

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЗАПОРІЗЬКА
ПОЛІТЕХНІКА»

В. А. Шаломєєв, О. А. Глотка, О. В. Лисиця, Г. В. Табунщик

**МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ВИРОБІВ МЕДИЧНОГО
ПРИЗНАЧЕННЯ**

Навчальний посібник

Запоріжжя – НУ «ЗП» - 2020

УДК 620.22:615.471

Рекомендовано до видання вченою радою Національного університету «Запорізька політехніка» (протокол № 4 від 02.03.2020 року)

Колектив авторів:

В. А. Шаломєєв – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри «Нарисна геометрія, інженерна та комп'ютерна графіка»;
О. А. Глотка – кандидат технічних наук, доцент кафедри «Фізичного матеріалознавства»;
О. В. Лисиця – старший викладач кафедри «Фізичного матеріалознавства»;
Г.В. Табунщик - кандидат технічних наук, професор кафедри «Програмних засобів».

Рецензенти:

В. В. Наумик – доктор технічних наук, професор, проректор з НР та МД Національного університету «Запорізька політехніка».
Е. І. Цивірко – доктор технічних наук, професор кафедри «Машин і технології ливарного виробництва» Національного університету «Запорізька політехніка»;
М. М. Бриков – доктор технічних наук, професор кафедри «Обладнання та технології зварювального виробництва» Національного університету «Запорізька політехніка»;

Матеріалознавство виробів медичного призначення. навч.посіб./ В. А. Шаломєєв, О. А. Глотка, О. А. Лисиця, Г. В. Табунщик. –Запоріжжя: НУ «ЗП», 2020. – 209 с., іл.

ISBN978-617-529-129-0

У навчальному посібнику розглянуто властивості, порівняльні характеристики і області застосування матеріалів для сучасної медицини. Наведено основні закономірності формування структури і властивостей металевих, керамічних матеріалів, пластмас і композитів, найбільш широко використовувані для виготовлення виробів медичного призначення. Дано рекомендації щодо їх застосування. Призначено для студентів технічних спеціальностей всіх форм навчання.

УДК 620.22:615.471

ISBN 978-617-529-129-0

©Шаломєєв В. А., Глотка О.А., Лисиця О.В.
Табунщик Г.В., 2020
© Національний університет
«Запорізька політехнік (НУ «ЗП»), 2020

ЗМІСТ

Вступ	5
1 Біоматеріалознавство. Вимоги до медичних матеріалів і штучних органів людини.	7
2 Метали та сплави медичного призначення	19
2.1 Будова металів та сплавів	19
2.2 Первинна кристалізація	38
2.3 Пластична деформація та рекристалізація	44
2.4 Залізо та сплави на основі заліза	53
2.5 Основи теорії термічної обробки сталей	59
2.6 Мартенситне перетворення	66
2.7 Відпуск сталі	72
2.8 Технологія термічної обробки сталі	76
2.9 Поверхнєве гартування та хіміко-термічна обробка сталей	82
2.10 Леговані сталі	91
2.11 Жароміцні сплави	112
2.12 Кольорові метали та сплави на їх основі	114
3 Неметалеві матеріали в медицині	124
3.1 Поняття про неметалеві матеріали та перспектив їх застосування	124

3.2 Залежність між будовою і властивостями полімерів	129
3.3 Закономірності зміни будови та властивостей полімерів при експлуатації	135
3.4 Склад, класифікація та властивості пластмас	139
3.5 Методи переробки пластмас	157
3.6 Гумові матеріали	164
3.7 Клеї та герметики	176
3.8 Вуглеграфітові матеріали	184
3.9 Керамічні матеріали	188
3.10 Властивості та застосування кераміки в медицині	198
3.11 Неорганічне скло та склокристалічні матеріали	202
Використана та рекомендована література	208

ВСТУП

Виробництво устаткування медичного призначення є найбільш інноваційною і високотехнологічною областю світової економіки. У зв'язку з цим, сучасний ринок медичних виробів в даний час є найбільш динамічним. До виробів медичного призначення відносяться різноманітні діагностичні прилади, високотехнологічні апарати для проведення операцій, медичні інструменти, імпланти та багато іншого. Дані вироби різноманітні за своїми функціями, влаштуванню, технології виробництва і технічному рівню. Медицина, використовуючи нові технології та обладнання, ставить перед наукою і виробництвом нові завдання по створенню нових конструкційних матеріалів для вирішення проблем збереження життя і здоров'я людей. При цьому, основним є завдання застосування існуючих і створення сучасних матеріалів для розробки нових способів і методів лікування. Чим більше медична наука пізнає закони людського організму на клітинному і генетичному рівнях, тим більше виникає необхідність використання нових біосумісних і біорозчинних матеріалів, що не роблять шкідливого впливу на здоров'я людини.

