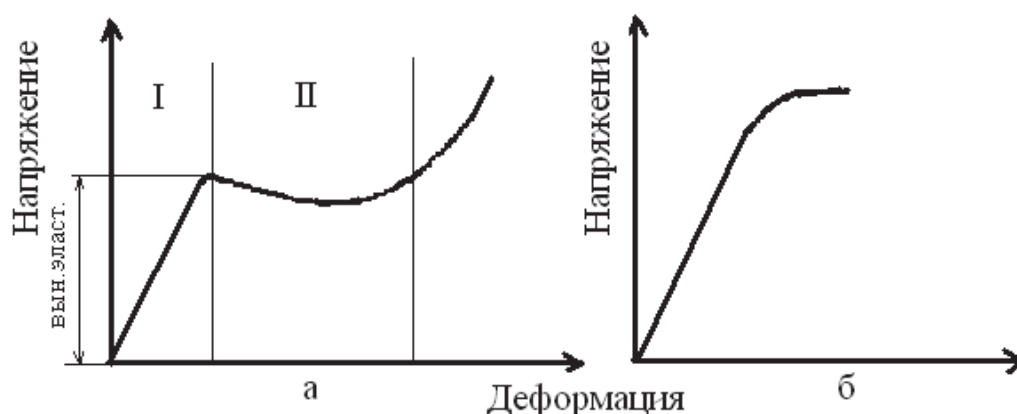


Рис. 5. Диаграммы растяжения:

а – стеклообразного полимера; б – полимера с плотной сетчатой структурой,

I – область упругих деформаций; II – область высокоэластической деформации

Для кристаллических полимеров зависимость напряжения от деформации выражается линией с четкими переходами (рис. 6). На первой стадии (участок I) удлинение пропорционально действующей силе. Затем внезапно на образце возникает «шейка», после чего удлинение возрастает при постоянном значении силы до значительной величины. На этой стадии шейка (участок II) удлиняется за счет более толстой части образца. После того как весь образец превратился в шейку, процесс переходит в третью стадию (участок III), заканчивающуюся разрывом. По структуре и свойствам материал шейки отличается от структуры и свойств исходного образца: элементы кристаллической структуры ориентированы в одном направлении. Зависимость напряжения от деформации при разных температурах и постоянной скорости растяжения для аморфного и кристаллического полимеров приведена на рис. 7. При $t < t_c$ кривые напряжение – деформация для кристаллического полимера подобны кривым для стеклообразного полимера.

Ориентационное упрочнение. Полимеры, как в кристаллическом, так и в

стеклообразном состоянии могут быть ориентированы. Процесс осуществляется при медленном растяжении полимеров, находящихся в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии. Макромолекулы и элементы надмолекулярных структур ориентируются в силовом поле, приобретают упорядоченную структуру по сравнению с неориентированными. После того как достигнута желаемая степень ориентации, температура снижается ниже t_c и полученная структура фиксируется.

В процессе ориентации возрастает межмолекулярное взаимодействие, что приводит к повышению t_c , снижению t_{xp} и особенно к повышению прочности.

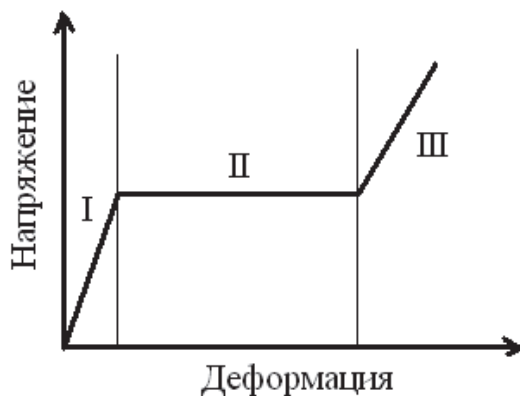


Рис. 6. Зависимость напряжения от деформации для кристаллического линейного полимера

Свойства материала получаются анизотропными. Различают одноосную ориентацию, применяемую для получения волокон, труб, и многоосную, проводимую одновременно в нескольких направлениях (например, в процессе получения пленок).

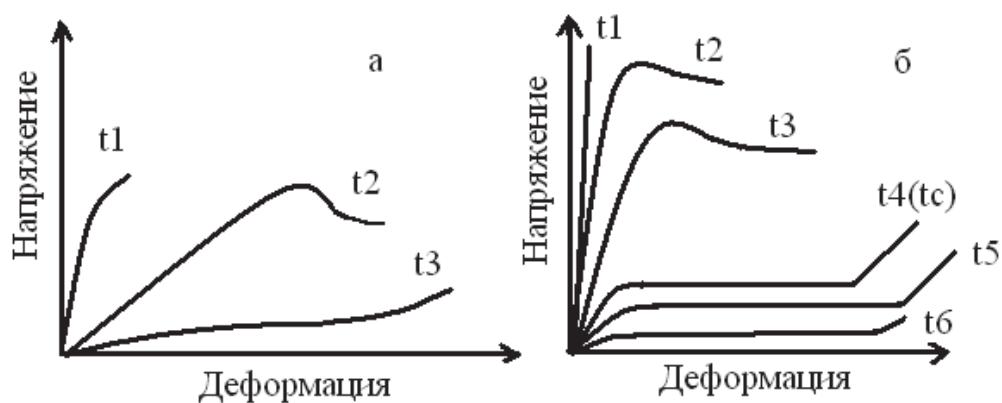


Рис. 7. Влияние температуры на характер кривых напряжение – деформация: а – аморфного термопласта ($t_1 < t_2 < t_3$); б – кристаллического полимера ($t_1 < t_6$)

Прочность при разрыве в направлении ориентации увеличивается в 2–5 раз, в перпендикулярном направлении прочность уменьшается и составляет 30–50% прочности исходного материала. Модуль упругости в направлении

одноосной ориентации увеличивается примерно в 2 раза. Высокая прочность сочетается с достаточной упругостью, что характерно только для высокополимеров.

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

Для линейного полимера в условиях действия внешнего напряжения происходит перемещение макромолекул относительно друг друга. Напряжение постепенно снижается и в пределе стремится к нулю (рис. 8, а, кривая 1). В сетчатых полимерах процесс релаксации не может нарушить межмолекулярные химические связи, поэтому напряжение стремится не к нулю, а к какому-то равновесному значению (σ_{∞}). Величина σ_{∞} зависит от плотности химически сшитых цепей сетки (рис. 8, а, кривая 2).

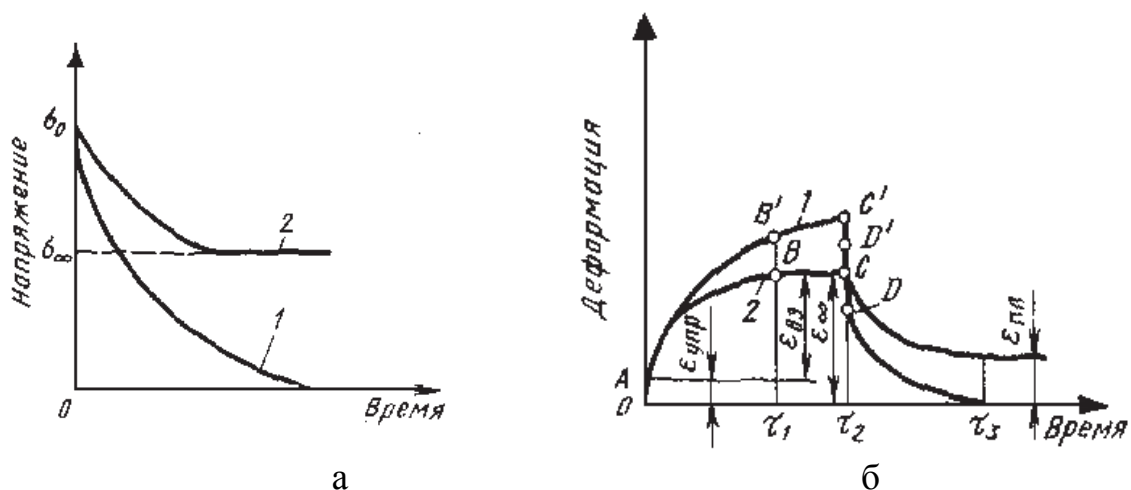


Рис. 8. Релаксация напряжения (а) и зависимость деформации от времени (б) для растянутого линейного (1) и сетчатого (2) полимеров

Процесс релаксации при постоянном напряжении показан на рис. 8, б. Деформация меняется во времени. Как для линейного, так и для сетчатого полимеров вначале мгновенно развивается упругая деформация (участок О–А). Затем от точки А в обоих образцах постепенно развивается равновесная высокоэластическая деформация. Для линейного полимера суммарная деформация ($\epsilon = \epsilon_{упр} + \epsilon_{в.э.} + \epsilon_{пл}$) более высокая. Через время τ_1 она продолжает

расти (процесс течения), а в сетчатом полимере устанавливается равновесная высокоэластическая деформация $\epsilon = \infty$.

После снятия нагрузки (время τ_2) упругая деформация (CD, C'D', OA) исчезает мгновенно, высокоэластическая – постепенно релаксирует в сетчатом полимере до нуля, а в линейном остается пластическая деформация. Для всех полимеров характерно повышение предела прочности с увеличением скорости нагружения (рис. 9). При этом уменьшается влияние неупругих деформаций. С уменьшением скорости нагружения влияние неупругих деформаций возрастает.

Для полимеров, обладающих высокоэластическими свойствами (эластомеров) графическая зависимость напряжения σ – деформация ϵ при нагружении и разгрузке образца называется *петлей гистерезиса* (рис. 10). При быстром нагружении (кривая 1) значение деформации отстает от равновесного (кривая 3), а при разгрузке ϵ выше равновесного (кривая 2).

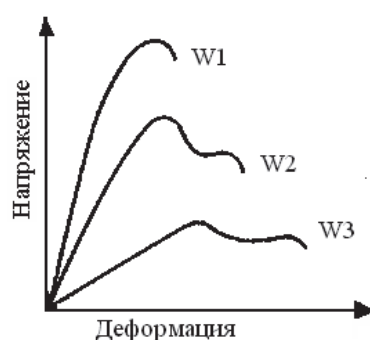


Рис. 9. Влияние скорости приложения нагрузки W на характер кривых растяжения ($W_1 > W_2 > W_3$)

Равновесная деформация соответствует завершенности релаксационных процессов. На отрезке $0\epsilon_1$ возникает пластическая деформация. Площадь петли гистерезиса – это разность между работой, затраченной на нагружение образца, и работой при снятии нагрузки. Чем больше площадь петли гистерезиса, тем больше энергии рассеивается, тратится на нагрев и активацию химических процессов. При деформации полимерные материалы, так же как и металлы, обладают статическим и динамическим сопротивлением. Зависимость долговечности полимера от напряжения, температуры и структуры выражается формулой Журкова:

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

где τ_0 – постоянная (для всех материалов $10^{-12} - 10^{-13}$ с); U_0 – постоянная для данного полимера (энергия химической связи в цепи); γ – постоянная для данного полимера (состояние структуры); σ – напряжение; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Следовательно, чем выше напряжение или температура, тем меньше долговечность.

Температурно-временная зависимость прочности для полимерных материалов выражена сильнее, чем для металлов, и имеет большое значение при оценке их свойств.

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

Испытание на старение проводится как в естественных условиях, так и искусственными ускоренными методами. Атмосферное старение проводится в различных климатических условиях в течение нескольких лет. Тепловое старение происходит при температуре на 50 °С ниже температуры плавления (разложения) полимера. Продолжительность испытания определяется временем, необходимым для снижения основных показателей на 50% от исходных.

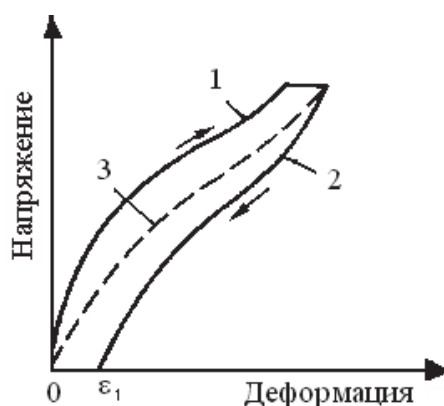


Рис. 10. Петля механического гистерезиса эластомеров:
1 – нагрузка; 2 – разгрузка; 3 – равновесная кривая

Сущность старения заключается в сложной цепной реакции, протекающей с образованием свободных радикалов (реже ионов), которая сопровождается деструкцией и структурированием полимера. Обычно старение является результатом окисления полимера атмосферным кислородом. Если преобладает деструкция, то полимер размягчается, выделяются летучие вещества (например, натуральный каучук). При структурировании повышаются твердость, хрупкость, наблюдается потеря эластичности (бутадиеновый каучук, полистирол). При высоких температурах (200–500 °С и выше) происходит термическое разложение органических полимеров, причем пиролиз полимеров, сопровождаемый испарением летучих веществ, не является поверхностным явлением, а во всем объеме образца образуются молекулы, способные испаряться.

Стабильны к термодеструкции полимеры, обладающие высокой теплотой полимеризации (полиэтилен, полифенолы), полимеры с полярными заместителями (фторполимеры). Процессы старения ускоряются под действием механических напряжений. Стойки к озону кремнийорганические соединения. В тропической атмосфере устойчивы полиэтилен, политетрафторэтилен,

полиамидные волокна, неустойчивы натуральный и синтетические каучуки, вискоза, хлопчатобумажные волокна.

Для замедления процессов старения в полимерные материалы добавляются стабилизаторы (различные органические вещества), антиоксиданты (амины, фенолы и др.).

Длительность эксплуатации стабилизированных материалов значительно возрастает. Срок наступления хрупкости полиэтилена, стабилизированного сажей, составляет свыше 5 лет. Трубы из поливинилхлорида могут работать 10–25 лет.

Радиационная стойкость полимеров. Под действием ионизирующих излучений в полимерах происходят ионизация и возбуждение, которые сопровождаются разрывом химической связи и образованием свободных радикалов. Наиболее важными являются процессы сшивания или деструкции.

При сшивании увеличивается молекулярная масса, повышаются теплостойкость и механические свойства. При деструкции, наоборот, молекулярная масса снижается, повышается растворимость, уменьшается прочность. К структурирующимся полимерам относятся полиэтилен, полипропилен, полисилоксаны, полистирол, фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы, поливинил-хлорид, полиамиды, поликарбонат. Наиболее устойчивы к радиации полимеры, имеющие бензольное кольцо в виде боковой группы (полистирол). Структура C_6H_5 -группы имеет большое число энергетических уровней, вследствие чего поглощенная энергия быстро рассеивается по всей молекуле, не вызывая химической реакции.

Деструктурируются политетрафторэтилен, политрифторхлор-этилен, нитроцеллюлоза, полиметилметакрилат. Для повышения радиационной стойкости в полимеры вводят антирады (ароматические амины, фенолы, дающие эффект рассеяния энергии).

Вакуумстойкость полимеров. Вакуум действует на полимерные материалы по-разному. Ухудшение их свойств связано с выделением из материала различных добавок (пластификаторов, стабилизаторов) и протеканием процессов деструкции. Например, политетрафторэтилен в вакууме в основном деполимеризуется. Для резин на основе углеводородных каучуков ускоряются накопление остаточной деформации и релаксации напряжения, что уменьшает работоспособность. Для ориентированных полимеров (полиамиды, полиэтилен, полипропилен) долговечность в вакууме и на воздухе одинаковы.

Оценка вакуумстойкости дается по газопроницаемости, по газовыделению и времени сохранения конструкционной вакуум-плотности.

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

Абляция. Абляция полимерных материалов – это разрушение материала, сопровождающееся уносом его массы при воздействии горячего газового потока. В процессе абляции происходит суммарное воздействие механических сил, теплоты и агрессивных сред потока. Наряду с химическими превращениями при деструкции полимеров важную роль играют процессы тепло- и массообмена. Абляционная стойкость определяется устойчивостью материала к механической, термической и термоокислительной деструкции. На абляционную стойкость влияет также структура полимера. Материалы на основе полимеров линейного строения имеют низкую стойкость (происходит деполимеризация и деструкция). Температура абляции не превышает 900 °С. Материалы на основе термостойких полимеров лестничного или сетчатого строения (фенолоформальдегидные, кремнийорганические и др.) имеют более высокую стойкость к абляции. В них протекают процессы структурирования и обезуглероживания (карбонизации). Температура абляции может достигать 3000 °С. Для увеличения абляционной стойкости вводят армирующие наполнители. Так, стеклянные волокна оплавляются, при этом расходуется много теплоты. Теплопроводность пластиков в сотни раз меньше, чем теплопроводность металлов, поэтому при кратковременном действии высокой температуры внутренние слои материала нагреваются до 200–350 °С и сохраняют механическую прочность.

Адгезия. Адгезией называется сцепление разнородных тел, приведенных в контакт. Адгезия обусловлена межмолекулярным взаимодействием. На способности полимеров к адгезии основано их использование в качестве пленкообразующих материалов (клеи, герметики, покрытия), а также при получении наполненных и армированных полимерных материалов. Для создания адгезионного соединения один из материалов должен быть пластичным, текучим (адгезив), а другой может быть твердым (субстрат).

Иногда при соединении одинаковых материалов возникает самослипаемость (аутогезия). Количественно адгезия оценивается удельной силой разрушения соединения, которая называется адгезионной прочностью.

Для объяснения физико-химической сущности адгезионных явлений предложены следующие теории: адсорбционная, электрическая и диффузионная. Адсорбционная теория рассматривает адгезию как чисто поверхностный процесс, аналогичный адсорбции; пленка удерживается на поверхности материала в результате действия межмолекулярных сил.

В основе электрической теории (работы Б.В. Дерягина и Н.А. Кротовой) лежат электрические силы. Адгезия – результат действия электростатических и ван-дер-ваальсовых сил. Электростатические силы определяются двойным электрическим слоем, всегда возникающим при контакте разнородных тел.

Диффузионная теория, развиваемая С. С. Воюцким, предполагает, что при образовании связи между неполярными полимерами электрический механизм адгезии невозможен и адгезия обуславливается переплетением макромолекул поверхностных слоев в результате их взаимодиффузии. Для получения высокой адгезионной прочности необходимо, чтобы адгезив был полярным с гибкими макромолекулами. На прочность соединения влияют температура, давление,

время. Большое значение имеет смачивание поверхности субстрата адгезивом.

1.3. Вопросы по теме «Полимеры»

1. Как влияет форма макромолекул полимеров на их физико-механические свойства?

2. Как классифицируются полимерные материалы по происхождению, отношению к нагреву, полярности?

3. Какие полимеры называются термопластичными, терморезистивными? Приведите примеры.

4. Каковы температурные зависимости прочностных характеристик термопластичных и терморезистивных полимеров?

5. Что называется термомеханической кривой и какова она для полимеров с разной структурой?

6. В чем сущность старения полимерных материалов?

2. ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ

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

2.1. Общая характеристика пластических масс

Свойства пластмасс определяются свойствами полимеров, составляющих их основу.

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

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

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

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

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

фикаторы должны оставаться стабильными в условиях эксплуатации. Их наличие улучшает морозостойкость и огнестойкость пластмасс.

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

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

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

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

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

Красители и пигменты придают пластмассам желаемую окраску.

Для пластмасс характерны следующие свойства:

- низкая плотность (обычно 1–1,8 г/см³, в некоторых случаях 0,02–0,04 г/см³);

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

- высокие диэлектрические свойства;

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

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

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

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

- хорошие технологические свойства.

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

Недостатком большинства пластмасс является их невысокая

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

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

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

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

По виду наполнителя пластмассы делят на порошковые (карболита) с наполнителями в виде древесной муки, графита, талька и др.; волокнистые с наполнителями в виде очесов хлопка и льна (волокниты), стеклянного волокна (стекловолокниты), асбеста (асбоволокниты); слоистые, содержащие листовые наполнители (листы бумаги в гетинаксе, хлопчатобумажные, стеклянные, асбестовые ткани в текстолите, стеклотекстолите и асботекстолите, древесный шпон в древеснослоистых пластиках); газонаполненные (наполнитель – воздух или нейтральные газы – пено- и поропласты).

По применению пластмассы можно подразделить на силовые (конструкционные, фрикционные и антифрикционные, электроизоляционные) и несиловые (оптически прозрачные, химически стойкие, электроизоляционные, теплоизоляционные, декоративные, уплотнительные, вспомогательные). Однако это деление условно, так как одна и та же пластмасса может обладать разными свойствами.

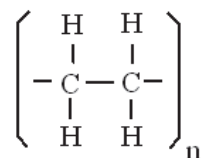
2.2. Термопластичные пластмассы (термопласты)

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

термопласта из-за появления вынужденно-эластической деформации.

Основные виды термопластов:

Полиэтилен (ПЭ) – структурная формула:



Неполярен, получается полимеризацией газа этилена при низком или высоком давлении.

По плотности полиэтилен подразделяют на полиэтилен низкой плотности, получаемый в процессе полимеризации при высоком давлении (ПЭВД), содержащий 55–65% кристаллической фазы, и полиэтилен высокой плотности, получаемый при низком давлении (ПЭНД), имеющий кристалличность до 74–95%.

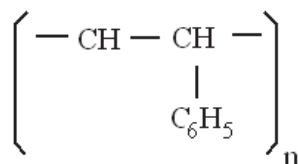
Чем выше плотность и кристалличность полиэтилена, тем выше прочность и теплостойкость материала. Длительно полиэтилен можно применять при температуре до 60–100 °С. Морозостойкость достигает –70 °С и ниже. Полиэтилен химически стоек и при нормальной температуре нерастворим ни в одном из известных растворителей.

Недостатком полиэтилена является его подверженность старению. Для защиты от старения в полиэтилен вводят стабилизаторы и ингибиторы (2–3% сажи замедляют процессы старения в 30 раз).

Под действием ионизирующего излучения полиэтилен твердеет: приобретает большую прочность и теплостойкость.

Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) имеет более разветвленные макромолекулы. Полиэтилен способен длительно работать при температуре 60–100 °С. Морозостоек до –70 °С, химически стоек в растворителях, при 20 °С – эластичный диэлектрик. Подвержен старению, т.е. изменению свойств со временем. Для защиты от старения вводят сажу (2–3%). Выпускается в виде пленки, листов, труб, блоков. Применяется для изоляции проводов, коррозионно-стойких труб, прокладок, уплотнителей, шлангов, деталей высокочастотных установок, оболочек контейнеров.

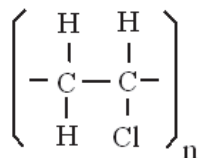
Полистирол (ПС) – структурная формула:



Полярный, аморфный, имеющий преимущественно линейное строение. Обладает высокой твердостью и жесткостью. Имеет высокие диэлектрические свойства, химическую стойкость в щелочах и кислотах, маслах. При температуре выше 200 °С разлагается с образованием стирола. Полистирол хрупок при низких температурах, на поверхности постепенно образуются трещины, приводящие к разрушению.

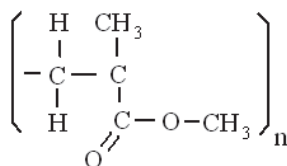
Поливинилхлорид (ПВХ) – линейный аморфный полимер, структурная

формула:



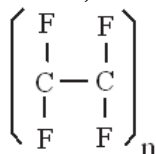
Полярен, существует в двух видах – блочный винипласт и пластикат. Винипласт содержит стабилизаторы, а пластикат – пластификаторы. ПВХ стоек во многих химически активных средах. Применяют как защитные покрытия, в виде труб для подачи агрессивных газов, жидкости, воды. Пластикат, содержащий до 40% пластификатора, выпускается в виде труб, листов, лент, как кожезаменитель, уплотнитель гидросистем, изолятор проводов.

Полиметиакрилат (органическое стекло) – структурная формула:



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

Политетрафторэтилен (фторпласт 4) – структурная формула:



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

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

Служит для изготовления деталей, стойких к действию агрессивных сред (емкости для хранения сильных окислителей, аккумуляторы, трубы, шланги, мембраны, уплотнители, антифрикционные покрытия на металлических втулках, подшипниках, а также на электрических и радиотехнических деталях). Свойства некоторых термопластов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Материал	Плотность, кг/м ³	Рабочая температура, °С		σв, МПа при растяжении	Модуль упругости, МПа	δ,% на разрыв	Ударная вязкость, кДж/м ²
		min	max				
Полиэтален ПЭВД	913–29	-70	105	10–17	120–260	15–20	Не ломается
Полиэтален ПЭНД	949–53	-70	125	18–35	650–750	10–12	2–150
Полистирол	1050–080	-20	90	35	2700	1,5	16–20
Фторопласт 4	215–2240	-269	250	14–35	470–850	250–500	10–100
Поливинилх- лорид	1400	-40	80	40–120	2600–3000	5–100	75–80
Полиметил- акрид	1200	-60	60	63–100	2900–4160	2,5–20	8–18

2.3. Термореактивные пластмассы (термореактопласты)

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

Пластмассы с порошковым наполнителем. В качестве наполнителя применяют *древесную муку, молотые кварц, асбест, слюду, графит* и т.д. Имеют невысокие механические свойства, водостойки, химически стойки, обладают повышенными электроизоляционными показателями, устойчивы к влажному тропическому климату.

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

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

Пластмассы с волокнистым наполнителем. В зависимости от наполнителя различают следующие марки пластмасс: *хлопковые очесы (волокнит) Вл, асбестовые нити (асбоволокнит) К6, КФ3, стеклянное волокно – стекловолокнит (АГ-4В, АГ-4С)*. Эти материалы обладают большей, чем порошковые пластмассы, ударной вязкостью и прочностью при растяжении.

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

Стекловолокониты. Наполнитель – стекловолокно, связующее – синтетическая смола. Применяют для деталей любой конфигурации, работающих в диапазоне температур -60° до 200°C . Волокониты применяют также для деталей общего технического назначения: силовые детали (шкивы, моховики, втулки), электроизоляторы.

Слоистые пластмассы (текстолиты). Наполнитель – листы различных материалов, уложенные слоями. Они придают материалу пластичность но формируют анизотропию свойств. Связующим являются различные смолы. Материал выпускают в виде заготовок, труб, листов, из которых делают различные детали.

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

Асботекстолит. Наполнитель – асбестовая ткань и до 43% связующие смолы. Конструкционный, фрикционный и теплоизоляционный материал.

Применяют для изготовления лопаток бензонасосов, фрикционных дисков, тормозных колодок, в качестве теплозащитного и теплоизоляционного материала.

Стеклотекстолит. Наполнитель – стеклянные ткани из органически стекла. Обладает высокой прочностью ($\sigma_{\text{в}} > 500$ МПа), по удельной прочности превосходит металлические сплавы, коррозионностоек, теплостоек, имеет высокие диэлектрические свойства. Широко применяется в самолетостроении, электротехнике (обшивка крыльев, закрылки детали оперения и т.д.).

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

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

Гетинакс. Наполнитель – бумага, основа – различные смолы. Различают два вида пластмасс – электротехнические и декоративные. Декоративный вид пластмасс работает при температуре $120-140^{\circ}\text{C}$, устойчив против химического воздействия. Применяется для обшивки вагонов, кабин самолетов, кают, в строительстве.

2.4. Газонаполненные пластмассы

Газонаполненные пластмассы – гетерогенные дисперсные системы, состоящие из твердой или упругоэластичной фаз.

Структура этих пластмасс: эластичный полимер как связка, который образует стенки элементарных ячеек или пор с распределенной в них фазой – наполнителем – газом.

Подобная структура определяет малую плотность и высокие теплоизоляционные и звукоизоляционные свойства.

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

Пористая структура получается введением в состав смол газообразователей – $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$, NaHCO_3 , органических порофоров (азодинитрил, подиизоцианид и др.). Пенополистирол (ПС), пенополивинил-хлорид (ПВХ) способны работать до +60 °С. Фенолкаучуковые пенопласты способны работать до 120 °С. Добавки в их состав алюминиевой пудры (ФК-20-А-20) повышают рабочую температуру до 250 °С.

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

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

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

2.5. Вопросы по теме «Пластические массы»

1. Из чего состоят пластмассы?
2. Каковы основные недостатки пластмасс?
3. Что такое термопласт?
4. Как ведут себя реактопласты при нагревании?
5. Перечислите основные виды термопластов.
6. Почему реактопласты не подвергают повторной переработке?

3. РЕЗИНЫ

Резиной называется продукт специальной обработки (вулканизации) смеси каучука и серы с различными добавками.

Вулканизация – превращение каучука в резину, осуществляемое с участием так называемых вулканизирующих агентов и под действием ионизирующей радиации.

Каучуки являются полимерами с линейной структурой и при вулканизации превращаются в высокоэластичные редкосетчатые материалы – резины. Вулканизирующими добавками служат сера и другие вещества. С увеличением содержания вулканизатора (серы) сетчатая структура резины становится более частой и менее эластичной. При максимальном насыщении серой (30–50%) получают твердую резину (эбонит), при насыщении серой 10–15% – полутвердую резину. Обычно в резине содержится 5–8% серы.

Для ускорения вулканизации вводят ускорители, например оксид цинка.

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

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

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

3.1. Состав и классификация резин

Главным исходным компонентом резины, придающим ей высокие эластические свойства, является каучук. Каучуки бывают натуральные (НК) и синтетические (СК). Натуральный каучук получают коагуляцией латекса

(млечного сока) каучуконосных деревьев, растущих в Бразилии, Юго-Восточной Азии, на Малайском архипелаге. Синтетические каучуки (бутадиеновые, бутадиен-стирольные и др.) получают методами полимеризации. Впервые синтез бутадиенового каучука полимеризацией бутадиена, полученного из этилового спирта, осуществлен в 1921 г. русским ученым С.В. Лебедевым. Разработаны методы получения синтетических каучуков на основе более дешевого сырья, например нефти и ацетилена.

Помимо каучука в состав резин входят:

Вулканизирующие вещества (агенты) участвуют в образовании пространственно-сеточной структуры вулканизата. Обычно в качестве таких веществ применяют серу и селен, для некоторых каучуков перекиси. Для резины электротехнического назначения вместо элементарной серы (которая взаимодействует с медью) применяют органические сернистые соединения – тиурам (тиурамовые резины).

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

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

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

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

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

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

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

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

По виду различают наполнители для резиновых материалов *порошкообразные и ткани*.

По степени упорядочения макромолекул и пористости резиновые материалы могут быть *мягкими, жесткими* (эбонитовыми), *пористыми* (губчатыми) и *пастообразными*. Плотность губчатой резины 100–750 кг/м³.

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

По тепловому старению существуют *семь типов* (например, Т07, Т25).

По изменению объема после пребывания в нефтяной жидкости различают *семь классов*: К1, ..., К7.

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

3.2. Получение изделий из резины

Технология изготовления изделий из резиновых смесей состоит из ряда операций, выполняемых в определенной последовательности:

1. Нарезание каучука на куски и его пластификация путем многократного пропускания через нагретые до 40–50 °С валки с целью улучшения смешиваемости с другими ингредиентами.

2. Смешивание каучука с другими компонентами в строго определенной последовательности: сначала вводят противостарители, затем – вулканизаторы. Смешивание проводят в резиномесительных или вальцовочных машинах.

3. Каландрование резиновой смеси с целью получения сырой резины путем пропускания ее через трехбайтовую клетку листопркатного стана-каландра. Валки стана имеют разную температуру: верхний – 90 °С, нижний – 15 °С. Резиновая масса нагревается и под действием валков превращается в лист или ленту.

4. Изготовление изделий из сырой резины методами прессования в специальных пресс-формах под давлением 5–10 МПа или литьем под давлением путем заполнения формы предварительно разогретой сырой резиной.

5. Вулканизация – формирование физико-механических свойств изделия. Горячая вулканизация на вулканизационных машинах при температуре 130–

150 °С (нагретый пар, горячая вода и т.д.). При вулканизации имеет место химическое взаимодействие каучука и вулканизаторов, в результате чего линейная молекулярная структура каучука преобразуется в сетчатую.

3.3. Классификация резиновых материалов по назначению и области применения

Резиновые материалы делят на группы *общего* и *специального назначения*.

Для резин общего назначения основными компонентами являются неполярные каучуки – натуральный каучук (НК), синтетический полиизопреновый каучук (СКИ), бутадиен-стирольный синтетический каучук (СКС) и *каучук* бутадиеновый высокомолекулярный (СКВ). Резины на основе НК отличаются высокой эластичностью, прочностью, водо- и газо- непроницаемостью, высокими электроизоляционными свойствами: удельное электросопротивление $\rho_{ov} = 3 \cdot 10^{14} - 23 \cdot 10^{18}$ Ом·см; диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 2,5$. Наибольшее распространение в промышленности получили резины на основе СКС (СКС-10, СКС-30, СКС-50). Это те резины, которые хорошо работают при многократных деформациях, имеют хорошее сопротивление старению; по газонепроницаемости и диэлектрическим свойствам равноценны резинам на основе НК.

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

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

Бензиномаслостойкие резиновые материалы изготавливают на основе наирита, тиокола, сополимерного синтетического каучука (СКН) и других типов каучуков. Их основными потребительскими свойствами являются устойчивость к воздействию гидравлических жидкостей, масло-, бензино- и озоностойкость, а также водонепроницаемость. Резины, стойкие к воздействию гидравлических жидкостей, изготавливают: для работы в масле – на основе СКН, для кремнийорганических жидкостей – на основе каучуков НК, синтетического бутадиен-метилстирольного (СКМС-10) и др.

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

Химически стойкие резиновые материалы изготавливают на основе бутилкаучука. К изделиям из таких резин предъявляются повышенные требования

по масло-, бензино-, растворителе- и теплостойкости. Они используются, например, для изготовления транспортных лент подачи горючих материалов.

Коррозионно-стойкие резиновые материалы изготавливают на основе хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ). Они являются незаменимым конструкционным материалом для изделий, работающих в морской воде. Кроме всего прочего, они не обрастают при эксплуатации водорослями и микроорганизмами.