У сучасній медицині використовуються вироби з матеріалів, що створюються для різних галузей машинобудування. Це метали і сплави, пластмаси і полімери, композиційні матеріали і кераміка. Для підвищення надійності і довговічності роботи виробів медичного обладнання розробляються високоєфективні методи підвищення фізико-механічних і спеціальних властивостей металів і сплавів, нових полімерних і композиційних матеріалів із заданим комплексом властивостей, використовуються ефективні методи обробки матеріалів та виробів з метою істотного поліпшення їх якості. Перед фахівцями, які працюють в сфері виробництва і технічного обслуговування медичної техніки, постає проблема правильного вибору необхідних матеріалів, рішення якої визначається рівнем знань про матеріали, їх властивості, сумісності з тканинами органів людини і характером впливу на них.

Мета цього навчального посібника - дати повну інформацію про сучасні матеріали, їх властивості в залежності

від складу, способів обробки, методів їх зміцнення для найбільш ефективного використання в медицині, а також створення матеріалів з наперед заданими властивостями і поєднання різних властивостей в одному матеріалі.

Основні завдання:

- розкрити фізичну сутність явищ, що відбуваються в матеріалах при впливі на них різних факторів в умовах виробництва і застосування їх в медичних пристроях;

- встановити залежність між складом, будовою і властивостями матеріалів;

- вивчити теорію і практику різних способів зміцнення матеріалів;

- вивчити основні групи сучасних матеріалів для медицини, їх властивості та області застосування;

- дати поняття про сучасні методи дослідження структури і прогнозування властивостей матеріалів і виробів.

В даний час медицина стає замовником виробництва в різних галузях промисловості, використовуючи найсучасніші технології та обладнання для розробки і створення нових сплавів, неорганічних, органічних і композиційних матеріалів. Саме в такому аспекті в цьому навчальному посібнику подано інформацію про матеріали для сучасної медицини.

Навчальний посібник видано за підтримки проекту Erasmus + 586114 – EPP – 1 – 2017 – 1 – ES - EPPKA2 - CBHE - JP «Innovative Multidisciplinary Curriculum in Artificial Implants for Bio-Engineering BSc / MSc Degrees» [BIOART].

1 БІОМАТЕРІАЛОЗНАВСТВО. ВИМОГИ ДО МЕДИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ І ШТУЧНИХ ОРГАНІВ ЛЮДИНИ

Матеріалознавство - наука, що вивчає металеві та неметалеві матеріали, що застосовуються в техніці, об'єктивні закономірності залежності їх властивостей від хімічного складу, структури, способів обробки, умов експлуатації і розробляє шляхи управління властивостями.

Існують різні види прикладного матеріалознавства в залежності від застосування: ядерне, радіаційне, авіаційне, біоматеріалознавство і т.д. Біоматеріалознавство займається розробкою і обґрунтуванням застосування матеріалів для виробів медико-біологічного призначення і вирішує спеціальні питання теорії і практики застосування штучно створених або природних матеріалів. Передові досягнення біоматеріалознавства останнім часом істотно змінили медичні технології в різних областях і поліпшили показники життя людини.

Об'єктом дослідження біоматеріалознавства виступають складні взаємодіючі системи живого організму і неживих матеріалів. Розробка нових матеріалів медичного призначення, призначених для контакту з середовищем живого організму, являє собою завдання високої складності.

На сьогоднішній день рівень науки і техніки дозволяє запропонувати кілька альтернативних шляхів відновлення або заміни пошкоджених або уражених патологією тканин і органів: трансплантацію, імплантацію і тканинну інженерію.

Трансплантація представлять собою пересадку будь-якого органу або тканини, наприклад, нирки, серця, печінки, легкого, кісткового мозку і т. д. розрізняють такі види трансплантації:

– ауотрансплантація, або аутологічна трансплантація-реципієнт трансплантата є його донором для самого себе. Наприклад, ауотрансплантація шкіри з неушкоджених ділянок на обпалені широко застосовується при важких опіках. Ауотрансплантація кісткового мозку або гемопоетичних стовбурових клітин після високодозової протипухлинної хіміотерапії широко застосовується при лейкозах, лімфомах і хіміочутливих злоякісних пухлинах.