Светоозоностойкие резиновые материалы изготавливают на основе насыщенных каучуков – фторсодержащий (СКФ), СКЭП, ХСПЭ и БК. Резины на основе СКФ устойчивы к тепловому старению, воздействию масел, топлива, различных растворителей (даже при повышенных температурах), негорючие, обладают высоким сопротивлением истиранию, но имеют низкую эластичность и малую стойкость к большинству тормозных жидкостей. Резины на основе СКФ и этиленпропиленовых каучуков (СКЭП) стойки к действию сильных окислителей (HNO_3 , H_2O_2 и др.) и не разрушаются при работе в атмосферных условиях в течение нескольких лет. Резины на основе хлорсульфополиэтиленового каучука ХСПЭ применяют как конструкционный материал (противокоррозионные, не обрастающие в морской воде водорослями и микроорганизмами покрытия), а также для защиты от гамма-излучения. Резины на основе бутилкаучука БК широко применяют в шинном производстве, а также для изготовления изделий, работающих в контакт: с концентрированными кислотами и другими химикатами. Светоозоностойкие резиновые материалы предназначены для масло- и бензин стойких изделий – гибких шлангов, диафрагм, уплотнителей и др.

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

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

Износостойкие резиновые материалы изготавливают на основе SKU. Рабочие температуры резин составляют $-30...+130$ °С. Они предназначены для производства шин, амортизаторов, буферов, клапанов, обкладок в транспортных системах, для абразивных материалов, обуви и др.

3.4. Факторы, влияющие на свойства резин в процессе эксплуатации

В процессе эксплуатации резиновые изделия подвергаются различным видам старения (световое, озонное, тепловое, радиационное, вакуумное и др.),

что снижает их работоспособность; изменение свойств может быть необратимым. Стойкость резин при старении зависит от степени ненасыщенности каучука, гибкости макромолекул, прочности химической связи в цепи, способности к ориентации и кристаллизации. Изменение свойств оценивается по изменению прочностных и упругих характеристик, по восстанавливаемости резины (изменение величины деформации во времени после снятия нагрузки), стойкости к раздиру (концентрации напряжений).

Прочность кристаллизующихся каучуков (НК, бутил каучук, хлоропрен, СКИ), даже без наполнителей, составляет 20–30 МПа. Работоспособность, долговечность резин при динамическом нагружении определяются усталостной прочностью.

Под действием атмосферных условий, озона происходит растрескивание напряженных резин из ненасыщенных каучуков (НК, БНК, бутадиен-альфа-метилстирольного каучука БСК); стойки к озонному старению насыщенные каучуки (СКФ, СКТ и ЭП). Свет вызывает фотоокисление каучуков, которое зависит от наличия в них двойных связей. По убыванию скорости фотоокисления каучуки можно разложить в ряд: НК, СКБ >СКС>БК. Светостойки резины из СКФ и СКТ.

Фотопроецесс ускоряется при повышении температуры (рис. 11).

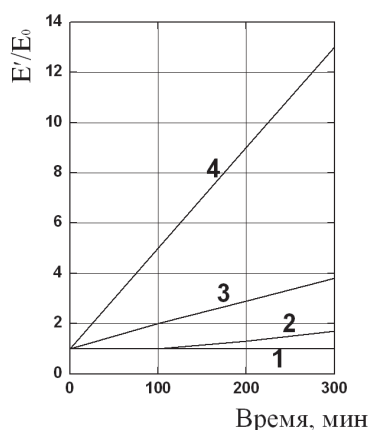


Рис. 11. Изменение относительного статического модуля упругости при светостарении вулканизата СКБ: 1 – 25 °C, в темноте; 2 – 80 °C, в темноте; 3 – 25 °C, при освещении; 4 – 80 °C, при освещении

Скорость старения резин в напряженном состоянии выше, чем в свободном состоянии. Повышение озоностойкости достигается введением соответствующих ингредиентов и нанесением защитной пленки (из полиуретана). Сроки службы или хранения изделий из резины определяются по изменению остаточной деформации сжатия $\epsilon_{ост}$, которая для уплотнительных материалов допускается до 80%, и релаксации напряжения 0,2.

Для прогнозирования сроков сохранности свойств резины применяют комбинированный метод, сочетающий эксплуатационные испытания полимерного материала с ускоренными.

Принимается следующее соотношение:

$$(t_1/T_1) + (t_2/T_2) = 1,$$

где t_1 – время, в течение которого изделие эксплуатируется (хранится); оно составляет небольшую часть от T_1 – полного срока службы изделия; t_2 – время достижения определенных значений выбранных показателей при ускоренном старении; T_2 – время достижения предельных значений тех же показателей для изделий, подвергавшихся ускоренному старению.

Термическая стойкость. Прочность химических связей в макромолекулах и их структура определяют термическую стойкость полимеров. По увеличению термической стойкости каучуки располагаются следующим образом: тиokol < НК < БНК, БСК < СКЭП < СКФ < СКТ.

При повышенных температурах (150 °С) органические резины теряют прочность после 1–10 ч нагрева, резины на основе СКТ могут при этой температуре работать длительно. Прочность силоксановой резины при нормальной температуре меньше, чем прочность органических резин, при 200 °С их прочности одинаковы, а при температуре 250–300 °С она даже выше. Особенно ценны резины на основе СКТ при использовании их в условиях длительного нагрева.

При повышенных температурах протекает деструкция макромолекул, выделяются жидкие и газообразные продукты, образуются циклические и ароматические структуры, обладающие высокой термостойкостью. При температуре в сотни градусов термическая стойкость определяется по потере половины массы полимера за 30 мин (например, для НК, СКИ это 330 °С, для СКД – 410 °С).

Действие отрицательных температур. При низких температурах снижаются и даже полностью утрачиваются высокоэластические свойства, происходит переход в стеклообразное состояние и возрастание жесткости резины в тысячи и десятки тысячи раз. Коэффициент морозостойкости (уровень потери свойств) при сдвиге больше, чем при сжатии и растяжении ($K_{м_{сдв}} > K_{м_{сж}} > K_{м_{раст}}$).

Действие ионизирующего излучения на резину – радиационное старение. На стойкость к радиации влияет природа каучука, ингредиентов, защитных добавок (антирадов), среда. Наибольшая скорость старения у резин на основе структурирующихся каучуков (СКН, СКБ). Под действием радиации у этих резин увеличивается твердость, уменьшается модуль упругости. Наименьшая скорость старения у резин на основе НК, СКИ-3, СКЭП. Деструктируют резины из бутилкаучука БК. Во фторкаучуке происходит сшивание линейных макромолекул, при этом растут твердость и модуль упругости, а прочность снижается незначительно. В порядке повышения относительной радиационной стойкости резин каучуки располагаются в следующий ряд: бутилкаучук < фторсодержащие каучуки < силиконовый каучук < хлоропреновый < акрилатный < бутадиен-нитрильный < бутадиен-стирольный < натуральный < этиленпропиленовый < уретановый. Наиболее стойкими к старению являются уретановые резины (в макромолекулах каучука содержатся фенильные кольца). Стойкость резин к радиации может изменяться в зависимости от модификации каучука, ингредиентов, вида и количества защитных добавок (антирадов).

Резины на основе каучуков СКН и НК широко применяют в ядерной технике для изготовления уплотнительных резинотехнических деталей (РТД).

Действие вакуума. Резиновые уплотнители могут работать в вакууме при различных температурах, в агрессивных средах, по высоким давлению. Однако недостатками резины являются газопроницаемость, газовыделение, термоокисляемость. Оценка вакуумстойкости делается по потере массы и зависит от типа каучука. По вакуумстойкости каучуки условно разделяют на три группы:

1 – устойчивые в вакууме (термовакuumная стойкость выше термоокислительной) – СКИ-3, СКД, СКМС-10, СКЭП, СКФ-26, СКТФ-50, СКТФТ-100;

2 – устойчивые в вакууме (термовакuumная стойкость ниже термоокислительной) – СКТ, СКТВ-1, СКТФВ-803;

3 – неустойчивые в вакууме – СКУ, ПХЦ, СКН-40, СКФ-32.

В промышленности в основном используются резины на основе каучуков НК, СКИ-3, СКН-26, СКФ-26.

3.5. Вопросы по теме «Резины»

1. Что называется резиной? Каковы ее состав и назначение отдельных компонентов?

2. В чем сущность процесса вулканизации; как изменяются свойства резины после вулканизации?

3. Назовите основные синтетические каучуки, их состав и области применения резин на их основе.

4. Назовите основные физико-механические свойства различных резиновых материалов и их применение.

5. В чем сущность процессов старения резины? Какими способами защищают резину и резиновые детали от старения? Укажите эксплуатационную стойкость резин.

6. Как изменяются свойства резин под действием озона, температуры, радиации и вакуума?

4. СТЕКЛА

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

В составе стекла могут присутствовать оксиды трех типов: *стеклообразующие*, *модифицирующие* и *промежуточные*. Стеклообразующими являются оксиды кремния, бора, фосфора, германия, мышьяка. К модифицирующим оксидам относятся оксиды щелочных (Na, K) и

щелочноземельных (Ca, Mg, Ba) металлов. Модифицирующие оксиды вводят в процессе варки стекол. Глинозем Al_2O_3 повышает механическую прочность, а также термическую и химическую стойкость стекол. При добавке B_2O_3 повышается скорость стекловарения, улучшается осветление и уменьшается склонность к кристаллизации. Оксид свинца PbO , вводимый главным образом при изготовлении оптического стекла и хрусталя, повышает показатель светопреломления. Оксид цинка ZnO понижает температурный коэффициент линейного расширения стекла, благодаря чему повышается его термическая стойкость. Промежуточными являются оксиды алюминия, свинца, титана, железа, которые могут замещать часть стеклообразующих оксидов.

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

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

Стеклообразующие оксиды (например, SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , P_2O_5) образуют пространственную сетку из однородных звеньев-полиэдров, а модифицирующие оксиды, располагаясь внутри ячеек сетки, ослабляют или разрывают связи в стеклообразующих оксидах и снижают прочисть, термо- и химическую стойкость стекла, но позволяют регулировать температуру его размягчения и другие свойства (рис. 12).

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

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

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

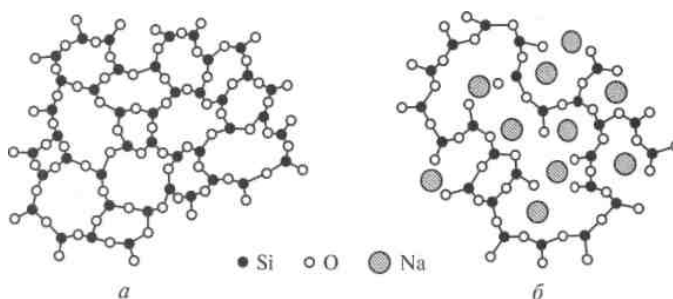


Рис. 12. Схема непрерывной структурной сетки стекла:
а – кварцевого; б – натрийсиликатного

4.1. Основные свойства стекла

Свойства неорганических стекол изотропны. К основным свойствам относятся:

- плотность – 2200 – 6500 кг/м³ (для стекол с оксидами свинца – до 8000 кг/м³);
- температуры для промышленных стекол:
 - стеклования – 425–600 °С;
 - размягчения – 600–800 °С;
- коэффициент теплопроводности – 0,7–15 Вт/(м·К);
- температурный коэффициент линейного расширения: для кварцевых стекол – $5,6 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; для строительных стекол – $9,0 \cdot 10^{-8} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$;
- $\sigma_{\text{сж}}=500\text{--}2000$ МПа; $\sigma_{\text{раст}}=30\text{--}90$ МПа; $\sigma_{\text{изг}}=50\text{--}150$ МПа.

Более высокие прочностные характеристики имеют стекла бесщелочного состава и кварцевые:

- модуль сдвига $(2\text{--}3) \cdot 10^4$ МПа;
- модуль Юнга $(7\text{--}7,5) \cdot 10^4$ МПа;
- коэффициент Пуассона 0,184–0,26;
- твердость 5–7 ед. по Моосу;
- ударная вязкость – 1,5–2,5 кДж/м²;
- удельное электросопротивление – $10^{12}\text{--}10^{18}$ Ом·см;
- диэлектрическая проницаемость – 3,5–16;
- полупроводниковые свойства;
- химическая стойкость;
- высокие оптические свойства.

По оптическим свойствам различают *прозрачное, окрашенное, бесцветное и рассеивающее свет стекла*.

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

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

Способы воздействия на неорганические стекла определяются необходимостью нейтрализовать дефектный поверхностный слой. Их можно разделить на четыре группы: механическая обработка (*полирование*), химическая обработка (*травление*), термическая обработка (закалка), химико-термическая обработка. Так, закалка, при которой можно получить анизотропию свойств, и химико-термическая обработка стекла в несколько раз повышают показатели прочности и ударную вязкость, а также увеличивают

термостойкость. Травление закаленного неорганического стекла плавиковой кислотой способствует удалению поверхностных дефектов и также повышает прочность и термостойкость.

4.2. Классификация стекол по назначению

Неорганические стекла классифицируются по виду стеклообразующего вещества, виду модификаторов, технологии изготовления и назначению.

По виду стеклообразующего вещества неорганические стекла делятся на силикатные (SiO_2), алюмосиликатные ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$), боросиликатные ($\text{B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$), алюмоборосиликатные ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$), алюмофосфатные ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$), халькогенидные (например, $\text{As}_{31}\text{Ge}_{30}\text{Se}_{21}\text{Te}_{180}$), галогенидные и другие стекла.

По виду модификаторов различают щелочные, бесщелочные и кварцевые неорганические стекла. Прочность щелочных стекол под действием влаги уменьшается вдвое, так как вода выщелачивает стекло. При этом, образуются щелочные растворы, которые расклинивают стекло, вызывая появление микротрещин в поверхностном слое.

По технологии изготовления неорганическое стекло может быть получено выдуванием, литьем, штампровкой, вытягиванием в листы, трубки, волокна и др. Стекло выпускается промышленностью в виде готовых изделий, заготовок и отдельных деталей.

По назначению неорганические стекла делятся на техническое, строительное и бытовое (стеклотара, посудное, бытовое и др.).

Техническое стекло по области применения делится на электротехническое, транспортное; оптическое, светотехническое, термостойкое, тугоплавкое, легкоплавкое, химико-лабораторное и др.

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

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

Как диэлектрик используют для колб осветительных ламп и радиоламп, в электровакуумных устройствах, для изоляторов, для герметизации интегральных схем. Так, в виде тонкой (до 3–4 мкм) пленки стекло используют в качестве прочной, нетрескающейся и термостойкой изоляции на металлических проводах и термопарах. Халькогенидное стекло используется

для герметизации полупроводниковых приборов. Электропроводящие (полупроводниковые) стекла: халькогенидные и оксидные ванадиевые – находят широкое применение в качестве термисторов, фотосопротивлений.

Электротехнические стекла в зависимости от величины температурного коэффициента линейного расширения разделяются на платиновые (С89-2), молибденовые (С49-1) и вольфрамовые (С38-1). Каждая группа стекол используется для согласованных спаев с Mo, W и сплавами Fe-N. В марке электротехнического стекла указывается значение температурного коэффициента линейного расширения.

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

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

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

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

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

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

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

Оптические стекла, применяемые в оптических приборах и инструментах, подразделяют на *кроны*, отличающиеся малым преломлением ($n_d=1,50$), и *флинты* ($n_d=1,67$) – с высоким содержанием оксида свинца.

Термостойкое и тугоплавкое стекло.

«*Пирекс*» – термостойкое стекло на основе SiO₂ (80,5%) с повышенным содержанием В₂О₃ (12%), Na₂O (4%), а также оксидами алюминия, калия и магния.

«*Мазда*» – тугоплавкое стекло на основе SiO₂ (57,6%) с оксидами

алюминия (25%), кальция (7,4%), магния (8%) и калия. «Пирекс» и «Мазда» используются для изготовления изделий, используемых при повышенных температурах эксплуатации: оболочки термометров, смотровые стекла и др.

Легкоплавкое стекло. Эти стекла изготавливают на основе PbO (70%) с добавлением В₂O₃ (20%) или В₂O₃ (68,8%) с добавлением ZnO (28,6%) и Na₂O (2,6%); используются для изготовления эмалей, глазури и припоев для спаивания стекла.

Строительное стекло выпускают следующих видов: *листовое, облицовочное и изделия и конструкции из стекла.*

Листовое стекло изготавливают из стеклянной массы, в состав которой входят 71–73% SiO₂, 13,5–15% Na₂O, до 10% CaO, до 4% MgO и до 2% Al₂O₃. Масса 1 м² листового стекла 2–5 кг. Светопропускание – не менее 87%.

Листовое стекло вырабатывают трех сортов и в зависимости от толщины шести размеров (марок): 2; 2,5; 3; 4; 5 и 6 мм. Сорт листового стекла определяется наличием дефектов, к которым относятся: полосность – неровность на поверхности; *свиль* – узкие нитевидные полоски; пузыри – газовые включения и др. Ширина листов стекла 250–1600 мм, длина 250–2200 мм.

Промышленностью вырабатываются также специальные виды листового стекла: *витринное* (полированное), *теплопоглощающее*, *увиолевое* (пропускающее 25–75% ультрафиолетовых лучей), *закаленное*, *архитектурно-строительное* и др.

Листовое стекло – основной вид стекла, используемый для остекления оконных и дверных проемов, витрин, наружной и внутренней отделки зданий.

Облицовочное стекло применяют для отделки фасадов и внутренних помещений здания. К потребительским свойствам такого стекла относятся высокая декоративность (яркие цвета, блестящая поверхность), большая атмосферостойкость и долговечность. К группе облицовочных стекол относятся:

стемалит – листовый строительный материал из закаленного полированного (толщиной 6–12 мм) стекла, покрытого с внутренней стороны непрозрачной (глухой) керамической краской. Покрытие защищается со стороны помещения тонким слоем алюминия, нанесенным в вакууме. Применяется для внутренней и наружной облицовки зданий;

марблит – листовый строительный материал толщиной 12 мм из цветного глушеного стекла с полированной лицевой поверхностью и рифленой тыльной, может имитировать мрамор;

стеклянная эмалированная плитка – изготавливается из отходов листового стекла (стеклянная эмаль), наплавляемых на поверхность стекла, нарезанного на требуемые размеры (150x150, 150x70 мм при толщине 3–5 мм);

стеклянная мозаика – ковровая мозаика в виде мелких квадратных плиток (20x20 или 25x25 мм) из непрозрачного (глушеного) цветного стекла, выложенных в однотонные или мозаичные ковры;

смальта – кубики или пластинки толщиной 10 мм из цветной глушеной стекломассы, полученные отливкой или прессованием; применяется для изготовления мозаик.

Изделия и конструкции из стекла. К наиболее распространенным изделиям и конструкциям из стекла в строительной промышленности относятся:

стеклоблоки – полые блоки из двух отформованных половинок, сваренных между собой. Светопропускание – не менее 65%, светорассеяние – около 25% (светорассеяние повышают рифлением внутренней стороны блоков), теплопроводность – 0,4 Вт/(м·К). Применяются для заполнения световых проемов в наружных стенах и устройства светопрозрачных покрытий и перегородок;

стеклопакеты – два-три листа стекла, соединенных по периметру металлической рамкой (обоймой), между которыми создана герметически замкнутая воздушная полость. Применяются для остекления зданий;

стеклопрофилит – крупногабаритные строительные панели из профильного стекла, изготавливаемые методом непрерывного проката коробчатого, таврового, швеллерного и полукруглого профилей. Стеклопрофилит может быть армированным и неармированным, бесцветным и цветным. Применяется для устройства светопрозрачных ограждений зданий и сооружений.

Стекловолокно – волокнистый материал, получаемый из расплавленной стекломассы. Наиболее широко применяются бесщелочное алюмоборосиликатное Е-стекло, а также высокопрочное стекло на основе оксидов: SiO_2 , Al_2O_3 , MgO . Диаметр стекловолокна колеблется от 0,1 до 300 мкм. Форма сечения может быть в виде круга, квадрата, прямоугольника, треугольника, шестиугольника. Выпускаются и полые волокна. По длине волокно делится на штапельное (от 0,05 до 2–3 м) и непрерывное. Плотность стекловолокна 2400–2600 кг/м³. Прочность элементарных стеклянных волокон в несколько десятков раз выше объемных образцов стекла: прочность на растяжение достигает 1500–3000 МПа для непрерывных волокон диаметром 6–10 мкм. Стекловолокно имеет высокие тепло-, электро- и звукоизоляционные свойства, оно термо- и химически стойко, негорюче, не гниет.

Поверхность стеклянных волокон при транспортировке и различных видах переработки замазывают для предотвращения истирания, так как от состояния поверхности волокон зависит их прочность. Из стекловолокна изготавливают *стекловату*, *ткани* и *сетки*, а также *нетканые материалы* в виде жгутов и холстов, стекломатов.

Стекловата – материал из стеклянных волокон, диаметр которых для изготовления теплоизоляционных изделий не должен превышать 21 мкм. Структура ваты должна быть рыхлой – количество пряжей, состоящих из параллельно расположенных волокон, не более 20% по массе. Плотность в рыхлом состоянии не должна быть более 130 кг/м³. Теплопроводность – 0,05 Вт/(м·К) при 25 °С. Стеклянную вату из непрерывного волокна применяют для изготовления теплоизоляционных материалов и изделий при температурах изолируемых поверхностей от –200 до +450 °С.

Стекловата из супертонкого волокна имеет плотность 25 кг/м³, теплопроводность 0,03 Вт/(м·К), температурах эксплуатации от –60 до +450 °С, звукопоглощение 0,65–0,95 в диапазоне частот 400–2000 Гц. Стекловата из супертонкого волокна, а также изделия на ее основе используются в строительстве в качестве звукоизоляционного материала.

Стекломаты (АСИМ, АТИМС, АТМ-3) – материалы, состоящие из стекловолокон, расположенных между двумя слоями стеклоткани или

стеклосетки, простеганной стеклонитками. Они применяются при температурах 60–600 °С в качестве армирующих элементов в композиционных материалах.

Стеклорубероид и *стекловолок* – рулонные материалы, получаемые путем двухстороннего нанесения битумного (битумно-резинового или битумно-полимерного) вяжущего вещества, соответственно, на стекловолокнистый холст или стекловолок и покрытия с одной или двух сторон сплошным слоем посыпки. Сочетание биостойкой основы и пропитки с повышенными физико-механическими свойствами позволяет достичь долговечности для стеклорубероида около 30 лет.

В зависимости от вида посыпки, предотвращающей слипание при хранении в рулонах, и назначения стеклорубероид выпускают следующих марок: С-РК (с крупнозернистой посыпкой), С-РЧ (с чешуйчатой посыпкой) С-РМ (с пылевидной или мелкозернистой посыпкой). Применяют стеклорубероид для верхнего и нижнего слоев кровельного ковра и для оклеенной гидроизоляции.

Гидростеклоизол – гидроизоляционный рулонный материал, предназначенный для гидроизоляции железобетонных обделок туннелей (марка Т), пролетных строений мостов, путепроводов и других инженерных сооружений (марка М).

Гидростеклоизол состоит из стеклоосновы (*тканой* или *нетканой сетчатки, дублированной стеклохолстом*), покрытой с обеих сторон слоем битумной массы, в которую входят битум, минеральный наполнитель (около 20%) с молотым тальком, магнезитом, а также пластификатором. Отличается помимо высокой водонепроницаемости хорошими прочностными показателями при растяжении в продольном направлении. Он выдерживает разрывную нагрузку при высшей категории качества 735 Н. Теплостойкость 60–65 °С, температура хрупкости – от –20 до –10 °С.

Гидростеклоизол наклеивают без применения мастик – равномерным плавлением (например, используя пламя газовой горелки) его поверхности.

Пеностекло (ячеистое стекло) – ячеистый материал, получаемый спеканием тонко измельченного стекольного порошка и порообразователя. Вырабатывают из стекольного боя либо используют те же сырьевые материалы, что и для производства других видов стекла: кварцевый песок, известняк, соду и сульфат натрия. Порообразователями могут быть кокс и известняк, антрацит и мел, а также карбиды кальция и кремния, выделяющие при спекании углекислый газ, образующий поры.

Пеностекло имеет специфическое строение – в материале стенок крупных пор (0,25–0,5 мм) содержатся мельчайшие микропоры, что обуславливает малую теплопроводность (0,058–0,12 Вт/(м·К)) при достаточно большой прочности, водостойкости и морозостойкости. Пористость различных видов пеностекла составляет 80–95%; плотность 150–250 кг/м³; прочность 2–6 МПа. Обладает высокими тепло- и звукоизоляционными свойствами. Пеностекло – негорючий материал с высокой (до 600 °С) теплостойкостью. Легко обрабатывается (пилится, шлифуется); оно хорошо склеивается, например, с цементными материалами.

Щиты из пеностекла применяют для теплоизоляции ограждающих конструкций зданий (стен, перекрытий, кровель и др.), в конструкциях холодильников (изоляция поверхностей с температурой эксплуатации до 180 °С), для декоративной отделки интерьеров. Из пеностекла с открытыми порами изготавливают фильтры для кислот и щелочей.

Стеклопор получают путем фануляции и вспучивания жидкого стекла с минеральными добавками (мелом, молотым песком, золой ТЭС и др.). Выпускается трех марок: СЛ $\rho_0=15-40$ кг/м³, $\lambda=0,028-0,035$ Вт/(м·К); Л $\rho_0=40-80$ кг/м³, $\lambda=0,032-0,04$ Вт/(м·К).

В сочетании с различными связующими веществами стеклопор используют для изготовления штучной, мастичной и заливочной теплоизоляции. Наиболее эффективно применение стеклопора в ненаполненных пенопластах, так как введение его в пенопласт позволяет снизить расход полимера и значительно повысить огнестойкость теплоизоляционных изделий.

Армированное стекло – конструкционное изделие, получаемое методом непрерывного проката неорганического стекла с одновременным закатыванием внутрь листа металлической сетки из отожженной хромированной или никелированной стальной проволоки. Это стекло имеет предел прочности при сжатии 600 МПа, повышенную огнестойкость, безосколочно при разрушении, светопропускаемость – более 60%. Может иметь гладкую, кованую или узорчатую поверхность, быть бесцветным или цветным.

Армированное стекло применяют для остекления фонарей верхнего света, оконных переплетов, устройства перегородок, лестничных маршей и др.

4.3. Ситаллы

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

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

В состав ситаллов входят:

- *оксиды* – Li_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO и др.;
- *нуклеаторы* (катализаторы кристаллизации) – соли светочувствительных металлов – Au , Ag , Cu , являющиеся коллоидными красителями и присутствующие в стекле в виде тонкодисперсных частиц. Нуклеаторы являются дополнительными центрами кристаллизации (рис. 13). Они должны иметь кристаллическую решетку, подобную выделяющимся из стекла кристаллическим фазам, и способствовать равномерной кристаллизации всей массы;
- *глушители* (плохо растворимые частицы) – фтористые и фосфатные соединения, TiO_2 и др.

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

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

- плотность 2400–2950 кг/м³;
- температура размягчения 1250–1350 °С;
- низкая теплопроводность 2–7 Вт/(м·К);
- температурный коэффициент линейного расширения $(7–300) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.
- $\sigma_{\text{сж}}=7–2000$ МПа, $\sigma_{\text{в}}=112–160$ МПа, $\sigma_{\text{изг}}=7–350$ МПа;
- модуль Юнга 84–141 ГПа;
- хрупкость (при ударной вязкости 4,5–10,5 кДж/м²);
- микротвердость – 7000– 10500 МПа;
- высокая износостойкость;
- термостойкость – 200–700 °С (до 1100 °С);
- диэлектрические свойства;
- химическая стойкость;
- газонепроницаемость и нулевое водопоглощение.



Рис. 13. Схема кристаллизации стекла при образовании ситаллов с помощью нуклеаторов

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

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

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

стекла, металлизацией с последующей пайкой.

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

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

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

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

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

Шлакоситаллы – ситаллы из огненно-жидких металлургических шлаков. Плотность 600–2700 кг/м³; $\sigma_{сж}=250–550$ МПа, $\sigma_{изг}=65–130$ МПа, модуль упругости $E=11 \cdot 10^4$ МПа, рабочие температуры – до 750 °С, водопоглощение практически равно нулю; высокие кислото- и щелочестойкость.

Изделия из шлакоситалла дешевы и отличаются высокой долговечностью. Эти изделия используются для лестничных ступеней, плиток полов, внутренних перегородок, как кровельный и стеновой материал, для облицовки ответственных частей гидросооружений, а также в дорожном строительстве в качестве плит для тротуаров, дорожных покрытий. Листовой шлакоситалл (можно получать любого цвета) используется как декоративно-отделочный материал для наружной и внутренней облицовки сооружений. Шлакоситаллы могут быть получены любых цветов, а по долговечности они конкурируют с базальтами и гранитами.

Пеношлакоситалл – вспененный шлакоситалл с ячеистой структурой. Эффективный теплоизоляционный материал с незначительным водопоглощением и малой гигроскопичностью. Рабочие температуры – до 750 °С. Пеношлакоситаллы используют для утепления стен и звукоизоляции помещений, а также для изоляции трубопроводов теплотрассы и промышленных печей.

В машиностроении ситаллы применяют для изготовления подшипников, деталей двигателей, труб, жаростойких покрытий, лопастей компрессоров, точных калибров металлорежущих станков, метрологических мер длины, фильер для вытягивания синтетического волокна, абразивов для шлифования; в химическом машиностроении – пар трения плунжеров, деталей химических насосов, реакторов, мешалок, запорных клапанов. Радио- и электротехнические ситаллы используются для изготовления подложек, оболочек, плато, сетчатых

экранов, антенны обтекателей и др., а также как жаростойкие покрытия для защиты металлов от действия высоких температур. Фототехнические ситаллы применяются для изготовления сетчатых экранов телевизоров, дорожных знаков, зеркал телескопов, для замены фотоэмульсий диапозитивов, на шкалах приборов и др. Разрешающая способность и качество изображения у фотоситаллов выше, чем у обычных фотоэмульсий.

4.4. Вопросы по теме «Стекла»

1. Какое строение имеет стекло? Что входит в состав стекла?
2. Как классифицируют стекло по химическому составу и назначению?
3. Какими свойствами обладает стекло?
4. Что такое ситалл, триплекс?

5. КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

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

5.1. Общие сведения, классификация керамических материалов

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

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

При нагреве глины во время спекания в ней начинают последовательно происходить химические и физико-химические процессы, приводящие к полному и необратимому изменению ее структуры:

- 1) удаление химически связанной воды (500–600 °С);
- 2) разложение обезвоженной глины на оксиды (800–900 °С);
- 3) образование новых водостойких и тугоплавких минералов (1000–1200 °С);
- 4) образование некоторого количества расплава из легкоплавких компонентов глины (900–1200 °С);
- 5) образование прочного камневидного материала за счет связывания твердых частиц образовавшимся расплавом.

Состав керамики образован многокомпонентной системой, включающей:

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

- *стекловидную (или аморфную) фазу* (1–40%) – прослойки стекла, химический

состав которого отличается от химического состава кристаллической фазы. Стекловидная фаза ухудшает механическую прочность и тепловые показатели, однако стеклообразующие компоненты (глинистые вещества) облегчают технологию изготовления изделий;

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

Керамика – изотропный материал, так как представляет собой поликристаллическое вещество с мелкими беспорядочно расположенными кристаллами. Керамику с анизотропией свойств получают на основе монокристаллов. Сегнето- и пьезокерамику получают при сохранении остаточной поляризации.

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

- плотность 1800–3900 кг/м³ и более;
- водопоглощение – для пористой керамики 6–20% по массе (12–40% по объему), а для плотной – 1–5% по массе (2–10% по объему);
- теплопроводность в зависимости от пористости и химического состава 0,8–1,16 Вт/(м·К). Сравнительно высокая теплопроводность у керамики на основе Al₂O₃ и, особенно на основе BeO;
- $\sigma_{\text{раст}}=30\text{--}300$ МПа, $\sigma_{\text{сж}}=3000$ МПа и более;
- твердость, близкая к твердости алмаза;
- высокая хрупкость;
- высокое электрическое сопротивление, отличные диэлектрические свойства;
- водо-, химическая, коррозионная и жаростойкость.

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

Способами воздействия на свойства керамических изделий являются химико-термическая обработка и использование покрытий, в том числе *глазури*.

Глазурь – защитно-декоративное стекловидное покрытие на керамике, закрепленное обжигом.

Прочность керамики с таким покрытием повышается на 15–20%, что связано со сжимающими напряжениями в поверхностном слое, которые возникают из-за разницы температурных коэффициентов линейного расширения керамики и глазури. Однако глазурь увеличивает электрические потери, поэтому ее не применяют в высокочастотной электрической керамике.

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

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

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

Фаянс, полуфарфор и фарфор получают на основе жгущихся белых глин, каолинов, кварца и полевого шпата, взятых в различных соотношениях. Они обладают различной пористостью, что определяет механические свойства и водопоглощение. Водопоглощение фаянса 10–12%, предел прочности при сжатии обычно до 100 МПа. Полуфарфор по сравнению с фаянсом имеет более спекшийся черепок (водопоглощение 3–5%), и его прочность выше ($\sigma_{сж}$ =150–200 МПа). Фарфор отличается еще большей плотностью (водопоглощение 0,2–0,5%) и прочностью ($\sigma_{сж}$ до 500 МПа), что позволяет изготавливать из него тонкостенные изделия.

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

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

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

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

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

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

К числу новых по структуре керамических материалов следует отнести волокнистые керамические материалы, получаемые спеканием, например, аморфного кварцевого волокна. Керамику с плотной структурой используют в качестве вакуумной, пористую и волокнистую – как термоизоляционный материал и материал для высокотемпературных жидкостных и газовых фильтров.