– ізотрансплантація, або ізогенна трансплантація – донором трансплантата є повністю генетично і імунологічно ідентичний реципієнту однойайцевий близнюк реципієнта.

– аллотрансплантація, або гомотрансплантація – донором трансплантата є генетично і імунологічно відрізняючийся людський організм.

– ксенотрансплантація, або міжвидова трансплантація – трансплантація органів від тварини іншого біологічного виду.

Тканинна інженерія – конструювання і вирощування поза організмом людини живих, функціональних тканин або органів для подальшої трансплантації пацієнту з метою заміни або стимуляції регенерації пошкоджених органів або тканини.

Імплантація – хірургічна операція імплантації в організм людини або тварини біологічних або штучних тканин, органів і т.п. імплантатом прийнято вважати медичний об'єкт (конструкцію або пристрій), що поміщається хірургічно (імплантується) в людське тіло для відновлення або виконання конкретної функції. У медичній практиці в даний час застосовують велику кількість різноманітних імплантатів (рис. 1.1, 1.2).



Рисунок 1.1 – імплантати, що застосовуються в травматології

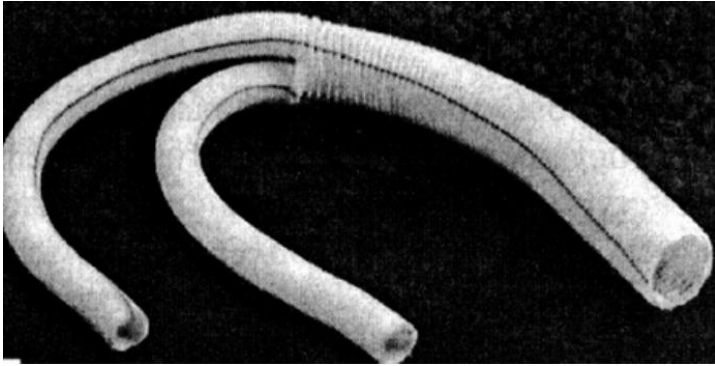


Рисунок 1.2 – протези кровоносних судин

Історія застосування імплантів починається з часів стародавньої людини, коли при відкритому переломі кістки на нозі, її підв'язували палицями і вона зросталася. У Стародавньому Єгипті застосовували імплантати для остеосинтезу, використовуючи кісткову тканину тварин, а також дерев'яні імплантати для ортопедії стопи в якості штучних пальців.

З початком застосування людиною металевих знарядь праці, з'явилися і металеві імплантати. На початку це були мідні вироби, потім – золоті і срібні, після – з нержавіючої сталі. У сучасній травматології для остеосинтезу застосовують різні біосумісні матеріали (рис. 1.3).

Хірургія відноситься до тих медичних наук, які відчувають найбільш гостру потребу в розробці і впровадженні в клінічну практику нових біосумісних біоматеріалів. Розділяють 4 покоління біоматеріалів:

1 – звичайні матеріали, які несуть ризик запалення і відторгнення (сплави сталі);

2 – біоінертні матеріали (кобальтові, титанові сплави) і матеріали, здатні перебувати в організмі тривалий час;

3 – матеріали, здатні взаємодісти з живою тканиною на межі їх розділу і сприяють проростанню тканини в імплантант (спеціальні покриття на кераміці) і біорозчинні матеріали;

4 – інженерія тканин (їх регенерація).

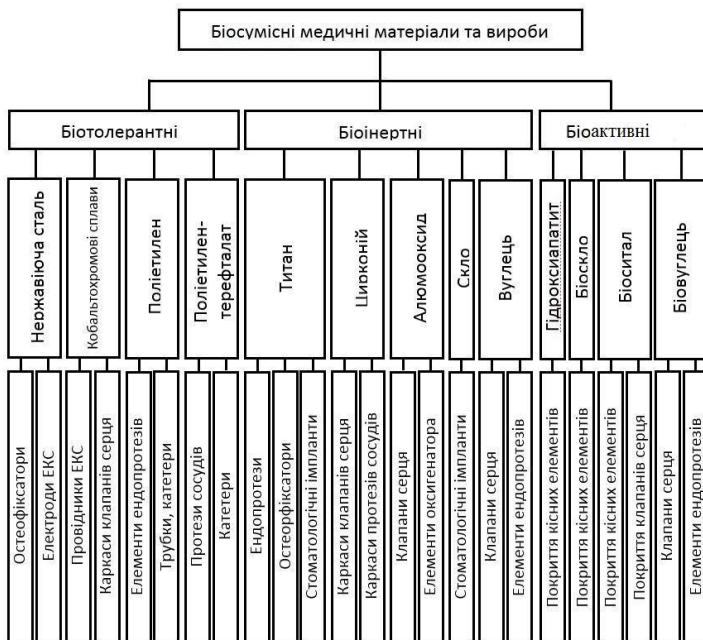


Рисунок 1.3 – Класифікація біосумісних матеріалів

Матеріали, призначені для контакту з середовищем живого організму і використовуються для виготовлення медичних виробів і пристроїв, отримали назви «біоматеріали». Перелік матеріалів, отримання яких актуально для розвитку і вдосконалення відновної хірургії і трансплантології, включає різноманітні матеріали і композити з різними функціональними характеристиками і базовими властивостями.

Для класифікації та створення бази даних з біоматеріалів розрізняють матеріали для серцево-судинної і тканинної хірургії, урології, ортопедії та стоматології, покриття ранових поверхонь і створення систем доставки лікарських речовин. Серед них матеріали:

– біологічно сумісні з живим організмом – матеріали, які при вживленні в організм і перебуваючи в ньому тривалий час не

викликають негативних реакцій (силікон, тефлон, поліетилен, титан та ін.);

– володіють антитромбогенними властивостями – матеріали, придатні для тривалого контакту з кров'ю і використовуються для виготовлення судинних протезів, клапанів серця, штучного перикарда і легневих діафрагм;

– адсорбенти – матеріали, використовувані в конструкціях апаратів штучних органів (активоване вугілля, цирконій, іонообмінні смоли та ін.);

– речовини, що переносять кисень – клас речовин типу фторованих вуглеводнів, що застосовуються для розчинення кисню у високих концентраціях, а також системи на основі капсульних покриттів еритроцитів крові тварин і людини;

– діалізно-дифузійні плівкові матеріали – необхідні для отримання діалізних плівок, селективно виводять з організму сечовину, креатинін та інші продукти обміну;

– волокнисті матеріали – мікропористі матеріали з високою ефективністю обміну речовин, що застосовуються в конструкціях штучних органів (силіконові капіляри штучних легенів);

– матеріали для мікроінкапсулювання – для виготовлення мікрокапсул з діаметром порядку мікрон для систем доставки лікарських препаратів, переносників кисню;

– пружно – еластичні матеріали, стійкі до стирання – матеріали, призначені для створення штучних кісток і суглобів, клапанів серця. Ці матеріали повинні володіти комплексом механо-фізичних властивостей, що забезпечують їх збереження при тривалому функціонуванні в умовах механічних навантажень;

– біоклеї для з'єднання живих тканин – для з'єднання фрагментів кишечника, кровоносних судин, жовчних проток та ін.

Розробка приладів, здатних брати на себе функції органів людського тіла – один з передових напрямків сучасної медицини. Критично важливі для життя органи – це легені, серце, нирки, судинна і травна системи, печінка, а також деякі інші компоненти. В даний час існують прилади і апарати, здатні заповнювати функції більшості основних органів життєзабезпечення. В даний час розроблено велику кількість

штучних апаратів, здатних частково або повністю замінити функції органів людини, розглянутих нижче.

Нирка була першим штучним органом. У 1940-х роках Кольфом був винайдений апарат діалізу, який став штучною заміною нирки. Роль цього парного внутрішнього органу у функціонуванні організму велика; нирки підтримують рівновагу складу крові, контролюючи тиск, обсяг і кислотність крові, регулюючи концентрації хімічних речовин, синтезуючи гормони, і виконують роль фільтрів. Нирки можуть бути пошкоджені внаслідок спадкових дефектів, а також травм і багатьох захворювань. Видалення продуктів обміну і води нирками – це досить складний процес для імітування. Ниркова недостатність останнього ступеня може бути виправлена за допомогою діалізу або трансплантації донорської нирки. Діаліз – це одночасна дифузія і фільтрація.