По назначению керамику делят на конструкционную, инструментальную, техническую и бытовую.

Конструкционная керамика производится как строительная и машиностроительная.

В строительстве конструкционную керамику используют как долговечный материал, стойкий против износа, нагрева и агрессивных сред. По назначению строительные керамические материалы и изделия делят следующие виды:

1. Кирпич обыкновенный, кирпич и камни пустотелые и пористые, крупные

блоки и стеновые панели из кирпича и камней.

Основные свойства керамических кирпичей:

- плотность сплошного кирпича – 1600–1900 кг/м³;
- теплопроводность сплошного кирпича – 0,7–0,82 Вт/(м·°С);
- по плотности и теплотехническим свойствам керамические

кирпичи делят на три группы: *эффективные* – с высокими теплотехническими свойствами плотностью не более 1400–1450 кг/м³; *условно-эффективные* – плотностью 1450–1600 кг/м³; *обыкновенный кирпич* – плотностью свыше 1600 кг/м³;

- водопоглощение кирпича марки выше 150 должно быть не менее 6%, а других марок – не менее 8% (это требует определенной пористости кирпича, иначе он станет слишком теплопроводным и будет плохо сцепляться со строительным раствором);

- предел прочности на сжатие определяет марку – 250, 300 и т.д.;

- морозостойкость кирпича должна быть не менее 15 циклов попеременного замораживания и оттаивания (предусмотрены и более высокие марки по морозостойкости – Р 25, 35 и 50). Кирпич не должен иметь механических повреждений и сквозных трещин. На одном кирпиче допускается не свыше двух *отбитостей ребер* и *углов* размером по длине ребра не более 15 мм. На отдельных кирпичах может быть допущена одна сквозная трещина протяженностью не более 30 мм по ширине кирпича.

Керамический кирпич применяют преимущественно для кладки стен зданий, изготовления сборных стеновых панелей, кладки печей и дымовых труб.

2. Пустотелые камни, балки и панели из пустотелых камней.

Пустотелые элементы перекрытий включают:

- камни для армокерамических балок плотностью не более 1300 кг/м³;
- камни для часторебристых перекрытий плотностью не более 1000 кг/м³;
- камни для накатов плотностью до 1000 кг/м³.

3. Кирпич и камни керамические лицевые, ковровая керамика, плитки керамические фасадные.

Фасадные керамические изделия применяют для облицовки фасадных поверхностей стеновых панелей, блоков, цоколей зданий, лоджий, для отделки архитектурных элементов фасада зданий – поясов, карнизов – и создания декоративных панно. Для отделки сборных конструкций на заводах используют *коврово-мозаичные плитки* размерами 48x48 и 22x22 мм толщиной 2–4 мм, *плитки типа «кабанчик»* размером 120x65x7 мм, *типа брекчи* – ковры, набранные из плиточного боя. Для облицовки готовых кирпичных и бетонных стен применяют глазурированные и неглазурированные крупногабаритные (250x140x10 мм) и цокольные (150x75x7 мм) плиты. Эти плиты должны иметь спекшийся черепок и водопоглощение не более 5%.

Лицевые кирпичи и керамические камни применяют для кладки и одновременной облицовки наружных и внутренних стен зданий, возводимых из штучных изделий (кирпича, камня). Подобрать состав керамической массы и, регулируя режим отжига, можно получить кирпич белого, кремового, коричневого цветов. Выпускают *лицевые кирпичи* и *керамические камни* с гладкой, а также

рельефной или офактуренной лицевой поверхностью. На лицевой грани не допускаются трещины и отколы.

Керамические облицовки относятся к числу наиболее экономичных наружных облицовок.

4. Плиты и плитки для стен и полов.

Керамические плитки для внутренней облицовки внутренней облицовки стен изготавливаются с пористой структурой, лицевая поверхность их покрывается глазурью, которая придает плиткам водонепроницаемость и стойкость против воздействия слабых растворов кислот и щелочей.

Для внутренней облицовки стен выпускают разнообразные по форме плитки: квадратные (150x150 мм), прямоугольные с прямыми кромками (150x100 и 150x75 мм).

Плитки изготавливаются плоскими, рельефными, орнаментированными, с цветными рисунками.

Керамические плитки для полов изготавливают из тугоплавких и огнеупорных каолиновых глин с различными добавками и, если требуется, окрашивающих примесей. Полы из керамических плиток практически водонепроницаемы, характеризуются малой истираемостью, не дают пыли, легко моются, стойки к действию кислот и щелочей. Недостатком плиток является большая теплопроводность (полы холодные), не позволяющая применять их в жилых помещениях. Плитки изготавливают квадратные, прямоугольные, шестигранные, восьмигранные, треугольные; длина граней 50–150 мм и толщина 10–13 мм.

Керамические санитарно-технические изделия изготавливают из фаянса, полуфарфора и фарфора.

Из фаянса преимущественно методом литья производят унитазы, умывальники, смывные бачки, ванны и др. Полуфарфор и фарфор применяются для производства более тонкостенных изделий.

Поверхность санитарно-технических изделий обязательно покрывается глазурью, что придает им водонепроницаемость. Изделия санитарно-технической керамики белые, иногда светло-желтые, должны иметь правильную форму, ровную, гладкую и чистую поверхность без искривлений, равномерно покрытую глазурью; они должны быть хорошо обожжены.

5. Керамическая черепица. Керамическая черепица должна выдерживать не менее 25 циклов попеременного замораживания и оттаивания в насыщенном водой состоянии.

6. Дренажные и канализационные трубы.

Дренажные трубы производят из кирпичных высокопластичных глин.

Для этих труб водопоглощение черепка допускается не более 15%, морозостойкость – не ниже 15 циклов. Промышленность выпускает *гладкие неглазурованные трубы без раструбов* или *глазурованные с раструбом и перфорацией на стенках*. Применяют трубы при мелиоративных работах, а также при осушении.

Канализационные трубы изготавливают из пластичных огнеупорных или тугоплавких глин. Они должны выдерживать гидростатическое давление не менее 0,2 МПа. Водопоглощение черепка труб: не более 9% для I сорта и 11%

для II сорта. Поверхность труб снаружи и внутри покрывают кислотостойкой глазурью. Длина канализационных труб 800–1200 мм, внутренний диаметр 150–600 мм. Эти трубы на одном конце имеют раструб. Канализационные трубы применяют для отвода сточных и щелочных вод.

7. Теплоизоляционные, огнеупорные, кислотоупорные и другие изделия.

Для высокотемпературной теплоизоляции различных промышленных печей и тепловых агрегатов используют волокнистые керамические материалы – *алюмосиликатные волокна*, обладающие высокой прочностью, термической стойкостью и малой теплопроводностью.

Волокнистые керамические материалы способны по сравнению с кремнеземными (близкими по свойствам) материалами длительно выдерживать температуры 1650–1700 °С, не боятся примесей и обладают в 2–2,5 раза более высокой прочностью. Основными недостатками, сдерживающими применение волокнистых материалов, являются низкие прочность и коррозионная стойкость и заметное пылевыведение, что требует использования специальных объемных и поверхностных покрытий (высокотемпературные коррозионно-стойкие терморегулирующие покрытия).

Керамические огнеупорные изделия получают отливкой из расплава или обжигом минеральной смеси. Большинство керамических огнеупорных изделий (*огнеупоров*) – это керамика на основе SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO , а так же на основе SiO , Si_3N_4 и других бескислородных соединений. Возможные температуры эксплуатации оксидов, карбидов, боридов и нитридов 1600–2500 °С, жаропрочных сталей и сплавов – 800–1200 °С, молибдена – 1500 °С, вольфрама – 1800 °С. Наибольшее распространение в строительстве и промышленности строительных материалов получили кремнеземистые и алюмосиликатные огнеупорные изделия.

Керамические огнеупорные изделия классифицируют *по огнеупорности, пористости, химико-минеральному составу и способу изготовления.*

По огнеупорности керамические огнеупорные изделия могут быть *огнеупорными* (1580–1770 °С), *высокоогнеупорными* (1700–2000 °С) и *высшей огнеупорности* (более 2000 °С). В зависимости от пористости керамические огнеупорные изделия подразделяются на *особо плотные огнеупоры* – пористость менее 3%, *высокоплотные огнеупоры* – пористость 3–10%, *плотные огнеупоры* – пористость 0–20%, *обычные огнеупоры* – пористость 20–30%, *легковесные огнеупоры (теплоизоляционные)* – пористость 45–85%.

Керамические огнеупорные изделия применяют для строительства промышленных печей, топок и аппаратов, работающих при высокой температуре.

К химически стойкой керамике относится глиношамотная керамика с грубозернистой структурой, а также фарфор. Керамические кислотоупорные изделия должны обладать *кислотостойкостью*, которая характеризует их нерастворимость в кислотах (за исключением плавиковой кислоты) и щелочах. Такие изделия изготавливают из глин, не содержащих примесей, понижающих химическую стойкость (карбонаты, гипс, серный колчедан и т.п.).

К керамическим кислотоупорным изделиям относят:

- *кислотоупорный кирпич* марок 150–250 кислотостойкостью не менее 92–96%, водопоглощением не более 8–12%, термостойкостью не менее двух теплосмен;

- *плитки кислотоупорные и термокислотоупорные* марки 300 кислотостойкостью 96–98%, водопоглощением не более 6–9%, термостойкостью не менее 2–8 теплосмен;

- *трубы и фасонные части* к ним марок 300–400 кислотостойкостью не ниже 97–98%, водопоглощением не более 3–5%. Кислотоупорный кирпич и плитки служат для футеровки башен и резервуаров на химических предприятиях, а также печей для обжига серного колчедана, для устройства полов в цехах с агрессивными средами и т.п. Керамические кислотоупорные трубы применяют для перекачки неорганических и органических кислот и газов при разрежении или давлении до 0,3 МПа.

8. *Дорожный (клинкерный) кирпич*. *Дорожный кирпич* вырабатывают из тугоплавких глин, обжигая их до спекания. Дорожный кирпич имеет марки 400, 600 и 1000. Его водопоглощение должно быть 2–6%, морозостойкость – 50–100 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Дорожный кирпич можно применять для мощения дорог и тротуаров, устройства полов промышленных зданий, кладки канализационных коллекторов.

9. *Керамзит. Заполнители для легких бетонов*

Искусственный пористый заполнитель типа гравия для легких бетонов.

Размер зерен 5–40 мм. Получают обжигом легкоплавких вспучивающихся глин.

Из машиностроительной керамики изготавливают поршни и головки блоков цилиндров (Si_3N_4), свечи зажигания (Al_2O_3), лопасти газовых турбин (MoAl_2), вакуумстойкий смазочный материал (MoS_2) и др.

Как *инструментальный материал* используется *корундовая и сверхтвердая керамика*.

Корунд известен в технике природными и синтетическими разновидностями. Природные разновидности корунда – рубин, сапфир, топаз, аквамарин, синтетические – корундовая керамика, среди изделий которой – микролит и электрокорунд. Наиболее распространенное корундовое изделие – *микролит* (марка ЦМ-332) – получают спеканием при 1710–1750 °С смеси тонкомолотого технического глинозема и оксида магния. Микролит по свойствам превосходит другие инструментальные материалы: плотность – до 3960 кг/м³; $\sigma_{сж}$ = 5000 МПа, твердость – 92–93 НРА. Он обладает значительно большей красностойкостью (до 1200 °С), твердостью и режущей способностью, чем быстрорежущие стали и твердые сплавы.

Резцы с пластинками из микролита используют для обработки сталей, чугунов, цветных металлов, неметаллов (графита, дерева, пластмасс и др.). Из микролита изготавливают также фильеры, сопла песко- и дробеструйных аппаратов, волокна и другие детали, работающие на истирание при наиболее высоких температурах. Недостатки микролита – высокая хрупкость и затрудненность крепления пластинок к державкам.

Электрокорунд (корракс) – корундовая керамика из спеченного оксида алюминия с добавками Cr^{3+} , Fe^{3+} , получаемая плавкой в электрических печах

глиноземсодержащего сырья, имеющего не более 2% примесей.

Электрокорунд по твердости уступает лишь алмазу и имеет температуры плавления 1750–2050 °С. Электрокорунд широко используют в светотехнике (вместо нитей накаливания), в приборостроении (часовые камни и др.), в лазерах как излучающий элемент, в теплотехнике как огнеупорный материал и для изготовления литейных форм и стержней.

Сверхтвердые керамические материалы – композиционные керамические материалы, получаемые введением различных легирующих добавок и наполнителей в исходный *нитрид бора*. Структура таких материалов образована прочно связанными мельчайшими кристаллитами и, следовательно, они являются синтетическими поликристаллическими материалами.

Нитрид бора (*боразан*), имеющий алмазоподобное строение, является заменителем алмаза, стоек к окислению до 2000°С (алмаз начинает окисляться при 800°С).

К группе сверхтвердых керамических материалов относятся *композит 01 (эльбор-Р)*, *композит 02 (белбор)*, *композит 10 (гексанит-Р)*, а также *поликристаллический нитрид бора*.

Сверхтвердые керамические материалы используются для изготовления режущих пластин к инструментам для чистовой обработки труднообрабатываемых материалов и закаленной стали (более 55 HRC).

К *технической керамике* относятся *электро- и радиотехническая керамика*, *керметы*, *абразивные керамические материалы*, *пенокерамика* и др.

По электрическим свойствам керамику подразделяют на *собственно электротехническую*, применяемую при частотах до 20 тыс. Гц, и *радиотехническую*, используемую преимущественно при высоких (более 20 тыс. Гц) частотах. Электротехническая керамика по области применения делится на *изоляционную* (установочную), *конденсаторную* (сегнетоэлектрики) и *пьезокерамику*.

Изоляционная керамика должна иметь низкие потери, хорошие электроизоляционные свойства и прочность. Ведущую роль играет электрофарфор, в котором основные виды кристаллов представляют муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и SiO_2 . Изоляционная керамика применяется для изготовления изоляторов, колодок, плат, каркасов катушек и др.

Конденсаторная керамика должна иметь большую диэлектрическую проницаемость, малые потери и температурный коэффициент. Основу конденсаторной низкочастотной сегнетокерамики составляют твердые растворы титанатов бария (BaTiO_3 с добавками $\text{Zr}-\text{CM1}$), кальция (CaTiO_3) и стронция (SrTiO_3 –Т-7500), а также станнат стронция (SrSnO_3 – ВК-1) для варикондов. Высокочастотная конденсаторная керамика изготавливается на основе рутила TiO_2 (тиконд Т-80), титанатов кальция (CaTiO_3 – тиконд Т-150), циркония (ZrTiO_3 – термоконд Т-20) и станнатов (станнатная керамика) кальция CaSnO_3 и магния, MgSnO_3 и др. Использование конденсаторной керамики увеличивает надежность работы и теплостойкость конденсаторов и уменьшает их размеры.

Пьезокерамика – керамические материалы с пьезоэлектрическими свойствами. Структура пьезокерамики – твердые растворы на основе титанита

бария (ТБС и ТБКС), ниобата бария (НБС) и ниобата и титаната свинца (НТС). Для НТС продольный пьезомодуль d_{33} до $7 \cdot 10^{-10}$ К/Н, $\epsilon=400-1700$, максимальная температура эксплуатации 250 °С.

Пьезокерамику применяют для устройств генерации и приема ультразвука; датчиков давления, ускорения, вибрации, в системах зажигания двигателей, в трансформаторах и др.

В качестве радиотехнической высокочастотной керамики используется радиофарфор (муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), корундомуллитовая керамика КМ-1 (муллит и корунд Al_2O_3), ультрафарфор ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и Al_2O_3), алюминоксид Al_2O_3 , стеатит $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, цельзиан $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, поликор и микропит.

Миниатюризация электронной, вычислительной и СВЧ аппаратуры потребовала создания материалов с тангенсом угла диэлектрических потерь 0,0001–0,0002, в частности нитридов бора и кремния и композиций на их основе. Причем имеется много возможностей варьирования их свойств путем изменения химического состава и структуры, а также технологии получения изделий.

Абразивные керамические материалы (абразивы) – вещества повышенной твердости, применяемые в массивном или измельченном состоянии для механической обработки (шлифования, резания, истирания, заточки, полирования и т.д.) других материалов. Естественные абразивные материалы – *кремень, наждак, пемза, корунд, гранат, алмаз* и др.; искусственные абразивные материалы – *электрокорунд, карбид кремния, боразон, эльбор, синтетический алмаз* и др. По убыванию абразивной способности эти материалы располагаются так: синтетический алмаз, кубический нитрид бора, карбид бора, карбид кремния, карбид титана и электрокорунд. В настоящее время разрабатываются новые абразивные материалы на основе боридов и карбидов переходных металлов, а также типа *белбора*.

Основные характеристики абразивных материалов: твердость, прочность и износ, размер и форма абразивного зерна, абразивная способность, зернистость. С увеличением прочности этих материалов улучшается сопротивляемость усилиям резания, так как сопротивление сжатию у них в несколько раз больше, чем сопротивление растяжению. Прочность абразивных материалов на растяжение и сжатие снижается с повышением температуры шлифования.