Апарат діалізу видаляє сечовину і невитрачені поживні речовини, такі як вода, цукру і солі з крові, замінюючи цим функцію природної нирки. Однак природна нирка також перенаправляє невикористані поживні речовини назад в організм; це процес, який діаліз виконати не може.

У ряді дослідницьких центрів Європи і США розпочато розробку біоштучної нирки. Створені моделі, які містять звичайний патронгемофільтр і біореакторну камеру з пристроєм стимуляції ниркового каналця, що включає 109 клітин ниркового проксимального каналця. В даний час пристрій проходить обмежені клінічні випробування.

Легені обмінюють двоокис вуглецю в крові на кисень. Кожне легке містить маленькі повітряні мішечки – альвеоли, підвішені в сітці вузьких капілярів, що дозволяють тільки одному еритроциту проходити по ним одночасно. Кожна клітина виділяє двоокис вуглецю і поглинає кисень через мембрани альвеол. Легені містять 40 різних типів клітин, структура яких є занадто складною для того, щоб її можна було побудувати штучно, і всі функції легень до кінця не досліджені. Тому в даний час розроблені тільки машини сприяння диханню і газообміну. Під час хірургічних операцій кров удаляється з організму, і функцію оксигенації і видалення продуктів обміну, а також повернення крові в організм здійснюють газообмінники (оксигенатори). У

клінічній практиці застосовують оксигенатори різних конструкцій: бульбашкові, мембранні, пористі.

Органи зору здійснюють процес світлосприйняття. Весь процес бачення предмета займає 0,01 с, що набагато швидше, ніж період обробки зображення фотоапарата найшвидшим комп'ютером. Світло падає на рогівку, фокусується зницею на кристалічній лінзі, яка далі надає йому більш точне фокусування з тим, щоб промені світла отримали форму конуса в вузловій точці ока. Райдужна оболонка контролює діаметр зіниці, керуючи кількістю світла, що пропускається в око. Як тільки промені світла проходять вузол, вони розширюються в дзеркально відбиваний конус, проходячи через склоподібне тіло, фокусуються на сітківці з задньої сторони внутрішнього ока. Сітківка складається з світлочутливих нервових клітин – паличок і колбочок, що передають електронні сигнали по оптичних нервах зорової зони кори головного мозку, яка являє собою дві маленьких ділянки в нижній задній частині мозку. Якщо зорова зона кори головного мозку пошкоджена, зір може бути втрачено, навіть якщо око і зоровий нерв є повністю функціональними.

Щорічно тисячі людей втрачають зір через механічне пошкодження рогівки в результаті хвороби або хімічних опіків. Трансплантація донорського ока є звичайною процедурою, але, як і в інших випадках з донорськими органами, пересадка лімітована дефіцитом трансплантатів. Ендопротези ока, що виконують косметичну функцію при втраті ока, давно розроблена і поширена процедура. Орбітальні імплантати на перших порах виготовляли зі скла. Далі для цих цілей стали застосовувати полімери, перш за все поліметилметакрилат. Застосування полімерів істотно зменшило вагу протеза. Вдосконалені конструкції очних орбітальних протезів за рахунок прикріплення їх до очних м'язів придбали рухливість.

Найбільш поширеною операцією по відновленню зору в даний час є імплантація штучного кришталіка. Щорічно відновлюється зір більш ніж мільйону пацієнтів в результаті операцій з видалення катаракти. При цьому, замість помутненого кришталіка імплантують інтраокулярну лінзу. Лінзи виготовляються з оптичного поліметилметакрилату. В даний час ведуться роботи по створенню повністю штучного ока.

Органи слуху – це складна система, що перетворює звукові хвилі в електричні нервові сигнали для дешифрування їх мозком. Орган складається із зовнішньої частини (вушна раковина і воронка вушного каналу), що передає звучання всередину в напрямку середнього вуха, внутрішнього вуха (равлики), що містить тисячі звукових рецепторів, (так звані волоскові сенсорні клітини) і тисячі нервових шляхів, які передають звукову інформацію від волоскових сенсорних клітин до слухового центру мозку (слуховій корі мозку).