Измельченный и классифицированный абразивный материал называют *шлифовальным*. Зернистость шлифовальных материалов определяется размером абразивных зерен, т.е. группой материалов по ГОСТ 3647–80: шлиф-зерно, шлифпорошки, микрошлифпорошки и тонкие микрошлифпорошки. Обозначение зернистости дополняют индексами В, П, Н и Д, которые характеризуют процентное содержание (массовую долю) основной фракции (36–60%).

Абразивные керамические материалы используются как в несвязанном виде (порошки, пасты, суспензии), так и в связанном (бруски, шлифовальные шкурки, круги, головки и др.).

5.2. Вопросы по теме «Керамические материалы»

1. Что такое керамика?
2. Как принято классифицировать керамику?
3. Что входит в состав керамических материалов?
4. Из каких операций состоит технология изготовления керамических материалов?
5. Каковы достоинства керамики?
6. С чем связаны недостатки керамики?
7. Где применяются керамические материалы?

6. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ¹

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

Макрообъем композиционных материалов (КМ) определяется габаритными размерами изготовленной из него детали и может достигать значительных величин. Например, размеры некоторых деталей химической аппаратуры из КМ, получаемых путем намотки волокнистого наполнителя со связующим, достигают 10 м и более. Дискретные элементы структуры КМ, представленные химически или физически разнородными веществами, в большинстве случаев имеют размеры до 10 мкм, а в некоторых материалах не более сотен микрометров.

6.1. Общие сведения о композиционных материалах

Композиционные материалы состоят из непрерывной матрицы, в которой равномерно распределены дискретные или непрерывные микрообъемы наполнителя зернистой (рис. 14, а) или волокнистой (рис. 14, б, в) формы. Матрица связывает отдельные элементы наполнителя в единый монолит. Механическая нагрузка, приложенная к КМ, воспринимается матрицей и через поверхности раздела фаз передается на элементы наполнителя. В качестве наполнителя обычно используют более прочное вещество, а матрицей должно быть более пластичное вещество.

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

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

¹ Автором главы Композиционные материалы является проф., докт. техн. наук Волков Г.М. (воспроизведено по изданию Волков Г.М., Зуев В.М. Материаловедение: учебник для студентов вузов - М.: Издательский центр "Академия", 2008. - 400 с.)

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

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

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

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

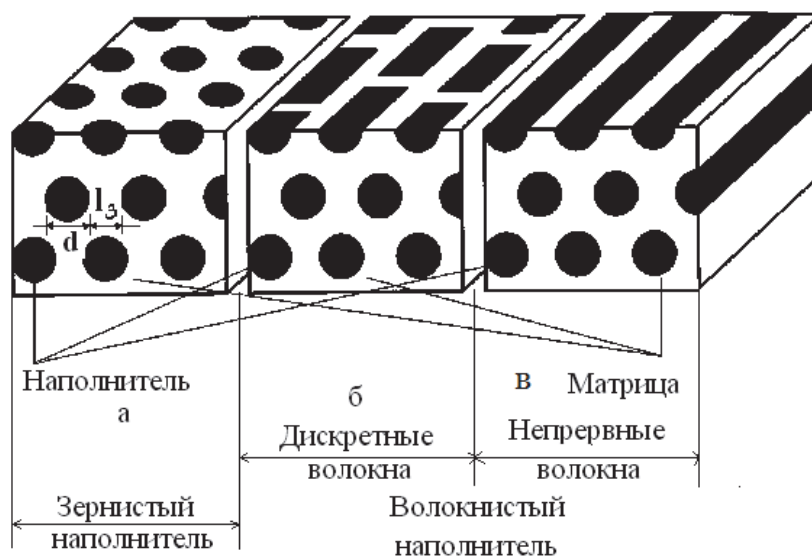


Рис. 14. Классификация композиционных материалов по виду наполнителя: а – с зернистым наполнителем; б – с дискретным волокнистым наполнителем; в – с непрерывным волокнистым наполнителем; d – диаметр зерна; l_z – межзеренное расстояние

Пространственная ориентация волокнистого наполнителя, не влияя на механизм контактного взаимодействия матрицы с волокном, оказывает влияние на условия передачи напряжения в объеме детали из КМ. Рациональная ориентация волокон позволяет оптимально использовать преимущества КМ при конструировании деталей машин, усиливая материал в наиболее нагруженных направлениях детали.

6.2. Матрица композиционных материалов

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

В качестве матрицы КМ используется ряд материалов, имеющих и самостоятельное применение, в том числе конструкционное (рис. 15).



Рис. 15. Классификация композиционных материалов по виду матрицы

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

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

Керамика имеет самостоятельное применение в качестве высокотемпературного материала. Существенный недостаток керамики заключается в низком сопротивлении механическим и тепловым ударам. Главная цель введения наполнителя в керамическую матрицу состоит в повышении термопрочности и ударной вязкости получаемого композита. Поэтому для армирования керамики используют преимущественно волокнистый наполнитель.

6.2.1. Металлическая матрица

Создание КМ на металлической матрице преследует цель устранить такие основные недостатки металлов, препятствующие их эффективному применению в качестве конструкционного материала, как большая плотность, низкая рабочая температура эксплуатации и низкая вязкость разрушения.

В качестве матрицы КМ наиболее широкое применение получили легкие и жаропрочные металлы и сплавы. Легкие металлы и сплавы позволяют получать максимальное значение удельной прочности КМ на их основе, особенно в сочетании с низкоплотными волокнами. Это обеспечивает максимальное уменьшение материалоемкости деталей машин, что приобретает особую важность применительно к транспортным средствам.

Из легких металлов *алюминий* получил наиболее широкое применение, что обусловлено наряду с ценным комплексом свойств его большими природными

ресурсами и соответственно большим объемом производства. К достоинствам алюминия относятся низкая плотность ($2,7 \text{ г/см}^3$) и высокая коррозионная стойкость при нормальных и повышенных температурах. Низкая температура плавления и высокая пластичность облегчают технологические процессы его переработки. Недостатком алюминия является его низкая прочность ($\sigma_b \sim 60 \text{ МПа}$). Поэтому при использовании в качестве матрицы КМ алюминий применяют преимущественно в виде сплавов с другими элементами.

Деформируемые сплавы алюминия, легированные магнием и марганцем, не подвергаются термической обработке. Это позволяет сократить время высокотемпературного контакта сплава с наполнителем в процессе изготовления КМ, т.е. уменьшить их химическое и диффузионное взаимодействие. Недостатком этой группы сплавов является их относительно низкая прочность (σ_b не более 200 МПа). Дюралюминий, основными легирующими элементами которого являются медь и магний, подвергается термической обработке. После закалки и старения прочность дюралюминия достигает $\sigma_b = 450 \text{ МПа}$.

В качестве литейных сплавов широко применяются сплавы алюминия с кремнием – силумины. По механическим свойствам они уступают деформируемым сплавам, кроме того, трудно предотвратимое химическое взаимодействие алюминия с наполнителем при литье приводит к разупрочнению армирующего волокна.

Рабочая температура алюминиевых сплавов не превышает $300 \text{ }^\circ\text{C}$, однако армирование их углеродными волокнами позволяет применять получаемый КМ при температурах до $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для создания жаропрочных КМ представляет интерес спеченный алюминиевый порошок (САП), который сам является КМ, упрочненным дисперсными частицами диоксида алюминия, на алюминиевой матрице и обладает высокой жаропрочностью при длительном нагреве до $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Минимальная среди металлов и сплавов конструкционного назначения плотность *сплавов магния* (около $1,8 \text{ г/см}^3$) является существенным достоинством для их использования в качестве матрицы при создании КМ с высокой удельной прочностью. Следует, однако, отметить, что работы по армированию магния и его сплавов сопряжены со значительными технологическими трудностями вследствие их плохой деформируемости и наличия рыхлой оксидной пленки на магниевых поверхностях.

Титановые сплавы обладают максимальной удельной прочностью по сравнению со сплавами на основе других металлов. Получили развитие работы по армированию титана и его сплавов волокнами тугоплавких соединений. Однако широкому использованию титановой матрицы препятствуют технологические трудности введения наполнителя в матрицу.

Жаропрочные сплавы используют для изготовления ответственных деталей, работающих под нагрузкой при рабочих температурах выше $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Наибольшее развитие получили жаропрочные *сплавы на основе никеля*. Путем сложного легирования никелевых жаропрочных сплавов удастся повысить их рабочие температуры до $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Армирование их углеродным волокном позволяет повысить жаропрочность материала еще на $150\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$.

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

Наряду с легкими и жаропрочными металлами и сплавами для создания КМ используют металлы и другого назначения.

6.2.2. Полимерная матрица

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

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

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

Полиамиды ударопрочны и обладают вибропоглощающими свойствами.

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

Из фторорганических полимеров в качестве КМ наиболее широко используют полифторэтилен, более известный под названием фторопласт и тефлон.

Фторопласт, как и капрон, служит матрицей КМ антифрикционного назначения, обладает стабильно низким значением коэффициента трения при температурах до 250 °С, в том числе и в глубоком вакууме.

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

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

Реактопласты по вязкости отличаются от термопластов, у первых она на несколько порядков ниже, что обусловило их преимущественное использование в технологии получения КМ. Наиболее распространены матрицы из

фенолформальдегидных и эпоксидных полимеров.

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

Для устранения присущих фенолформальдегидным полимерам недостатков (хрупкость, недостаточная химическая стойкость в окислительных средах) при использовании в качестве матрицы КМ их часто совмещают с полимерами других классов.

Организовано промышленное производство большого ассортимента пресс-масс, которые являются готовым полуфабрикатом для изготовления КМ. Пресс-массы выпускают в виде сыпучей смеси, состоящей из основных компонентов КМ: полимера и разных наполнителей со специальными технологическими и функциональными добавками.

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

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

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

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

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

Расклинивающий эффект влаги, проникающей в поры, приводит к дальнейшему снижению прочности материала, хотя полиорганосилоксановая матрица в отвержденном состоянии влагостойка. Добавками органических полимеров, которые повышают адгезию полиорганосилоксанов к наполнителю, удается повысить прочность и уменьшить влияние влажной атмосферы на прочность КМ.

Другим технологическим недостатком кремнийорганических смол является высокая температура их отверждения. Для большинства полиорганосилоксанов она составляет около 200 °С, что усложняет технологию получения материалов на их основе. Введение катализаторов и модифицирование кремнийорганических полимеров органическими смолами позволяет уменьшить температуру и сократить время их отверждения.

Полиорганосилоксаны некоторых марок отверждаются при нормальной температуре.

Основным достоинством кремнийорганических полимеров для использования в качестве матрицы КМ является их высокая термоокислительная стойкость. Если большинство органических полимеров в результате выдержки на воздухе при температуре 250 °С в течение 1 сут выгорают более чем на 90%, то потеря массы кремнийорганических полимеров в тех же условиях составляет менее 10%. Поэтому полиорганосилоксаны нашли преимущественное применение в технологии теплостойких КМ.

Теплостойкость кремнийорганических полимеров резко возрастает при введении в них дисперсных наполнителей, в частности, порошкообразных металлов. Например, кремнийорганические лаки, дисперсно-упрочненные алюминиевой пудрой, могут продолжительное время выдерживать температуру 300 °С и кратковременное воздействие температур до 550 °С.

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

Кроме того, кремнийорганические смолы подвержены действию ароматических углеводородов, таких как бензол, толуол и др., а также хлорированных растворителей, как, например, четыреххлористый углерод. Этот недостаток устраняют введением добавок небольших количеств полиэфирных смол или органических полимеров.

Необходимо отметить также токсичность исходного сырья и конечного кремнийорганического продукта, что является существенным недостатком, усложняющим технологию получения и переработки полиорганосилоксанов. Следует подчеркнуть, что в отвержденном состоянии кремнийорганические смолы нетоксичны. Это имеет большое значение для применения КМ с кремнийорганической матрицей.

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

Карбид кремния. Основным недостатком карбида кремния является его хрупкость. Поэтому матрицу из карбида кремния для конструкционного применения армируют преимущественно волокнами.

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

Углеродная матрица. В технологии получения КМ углеродная матрица образуется в результате термического разложения как термопластичных и термореактивных, так и газообразных углеводородов. При использовании термопластичных или термореактивных углеводородов углеродную матрицу

формируют твердые продукты пиролиза углеводородов, имеющие общее название *коксовый остаток*. В процессе пиролиза газообразных углеводородов выделяется *пиролитический углерод*, или *пироуглерод*, который служит матрицей, связывающей дискретные элементы наполнителя в единый монолит.

В качестве сырья для получения углеродной матрицы в технологии изготовления КМ наиболее часто используют термопластичную смесь углеводородов искусственного происхождения – *каменноугольный пек*. Находят применение также терморезистивные фенолформальдегидные полимеры.

Каменноугольный пек является твердым продуктом перегонки смолы, выделяющейся в процессе коксования каменных углей. В твердом состоянии при нормальной температуре пек стеклообразен, а при температурах выше температуры плавления приобретает вязкотекучие свойства. Формование заготовок КМ проводят при температурах выше температуры размягчения пека. Полученные заготовки подвергают термической обработке, в процессе которой происходит деструкция углеводородов, связывающих наполнитель. Удаление летучих приводит к формированию пористости матрицы из коксового остатка каменноугольного пека. Для достижения высокой прочности КМ необходимо обеспечить высокую прочность коксового остатка и его хорошую адгезию с наполнителем.

Прочность КМ пропорциональна выходу коксового остатка, так как наличие пор уменьшает живое сечение связующих мостиков между дискретными элементами наполнителя. Выходом коксового остатка и его адгезией к наполнителю можно управлять.

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

Среди углеродных материалов пиролитический углерод обладает минимальным значением реакционной способности к окислительным средам. При сопоставимых толщинах физико-механические свойства пиролитического углерода сопоставимы со свойствами высокопрочных углеродных волокон.

Свойства пиролитического углерода обеспечивают его существенное преимущество перед коксовым остатком углеводородов при использовании в качестве матрицы КМ. В частности, при насыщении искусственного графита до одинаковой плотности образцы, насыщенные пиролитическим углеродом, обладают в 1,5 раза большей прочностью, чем образцы, уплотненные коксовым остатком каменноугольного пека. Однако при выборе углеродной матрицы КМ следует учитывать основной технологический недостаток пироуглеродной матрицы.

Особенность пиролитических процессов заключается в том, что пиролитический углерод насыщает пористую основу путем постепенного осаждения на доступных газу поверхностях. Поэтому некоторая часть пор и пустот, первоначально

доступных газу, по мере увеличения толщины слоя пиролитического углерода может закупориваться полностью, прекращая поступление газа, т.е. остаются зоны неполностью заполненные матрицей. Этим пироуглеродная матрица существенно отличается от импрегнатов, вводимых в углеродный каркас в жидком виде, таких как полимеры, металлы и др.

6.3. Наполнитель композиционных материалов

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

Наполнителями для производства КМ могут служить практически все природные и созданные в процессе деятельности человека материалы после придания им определенных форм и размеров. В качестве наполнителей КМ наиболее широкое применение получили порошкообразные и волокнистые материалы естественного и искусственного происхождения (рис. 16).



Рис. 16. Классификация композиционных материалов по виду наполнителя

6.3.1. Зернистый наполнитель композиционных материалов

Среди *естественных наполнителей* отметим мел, каолин, тальк и др.

Мел CaCO_3 представляет собой мягкий минерал белого цвета, твердостью 3 по шкале Мооса. Данный минерал – осадочная горная порода, представляет собой очень распространенное природное вещество. Мел дешев, запасы его практически неограниченны, он нетоксичен, безвреден, не имеет запаха, это тонкозернистая разновидность известняка. При нагреве до $800\text{ }^\circ\text{C}$ мел разлагается, выделяя углекислый газ и образуя известь.

Мел используется для наполнения полимеров. Введение мела сокращает расход полимеров и уменьшает усадку КМ в процессе его формования и отверждения. Мел имеет минимальный усиливающий эффект по сравнению с другими наполнителями. По показателю преломления света мел близок к большинству полимеров. Поэтому при введении мела можно получать оптически однородные пластмассы практически любого цвета. Для получения пластмасс белого цвета к мелу добавляют диоксид титана, а черный цвет получают путем добавки технического углерода. Наиболее широко мел используется для наполнения фенолформальдегидных, эпоксидных и полиэфирных полимеров.

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

Тальк – вещество с химической формулой $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, представляет собой белый порошок с пластинчатыми частицами, твердость которых 1 по шкале Мооса (самая высокая твердость 10 у алмаза). Пластинчатая форма частиц повышает усиливающий эффект талька как наполнителя. Применяют тальк преимущественно для наполнения полипропилена и поливинилхлорида.

Нефелин и полевоы шпат являются безводными щелочными алюмосиликатами близкого состава. Куски полевого шпата раскалываются по плоскостям спайности, расположенным под углом 90° одна к другой, поэтому образующиеся частицы имеют форму блоков и прямоугольных осколков. Плоскости спайности нефелина расположены параллельно одна другой, поэтому при измельчении его частицы состоят из пластинок неправильной формы. Полевой шпат и нефелин безвредны для здоровья даже при попадании их пылевых частиц при дыхании внутрь.