Глухота може виникати внаслідок різних причин (вроджених дефектів, старіння, травми, інфекційних захворювань). Глухота може бути пов'язана з дефектами в будь-якій з чотирьох частин вуха і класифікується по тій частині, яка її викликала. Кондуктивна глухота відноситься до нездатності зовнішнього або внутрішнього вуха передавати звук і часто викликається утворенням губчастої кістки в середньому вусі, яка фіксує кісточку (отосклероз). Даний стан лікується завдяки застосуванню слухового апарату або хірургічно з використанням протеза. Нейросенсорна глухота – наслідок дефектів в равлику або в результаті пошкодження волоскових сенсорних клітин (сенсорна глухота), або в результаті пошкодження нервових волокон. Центральна глухота виникає в результаті пошкодження стовбура мозку або слухового нерва. Штучний протез «Bioglass®», створений в 1969 році, був першим штучним матеріалом, що приєднується до живих тканин.

Серце – один з головних органів людського організму. Хвороби серця – головна причина смертності, через яку щороку помирають мільйони людей. При втраті функціональної здатності серцевого м'яза для часткового або повного відновлення насосної функції серця досить часто доводиться вдаватися до імплантування технічних пристроїв, що імітують насосну функцію серця. Для цього розробляються ендпротези цілого серця або пристрої, що виконують функцію лівого шлуночка. До імплантації подібних пристроїв вдаються, як правило, у пацієнтів, які очікують черги для пересадки донорського серця.

Метод трансплантації донорського серця, незважаючи на досить широке поширення, лімітується, головним чином, дефіцитом донорських органів. Спроби замінити серце людини

ксенотрансплантатами тварин обнадійливих результатів поки не дали.

Конструкції штучного серця являють собою одну або дві автономні ємності, забезпечені вхідним і вихідним клапанами (аналоги шлуночків серця). Штучні шлуночки відокремлені мембраною від пневматичної камери змінного об'єму за рахунок нагнітається або відкачуваного повітря. Залежно від моделі штучного серця камери виготовляли діафрагмового або мішкового типів. В останньому мембрана являє собою цілісний мішок, в який нагнітається повітря. У конструкторі діафрагмового типу мембрана елемента виконана у вигляді еліпсоїдної діафрагми, фіксованої до стінки штучного шлуночка. У нашій країні проводяться успішні операції з пересадки штучного серця в ДП «Інститут серця», які виконує професор Б. М. Тодуров.

Печінка – великий і складний орган, утворений мультифункціональними клітинами, які в залежності від локалізації і видалення від джерела артеріальної крові, мають тисячі функцій.

Печінка регулює білковий обмін, рівень жирів і вуглеводів в крові, факторів згортання крові, синтезує безліч важливих для життєдіяльності хімічних речовин і очищає кров від токсинів. Це безліч функцій поки не вдається імітувати за допомогою штучного органу. Найбільш успішно в даний час вирішується функція детоксикації крові клінічними методами з використанням плазмофореза і кріофільтрації. Однак обидва методи роблять необхідним часті відвідування клініки хворими. Перспективним способом заміни пошкодженої печінки в даний час є технологія заміни пошкодженої печінки гібридом штучної тканини, так званого конструктора, отриманого методом тканинної інженерії. Другий шлях лікування печінкової патології, активно розробляється в даний час, – імплантація в пошкоджену печінку стовбурових клітин.

Біоштучна печінка – приклад використання екстракорпоральних систем для конструювання гібридних штучних органів. Принцип роботи екстракорпоральної системи схожий з традиційним гемодіалізом: артеріальна кров пацієнта циркулює через спеціальний пристрій, основним елементом

якого є мембрана на основі пористих волокон з іммобілізованими клітинами. Кров тече всередині волокон, тоді як суспензія функціонуючих клітин знаходиться в зовнішньому просторі, або навпаки.

Підшлункова залоза регулює рівень глюкози в крові. Якщо підшлункова залоза не може синтезувати інсулін, клітини не засвоюють глюкозу, і енергія береться з розпаду жирів, що може привести до коми і смерті. Хронічний дисбаланс глюкози веде до зневоднення і може викликати сліпоту, ниркову недостатність, серцеву недостатність і порушення кровообігу в ногах і ступнях, яке може привести до ампутації кінцівок. Цукровий діабет є широко поширеним захворюванням, по медико-соціальної значущості він займає третє місце після серцево-судинних і онкологічних захворювань.