Нефелин и полевоы шпат хорошо смачиваются и диспергируются в большинстве полимеров, обеспечивая низкую вязкость и высокую текучесть при высоких степенях заполнения. Наполненные ими полимеры прозрачны или полупрозрачны, обладают повышенной химической стойкостью и износостойкостью. Нефелином и полевым шпатом чаще усиливают поливинилхлорид и полиэфирные смолы.

Кварц в виде порошка получают путем измельчения кварцевого песка до зерен диаметром не более 150 мкм. На долю кварца приходится около 10% общего объема используемых порошковых наполнителей для полимеров. Введение кварцевого порошка уменьшает усадку полимеров и тем самым повышает стабильность размеров изделий из КМ. Кварцевый наполнитель повышает физико-механические свойства наполненных им полимеров и поэтому используется в технологии КМ конструкционного назначения.

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

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

Порошки железа производят распылением расплавленных стали или чугуна водяной струей под высоким давлением. Высококачественные порошки получают при электролизе растворов солей железа, а также при разложении карбонила железа.

Для получения порошков меди, никеля и кобальта используют методы

воздушного распыления расплавов, электролиза соответствующих солей или их восстановления водородом при высоких температурах и давлении. Расплавы свинца и цинка легко распыляются с образованием очень мелких частиц. Порошки циркония, гафния и титана получают из гидридов соответствующих металлов. При производстве порошков алюминия и его сплавов крупные куски обычно сначала дробят в молотковых дробилках, а затем измельчают в шаровых или вибрационных мельницах.

Мелкие порошки с частицами сферической формы получают путем распыления расплавов сильным воздушным потоком. По гранулометрическому составу различают порошки крупной (от 0,2 мм и менее), средней (от 0,1 мм и менее) и мелкой (от 0,05 мм и менее) фракций. Насыпная масса порошков находится в пределах 1,3–3,0 г/см³.

Технический углерод – это техническое название сажи. Сажа представляет собой порошкообразный продукт черного цвета, получаемый при неполном сгорании или термическом разложении углеводородов. Применение сажи в качестве черного красящего вещества известно с глубокой древности. Сажу использовали для изготовления черной туши, которой написаны старинные китайские манускрипты, относящиеся к 4 тысячелетию до н.э. В Древнем Египте папирусы исполняли черными чернилами, изготовленными на основе сажи.

Технический углерод состоит из частиц сферической формы, диаметр которых менее 50 нм. Частицы образуют более или менее разветвленные цепочки. Свойства технического углерода определяются, главным образом, двумя характеристиками: удельной поверхностью, которая зависит от размера дисперсных частиц, и степенью структурированности дисперсных частиц углерода в цепочки. Оба этих параметра зависят от технологических параметров процесса пиролиза.

Свыше 90% технического углерода в настоящее время получают печным способом: нефть впрыскивают в реактор с горячими продуктами сгорания топлив, где она термически разлагается с образованием дисперсных частиц технического углерода. Большую часть полученного продукта подвергают гранулированию для удобства транспортирования, хранения и использования технического углерода. Кроме печного в меньших масштабах используют также другие способы получения сажи: канальный, термический, ламповый, ацетиленовый.

Около 95% технического углерода расходуется на нужды резинотехнической промышленности и только менее 5% технического углерода используется в качестве наполнителя полимеров, при этом обеспечивается их экономия. Кроме того, технический углерод повышает устойчивость полимеров к воздействию теплоты и УФ-излучения, улучшает их перерабатываемость, а также позволяет изменять электрическую проводимость полимеров. Технический углерод часто используется для окраски полимеров, придавая им непрозрачность при очень малых концентрациях/

Аэросил представляет собой дисперсные частицы диоксида кремния сферической формы диаметром до 10 нм, иногда этот материал называют «белой сажой». Получают аэросил гидролизом хлорида кремния в токе кислородно-водородного пламени. Аэросил не токсичен, безвреден, даже при больших концентрациях не вызывает силикоз.

Аэросил применяют для наполнения резин и полимеров. Он хорошо диспергируется в большинстве полимеров, однако снижает их жидкотекучесть.

Микросферы являются сферическими стеклянными частицами диаметром до 700 мкм. Получают микросферы путем распыления расплава стекла. Преимущества микросфер в качестве наполнителя определяются их формой. Сферическая форма частиц обеспечивает минимальную вязкость полимеров в процессе получения КМ. Кроме того, сферическая форма частиц стекла обеспечивает их низкую абразивность, что значительно облегчает процессы переработки КМ из микросфер.

Введение микросфер в полимеры повышает физико-механические характеристики и твердость полученных КМ, увеличивает их износостойкость, водостойкость, коррозионную стойкость, вязкость разрушения и уменьшает их горючесть. Кроме того, введение микросфер снижает усадку и коробление изделий. Наилучший усиливающий эффект достигается при оптимальном сочетании микросфер с волокнистым наполнителем.

Около 80% производимых микросфер используется для получения светоотражающих материалов.

Наряду со сплошными применение нашли полые стеклянные микросферы, основным преимуществом которых является низкая плотность, не превышающая $0,7 \text{ г/см}^3$. Наиболее широко используются полые стеклянные микросферы со средним диаметром 75 мкм и плотностью $0,3 \text{ г/см}^3$. Большую часть полых микросфер применяют в качестве наполнителя полиэфирных и эпоксидных заливочных компаундов. Сферическая форма стеклянной оболочки полых микросфер позволяет ей выдерживать гидростатическое давление более 1000 МПа. Введение полых стеклянных микросфер в состав стеклопластиков увеличивает их жесткость и ударную вязкость. Особенно эффективным является использование полых микросфер в производстве искусственной древесины, неотличимой от натуральной.

Полые стеклянные микросферы получают в результате пропускания мелких стеклянных частиц, содержащих порофор, через высокотемпературную зону реактора. Частицы при этом плавятся или размягчаются, а порофор разлагается и формирует полость внутри частицы.

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

Интересным направлением утилизации дымовых выбросов является улавливание из них полых и сплошных керамических микросфер. Одновременно с защитой окружающей среды от загрязнений данный способ обеспечивает получение важного технического продукта при крайне низких экономических затратах.

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

Природные и искусственные вещества, обладающие высокой твердостью, используют в качестве наполнителя абразивных материалов. Абразивные материалы предназначены для шлифования и полирования самых разных материалов. Эти

операции осуществляются абразивным порошком в свободном состоянии, пастами, в состав которых кроме абразивного порошка входят вязкие смазывающие вещества, и абразивным инструментом. Абразивный инструмент выполнен из КМ, изготовленного в виде кругов, брусков и шкурки. В таком КМ зерна соединены абразивным наполнителем металлической, полимерной или керамической матрицы. Наибольшее применение в металлообработке получили карбид бора, корунд, карборунд и сверхтвердые материалы – алмаз и кубический нитрид бора. Их абразивную способность оценивают по массе сошлифованного эталонного материала, в качестве которого используют неорганическое стекло, при одинаковом расходе абразива.

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

Путем спекания порошка корунда получают так называемый *микролит* в форме режущих пластин, фильер и других готовых к использованию изделий. Красностойкость микролита 1200 °С. По износостойкости режущий инструмент из микролита в 2 раза превосходит твердосплавный инструмент, а износостойкость микро-литовых фильер в десятки раз выше стойкости металлических фильер.

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

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

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

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

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

Субмикропорошки используют для получения максимального класса

чистоты обработки поверхности полупроводниковых материалов и специальных зеркал для лазерной техники.

Кубический нитрид бора является кристаллографическим аналогом углерода, электронные свойства химической связи атомов В–N во многом схожи со связью между атомами углерода С–С. Свойства нитрида бора с тетраэдрической ячейкой кристаллической решетки схожи со свойствами алмаза. Кубический нитрид бора также имеет высокую твердость, лишь немногим уступая алмазу. Однако, в отличие от алмаза, он абсолютно инертен к окислительным средам как при нормальных, так и повышенных температурах. Кубический нитрид бора сохраняет высокую твердость при повышенных температурах, его красностойкость составляет 1500 °С. Отмеченные отличия дают кубическому нитриду бора определенные преимущества при использовании в качестве абразивного материала.

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

6.3.2. Волокнистый наполнитель композиционных материалов

Естественные наполнители. Наибольшее применение в технологии КМ находят две разновидности волокнистых наполнителей естественного происхождения – асбест и волластонит.

Асбест – название группы силикатных минералов, обладающих волокнистым строением.

Волокна асбеста состоят из множества плотно упакованных полых микрофибрилл с наружным диаметром до 40 нм и диаметром полости около 5 нм.

Прочность асбестовых волокон достаточно высокая. Предел прочности при растяжении лучших сортов асбеста превышает 3000 МПа, что в 5 раз выше прочности наиболее распространенной в машиностроении стали 45. Однако изгиб, скручивание и другие виды деформации в процессе добычи и последующей переработки асбеста существенно снижают его прочность.

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

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

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

каучука, битума, маслосмоляных смесей и др.

Волластонит (химическая формула CaSiO_3) – природный минерал, состоит из кристаллов игольчатой формы, имеющих белый цвет. Добыча его организована в промышленном масштабе. На долю волластонита как природного наполнителя приходится до 15% общего расхода наполнителей, используемых в промышленности пластмасс.

Искусственные наполнители. Сырьем для получения волокнистых наполнителей могут служить разные исходные вещества. Наибольшее применение в технологии КМ получили металлические, стеклянные, полимерные, углеродные, корундовые, карборундовые и борные волокна. Усредненные характеристики их физико-механических свойств представлены в табл. 2.

Высокопрочная металлическая проволока является одним из самых доступных видов волокон. В качестве наполнителя она используется, главным образом, в сочетании с металлической и керамической матрицами.

Для армирования металлов рекомендуется проволока из нержавеющей стали. К ее достоинствам относится менее интенсивное, по сравнению с углеродистыми сталями, взаимодействие с металлической матрицей. При использовании наиболее широко употребляемой алюминиевой матрицы в процессе изготовления КМ возможно образование хрупкого интерметаллида FeAl_3 , который образуется преимущественно в результате взаимодействия алюминия с ферритной фазой и существенно менее активно с аустенитной и мартенситной структурами.

Таблица 2

Характеристика волокнистого наполнителя композиционных материалов

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

Поэтому для изготовления наполнителя металлических матриц используют также хромоникелевые сплавы аустенитного и мартенситного классов. Прочность мартенситной проволоки в 1,5 раза выше, чем аустенитной. Однако вследствие отсутствия фазовых превращений при нагревании аустенитная проволока способна воспринимать нагрузки при повышенных температурах.

Проволоку с высокими физико-механическими показателями получают

также из никелевых, ферроникелевых и кобальтовых сплавов.

Прочность проволоки из нержавеющей стали находится в среднем на уровне 2500 МПа. Легирование стали кобальтом позволяет существенно повысить ее прочность. Например, прочность проволоки из стали, легированной 2% кобальта, около 4000 МПа, а при введении в сталь 4% кобальта ее прочность достигает 5000 МПа.

Титановая проволока имеет высокую удельную прочность, относительную инертность, сохраняет прочностные характеристики до температур 400 °С. Прочность проволок из титановых сплавов находится на уровне 1700 МПа. Широкому использованию титановой проволоки в качестве упрочняющего наполнителя КМ препятствует техническая сложность и высокая трудоемкость их производства, а также трудности обеспечения прочности адгезионного контакта с металлической матрицей.

Технологические трудности характерны и для производства бериллиевой проволоки. Однако, несмотря на эти трудности, а также на токсичность бериллия, проволока из него привлекает большое внимание вследствие высоких значений удельной прочности и модуля упругости. Прочность бериллиевой проволоки находится на уровне 1400 МПа, что при плотности бериллия 1,8 г/см³ соответствует удельной прочности до 80 км. Удельная жесткость бериллиевой проволоки достигает 16 тыс. км.

Молибденовая и вольфрамовая проволоки привлекают внимание вследствие высоких предела прочности и модуля упругости при высоких температурах. Молибденовая проволока имеет предел прочности около 2500 МПа. Проволока из вольфрамового сплава имеет наиболее стабильную прочность в широком температурном интервале. Предел прочности вольфрамовой проволоки находится на уровне 5000 МПа.

Стекланные волокна изготавливают из расплавленного стекла методом вытягивания или раздува стеклальной струи, которые в зависимости от способа формирования называют соответственно непрерывными или штапельными волокнами.

Для получения *непрерывного волокна* расплав стекла пропускают через отверстия (фильеры) диаметром около 1 мм. Выходящая из фильеры нить наматывается на быстро вращающийся барабан. В процессе намотки нить вытягивается в волокно диаметром около 10 мкм. Отдельные волокна соединяются в одну прядь, в которой может содержаться до 100 волокон. Чтобы волокна не слипались одно с другим и для защиты их от разрушения при трении одного о другое, детали перерабатывающего оборудования и поверхность волокон в процессе их вытягивания из нити покрывают замасливателем.

Замасливатель уменьшает адгезию между волокном и полимером, ухудшая свойства стеклопластиков. Поэтому в технологию композиционного материала вводят операцию термохимического удаления замасливателя и нанесения на их поверхность *аппрета*, чаще всего на кремнийорганической основе. Аппрет резко повышает адгезию стеклального волокна со связующим полимером.

Штапельные волокна получают путем раздувания струй расплава стекла

воздухом или паром на короткие волокна диаметром до 20 мкм. Прочность штапельных волокон в 2–3 раза меньше прочности непрерывных волокон вследствие отсутствия у штапельных волокон ориентационного эффекта.

Для использования КМ при повышенных температурах применяют кварцевое волокно. Его получают путем вытяжки кварцевых стержней, нагретых до пластического состояния. Максимальное значение прочности кварцевых волокон диаметром 0,8 мкм достигает 10000 МПа. Прочность кварцевых волокон сохраняет высокое значение при повышенных температурах.

Кроме использования в качестве наполнителя КМ стеклянные (оптически прозрачные) волокна находят не менее широкое применение для изготовления световодов. *Световоды* – это жгуты из волокон диаметром 150–1000 мкм, сердцевина которых имеет повышенный показатель преломления света по сравнению с оболочкой. Луч света, многократно отражаясь от оболочки, идет вдоль волокна, не выходя в окружающее пространство. Изображение освещенного объекта передается по изогнутому произвольным образом световоду в виде мозаики из отдельных точек. Каждая точка изображения соответствует одному стекловолокну. В световоде диаметром 5 мм помещается несколько десятков тысяч отдельных волокон, что гарантирует высокое качество передаваемого изображения объекта.

Органические волокна имеют промышленную основу для крупнотоннажного производства. Среди них наиболее перспективны волокна на основе ароматического полиамида (материал известен под названием *кевлар*).

Волокна из ароматического полиамида обладают высокой химической стойкостью, не взаимодействуют с органическими растворителями, а также с моторным топливом и смазками. Они не плавятся и не подвергаются деструкции до 400 °С и сохраняют длительную прочность при температурах до 200 °С. То, что они негорючи, имеет большое практическое значение. Основные свойства кеврала представлены в табл. 2

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

Углеродные волокна получают путем термической обработки полимерных волокон из вискозы или полиакрилонитрила, последние сокращенно называют ПАН-волокна. Текстильной переработке углеродных волокон препятствует их низкая пластичность и хрупкость, поэтому текстильная форма углеродных волокнистых материалов закладывается на стадии исходных полимерных волокон.

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

При выборе сырья для производства углеродного волокна необходимо учитывать, что для вискозного волокна сырьевая база более развита, чем для

ПАН-волокон, но ПАН-волокна имеют более высокий выход углерода в процессе карбонизации. В процессе термодеструкции ПАН-волокон выделяется значительное количество ядовитого соединения HCN, утилизация которого значительно усложняет аппаратное оформление технологического процесса термической обработки.

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

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

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

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

Углеродные волокна выпускают в виде жгута, состоящего из десятков тысяч отдельных волокон – *филаментов* – диаметром около 7 мкм. Филамент, в свою очередь, состоит из нескольких тысяч микрофибрилл 1 (рис. 17, а), взаимоориентированное расположение которых частично является слепком надмолекулярной структуры исходного полимера и частично привнесено вытяжкой исходного волокна в процессе термической обработки. Степень ориентации анизотропного углеродного волокна регулируют путем искусственного вытягивания волокна в процессе термической деструкции. С увеличением степени вытягивания возрастают прочность и жесткость волокна.

Основные свойства углеродных волокон представлены в табл. 2.

Борные волокна получают путем химического осаждения бора из газовой фазы на вольфрамовую проволоку 2 (рис. 17, б). В качестве подложки используют вольфрамовую проволоку диаметром около 10 мкм. Диаметр борных волокон 3 зависит от продолжительности и технологических параметров процесса. Наиболее распространенный диаметр борных волокон около 100 мкм. Лучшие образцы борного волокна имеют свойства, указанные в табл. 2.

Характерной особенностью борных волокон является их высокая твердость. По твердости бор занимает второе место после углерода в модификации алмаза среди элементов Периодической системы. Микротвердость борных волокон составляет 35000 МПа.

Следует отметить разницу температурных коэффициентов линейного расширения вольфрама и бора, что вызывает большие внутренние напряжения (величина их в некоторых случаях превышает предел прочности борного

покрытия, что приводит к образованию радиальных трещин).

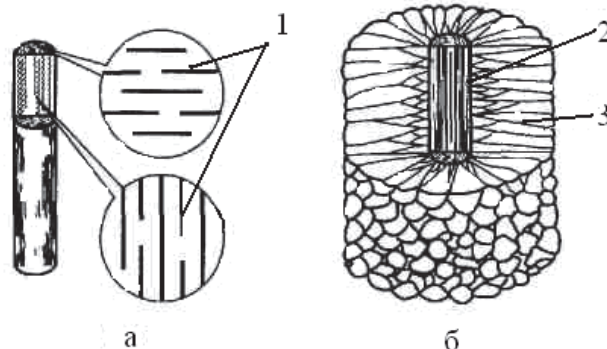


Рис. 17. Схема строения углеродного (а) и борного (б) волокон:
1 – микрофибриллы; 2 – вольфрамовая проволока; 3 – борные волокна

Нитевидные кристаллы представляют собой кристаллическое вещество нитевидной формы с большим отношением длины к поперечному сечению, которое составляет более 20 при диаметре до 5 мкм. Из-за формы их часто называют *усами*. При соответствующих условиях кристаллизации любое кристаллическое вещество может быть получено в виде нитевидных кристаллов. В настоящее время удалось получить более 100 веществ в виде нитевидных кристаллов, среди них металлы, оксиды, карбиды, галогениды, нитриды, графит и органические соединения.

Нитевидные кристаллы привлекают большое внимание. Интерес к ним вызван их уникальными свойствами: нитевидные кристаллы обладают крайне высокими значениями прочности и жесткости (см. табл. 2).

Методы получения нитевидных кристаллов весьма разнообразны, они могут быть выращены из газовой фазы, из расплавов и растворов путем химического разложения или электролиза последних, а также из твердой фазы.

Нитевидные кристаллы выпускают в виде ваты и бумаги на основе нитевидных кристаллов (усов) корунда и карборунда. Около 90% общего выпуска нитевидных кристаллов приходится на долю карборунда.

Основными причинами, тормозящими выпуск нитевидных кристаллов, являются большой разброс их характеристик и недостаточная воспроизводимость результатов, что затрудняет применение этого продукта в технологии производства КМ при изготовлении ответственных деталей новой техники. В свою очередь, малый объем производства обуславливает высокую стоимость нитевидных кристаллов.

Для нитевидных кристаллов характерна обратно пропорциональная зависимость прочности от диаметра, что объясняется уменьшением числа дефектов с уменьшением размера кристалла. Наибольшее влияние на прочность оказывают дефекты боковой поверхности кристалла. Их устранение путем химического полирования повышает предел прочности при существенном уменьшении разброса данных параллельных определений.

Несмотря на отмеченные недостатки нитевидные кристаллы рассматриваются в качестве наиболее перспективного высокопрочного наполнителя для производства КМ будущего.

При соответствующих усилиях отмеченные недостатки технологии нитевидных кристаллов вполне могут быть преодолены. Об этом свидетельствует практический опыт успешного использования нитевидных кристаллов в системе теплозащиты космических аппаратов «Шаттл» и «Буран».

Рекордное значение предела прочности на растяжение нитевидных кристаллов составляет 41378,6 МПа (4218 кг/мм²). Оно достигнуто на усах карборунда, выращенных в лабораторных условиях. Данное число указывает на поразительные свойства усов, оно означает, что на нить площадью поперечного сечения 1 мм², т.е. нить диаметром чуть более 1 мм, подвешен груз массой 4 т и нить этот груз выдерживает. К грузу можно добавить еще массу 200 кг и нить не разорвется, и только после следующего дополнительного нагружения массой 18 кг нить не выдерживает и разрывается. Однако достигнутые показатели физико-механических свойств нитевидных кристаллов значительно ниже теоретических значений, которые можно приближенно оценить по формуле:

$$\sigma_b^T = \frac{E}{2\pi},$$

где σ_b – теоретическое значение предела прочности при растяжении (временного сопротивления) материала; E – модуль упругости.

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

При оценке теоретического значения предела прочности при растяжении материала исходят из предположения, что кристаллическая решетка материала имеет идеальное строение и разрыв атомарных связей кристаллической решетки происходит одновременно. Однако реальные материалы разрушаются по дислокационному механизму, что означает последовательный разрыв атомарных связей в процессе перемещения дислокации.

Прочность реального материала может быть повышена за счет увеличения плотности дислокаций или уменьшения числа дефектов. Зависимость предела прочности при растяжении от плотности дислокаций в железе (рис. 18) подтверждает этот вывод.

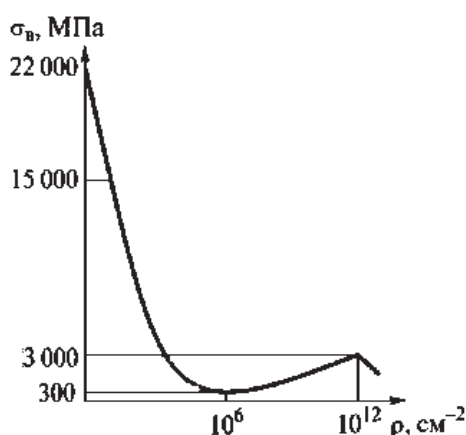


Рис. 18. Влияние плотности дефектов кристаллического строения на прочность материала

Повышение плотности дислокаций тормозит их продвижение под воздействием приложенной нагрузки, что приводит к повышению физико-механических свойств материала. Традиционные способы упрочнения материалов основаны на повышении плотности дислокаций разнообразными технологическими приемами, которые нашли отражение на правой ветви, приведенной на рис. 18 зависимости. Предел повышения прочности материалов традиционными технологическими приемами соответствует плотности дислокаций $\rho=10^{12}$ см⁻². При большей плотности дислокаций в материале возникают трещины и он перестает представлять интерес для технического применения в качестве конструкционного материала.

Левая ветвь кривой отображает повышение прочности материала в результате *уменьшения числа дефектов*. Основным технологическим приемом снижения дефектности материала является уменьшение геометрических размеров дискретных элементов структуры материала. Предел повышения прочности материалов в данном случае ограничен лишь его теоретической прочностью.

Одним из направлений реализации перспективного направления повышения прочности материалов является рассмотренная *технология нитевидных кристаллов*

Другое направление уменьшения дефектности материала – *получение дискретных элементов структуры* материала размерами менее 100 нм, которые называют *наноструктурами*.

6.4. Вопросы по теме «Композиционные материалы»

1. Какими свойствами обладают компоненты композиционных материалов?
2. Какое строение могут иметь композиционные материалы?
3. Что является матрицей в композиционных материалах?
4. Какие наполнители используют для упрочнения композиционных материалов?
5. Какое влияние на свойства композиционного материала оказывают волокна бора?
6. Какими способами можно получать композиционные материалы?
7. В каких областях промышленности могут применяться композиционные материалы?

7. ВАРИАНТЫ ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ

1. Полимеры, входящие в состав резин, при температурах эксплуатации находятся в состоянии...
 - а) аморфном б) стеклообразном в) вязкотекучем г) высокоэластичном
2. Термопластичные полимеры имеют структуру...
 - а) линейную б) сферолитную в) фибриллярную г) сетчатую
3. Терморезистивные полимеры имеют структуру –
 - а) разветвленную б) линейную
 - в) сферолитную г) пространственную (сшитую)
4. Термопластичными называют полимеры ...
 - а) необратимо затвердевающие в результате протекания химических реакций
 - б) имеющие пространственную («сшитую») структуру
 - в) обратимо затвердевающие в результате охлаждения без участия химических реакций
 - г) получаемые поликонденсацией полимеров
5. Терморезистивными называют полимеры ...
 - а) имеющие линейную структуру макромолекул
 - б) необратимо затвердевающие в результате химических реакций
 - в) обратимо затвердевающие в результате охлаждения без участия химических реакций
 - г) получаемые полимеризацией мономеров, имеющих кратные связи
6. Процесс самопроизвольного необратимого изменения свойств полимера в процессе его хранения или эксплуатации называется ...
 - а) деструкцией б) старением в) абляцией г) коррозией
7. К термопластам относятся...
 - а) полипропилен б) стеклотекстолит в) гетинакс г) эпоксидная смола
8. Пластмассами называются...
 - а) искусственные материалы на основе полимерных связующих, способные при нагреве под давлением принимать заданную форму и затем устойчиво ее сохранять
 - б) вещества с высокой молекулярной массой, молекулы которых состоят из большого числа элементарных звеньев
 - в) природные или синтетические вещества, обладающие высокой пластичностью
 - г) вещества, получаемые в результате реакций полимеризации или поликонденсации

9. Основным способом производства изделий из пластмасс является –
а) литье в оболочковые формы б) экструзия
в) прессование г) литье под давлением
10. Достоинством фторопласта-4 являются ...
а) устойчивость к облучению, высокая прочность
б) хорошая технологичность, высокая твердость
в) высокая термостойкость и износостойкость
г) высокие антифрикционные и диэлектрические свойства, коррозионная стойкость
11. Полимеры, входящие в состав пластмасс, при температурах эксплуатации находятся в состоянии ...
а) высокоэластичном б) кристаллическом
в) вязкотекучем г) стеклообразном
12. Стабилизаторы вводят в состав пластмасс ...
а) для формирования требуемой структуры материала
б) для защиты полимеров от старения
в) для уменьшения усадки
г) для повышения прочности
13. Для защиты пластмасс от старения в их состав вводят ...
а) отвердитель б) наполнитель в) стабилизатор г) пластификатор
14. Для повышения механических свойств, снижения усадки и придания пластмассам тех или иных специфических свойств в их состав вводят ...
а) отвердитель б) наполнитель в) стабилизатор г) пластификатор
15. Наибольшую теплостойкость имеют пластмассы на основе –
а) полиэтилена б) фенолформальдегидных смол
в) полиамидов г) кремнийорганических полимеров
16. Вулканизаторы вводят в состав резин для ...
а) облегчения процесса переработки резиновой смеси
б) замедления процесса старения
в) формирования сетчатой структуры
г) повышения эластичности и морозостойкости
17. Для резин характерны ...
а) высокая прочность, высокая теплостойкость
б) высокая теплопроводность, высокая плотность
в) высокая пластичность, низкая коррозионная стойкость
г) высокая эластичность, низкая электропроводность

18. Резины подразделяют на стойкие, умеренно-стойкие и нестойкие в зависимости от ...
- а) теплостойкости
 - б) сопротивления коррозии
 - в) предела прочности на растяжение
 - г) сопротивления старению
19. При вулканизации каучука...
- а) возрастают прочность и эластичность, уменьшается пластичность
 - б) понижаются твердость и теплостойкость
 - в) уменьшается износостойкость, повышается пластичность
 - г) увеличивается растворимость, повышается пластичность
20. Макромолекулы каучука имеют строение –
- а) лестничное
 - б) линейное или слаборазветвленное
 - в) редкосетчатое
 - г) густосетчатое
21. Для повышения прочности и износостойкости в состав резин вводят –
- а) стабилизаторы
 - б) наполнители
 - в) пластификаторы
 - г) регенерат
22. Максимальная рабочая температура теплостойких резин ...
- а) 800-1000 °С
 - б) 100-150 °С
 - в) 350-400 °С
 - г) 500-600 °С
23. Макромолекулы резины имеют строение ...
- а) густосетчатое
 - б) редкосетчатое
 - в) линейное
 - г) лестничное
24. Ухудшение свойств резин при эксплуатации и хранении называется ...
- а) деградацией
 - б) коррозией
 - в) деструкцией
 - г) старением
25. Наполнителем в текстолите является ...
- а) древесная мука
 - б) хлопчатобумажная ткань
 - в) хлопковые очесы
 - г) бумага
26. Волокнистыми называют композиционные материалы, ...
- а) упрочненные растворимыми в матрице частицами второй фазы
 - б) упрочненные нуль-мерными наполнителями структура которых состоит из матрицы и частицы второй фазы, выделившейся в процессе старения
 - в) упрочненные одномерными наполнителями
27. Слоистый пластик с наполнителем из фенолформальдегидной смолы с наполнителем из бумаги называется ...
- а) текстолитом
 - б) гетинаксом
 - в) ДСП
 - г) асботекстолитом

28. Слоистый пластик с наполнителем из фенолформальдегидной смолы с наполнителем из хлопчатобумажной ткани называется ...
 а) текстолитом б) гетинаксом в) ДСП г) асботекстолитом
29. Дисперсионно-упрочненные композиционные материалы получают ...
 а) методом порошковой металлургии б) экструзией
 в) методами обработки давлением г) литьем под давлением
30. Композиционным называют материал –
 а) состоящий из различных полимеров
 б) в состав которого входят сильно различающиеся по свойствам нерастворимые друг в друге компоненты, разделенные ярко выраженной границей
 в) макромолекулы которого состоят из неорганических элементов, сочетающихся с органическими радикалами
31. Изотропны композиционные материалы ...
 а) дисперсионно-упрочненные б) волокнистые
 в) все композиционные материалы изотропны г) слоистые
32. Для изготовления подшипников скольжения можно использовать ...
 а) винипласт
 б) полиметилметакрилат
 в) ударопрочный полистирол
 г) фторопласт-4
33. Неметаллическим проводниковым материалом является ...
 а) графит б) железо в) кремний г) сера
34. Наиболее часто применяемым жидким диэлектриком является ...
 а) трансформаторное масло б) растительное масло
 в) фторорганическая жидкость г) кремний органическая жидкость
35. К твердым припоям относятся ...
 а) ПОС 30 и ПОС60 б) М1 и М2
 в) ПМц30 и ПСр25 г) Sn и Pb
36. Для футеровки доменной печи используют ...
 а) чугунные плиты б) шамотный кирпич
 в) древесный уголь г) стальные листы
37. При пайке стали, меди и ее сплавов мягкими припоями в качестве флюса используют ...
 а) раствор $ZnCl_2$ б) соляная кислота
 в) канифоль г) $Na_2B_2O_7$

38. Для изготовления тиглей, лабораторной посуды используют –
- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| а) алюмосиликатное стекло | б) боросиликатное стекло |
| в) щелочное стекло | г) кварцевое стекло |

8. РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ТЕМЫ РЕФЕРАТОВ

1. Перспективные направления развития конструкционных материалов
2. Композиционные материалы, армированные волокнами
3. Композиционные материалы с алюминиевой матрицей.
4. Композиционные материалы с никелевой матрицей.
5. Стекло и керамика – материалы для промышленности.
6. Взаимозаменяемость материалов в промышленности.
7. Процессы полимеризации и поликонденсации. Естественные и синтетические полимеры.
8. Строение полимера – ключ к свойствам пластмасс.
9. Полимерные материалы в машиностроении.
10. Эластомеры - родственники пластмасс.
11. Резины общего и специального назначения.
12. Термомеханические свойства полимера.
13. Полярные термопласты.
14. Пластмассы с порошковыми наполнителями.
15. Свойства композиционных материалов с полимерной матрицей.
27. Стекло – традиционный и перспективный материал.
28. Электроизоляционные ситаллы и металлические стекла.
29. Техническая керамика: виды, состав и области применения.
30. Металлокерамические материалы.
31. Антифрикционные металлокерамические материалы.
32. Электротехнические металлокерамические материалы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лахтин, Ю.М. *Материаловедение: учеб. для вузов.* – / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева, – изд. 5-е. – М.: Издательский дом Альянс, 2009. – 527 с.
2. *Материаловедение: учебник для вузов* / Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин и др.; под общей редакцией Б.Н. Арзамасова, Г.Г. Мухина. – 5-е изд. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. – 648 с.
3. Солнцев, Ю.П. *Материаловедение: учеб. для вузов по металлург., машиностроит. и общетехн. специальностям* / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин. – СПб.: Химиздат, 2004. – 734 с.
4. Сильман, Г.И. *Материаловедение: учебное пособие* / Г.И. Сильман. – М.: Академия, 2008. – 336 с.
5. Солнцев, Ю.П. *Специальные материалы в машиностроении* / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин, В.Ю. Пирайнен. – СПб.: Химиздат, 2004. – 640 с.
6. Бобович, Б.Б. *Неметаллические конструкционные материалы: учебное пособие для вузов* / Б.Б. Бобович. – М.: МГИУ, 2009. – 383 с.
7. Ржевская, С.В. *Материаловедение* / С.В. Ржевская. – М.: Изд-во МГТУ, 2000. – 303 с.
8. Волков, Г.М. *Материаловедение: учебник для студентов высших учебных заведений* / Г.М. Волков, В.М. Зуев. – М.: ИЦ Академия, 2008. – 400 с.

Техн. редактор *А.В. Миних*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 21.03.2017. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 4,65. Тираж 50 экз. Заказ 69/163.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.