Одним з таких підходів, як альтернатива трансплантації підшлункової залози при лікуванні інсулінозалежних хворих, є створення біоштучної підшлункової залози. У 1969 р в США був розроблений насос інсуліну, який імплантувався підшкірно. У Великобританії був розроблений експериментальний зразок штучної підшлункової залози, який безперервно подає інсулін під шкіру і підтримує концентрацію глюкози в крові на постійному рівні. Конструкція складається з трьох частин: датчика, що встановлюється на шкіру і вимірює рівні глюкози в крові, ручного портативного комп'ютера, аналізує цю інформацію, і маленького насоса, що впорскує глюкозу в організм. Це мініатюрний пристрій можна встановлювати на брючний ремінь або інший аксесуар одягу.

Таким чином, розвиток медичного матеріалознавства все ширше дозволяє в якості альтернативи дефіцитним трансплантатам застосовувати штучні ендопротези та імплантати. Біомистецтві системи повинні поєднувати в собі властивості живої і неживої тканини таким чином, щоб при необхідності повністю або частково, тимчасово або постійно замінити функції тих чи інших втрачених природних органів. Найбільш відомими прикладами практичного застосування гібридних органів є заміщення функцій підшлункової залози, печінки, стравоходу, кровоносних судин та ін.

При розробці та впровадженні штучних органів та імплантів необхідне виконання вимог щодо їх безпеки. Це призвело до розробки спеціальних підходів і процедур, необхідних для отримання дозволу на їх застосування в медицині:

клас 1 – медичні технології з низьким ступенем ризику, включають в себе різні медичні технології;

клас 2 – медичні технології із середнім ступенем ризику, включають в себе медичні технології, які надають прямий (хірургічний) вплив на шкіру, слизові оболонки і природні порожнини організму;

клас 3 – медичні технології з високим ступенем ризику.

Для реєстрації нових медичних технологій медичного призначення, пристроїв і виробів для їх реалізації передбачається проведення циклу досліджень, що включають: проведення санітарно-хімічних, токсиколого-гігієнічних досліджень, санітарно-гігієнічну оцінку виробу, проведення приймальних технічних випробувань виробу, проведення медичних випробувань виробу.

Обов'язкова сертифікація виробів медичного призначення, що включає в себе 3 стадії: лабораторні дослідження на рівні моделювання, доклінічні випробування на тваринах і клінічні випробування на людях.

Для виготовлення медичних інструментів, апаратів, приладів, обладнання і т. п. використовують безліч матеріалів: метали та їх сплави, пластичні маси, гуму, скло, кераміку та ін.

Матеріали для виготовлення медичних виробів повинні задовольняти такі вимоги:

– бути нешкідливими, біологічно інертними і нетоксичними відносно тканин організму та не виділяти шкідливих для організму людини речовин;

– мати стійкість до стерилізації та дезінфекції;

– бути механічно тривкими, зберігати постійну форму й об'єм;

– мати гарні технологічні властивості (наприклад, при литті, штампуванні та інших видах обробки);

– бути стійкими до корозії.

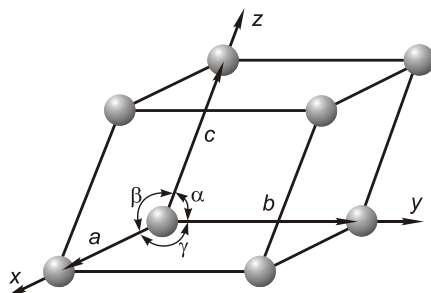
При виборі матеріалу для виготовлення виробів медичного призначення необхідно враховувати основні властивості цих матеріалів.

2 МЕТАЛИ ТА СПЛАВИ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Всі матеріали діляться на дві основні групи - металеві і неметалеві. До металевих відносяться метали і їх сплави. Метали складають близько 70% всіх відомих хімічних елементів і діляться на чорні і кольорові. До чорних відносяться залізо і сплави на його основі. Всі інші метали відносяться до кольорових. Чисті метали володіють низькими механічними властивостями в порівнянні зі сплавами, і тому їх застосування обмежується тими випадками, коли необхідно використовувати їх спеціальні властивості (магнітні, електричні та ін.). Практичне значення різних металів неоднаково. Найбільше застосування в техніці придбали чорні метали. На основі заліза виготовляють більше 90% всієї металопродукції. Однак кольорові метали мають цілу низку цінних властивостей, які роблять їх незамінними.

2.1 Будова металів та сплавів

Метали – це тверді кристалічні тіла з металевим типом зв'язку. Атоми в металах розташовуються закономірно впорядковано, утворюючи просторову кристалічну ґратку.



a, b, c - лінійні параметри;
 α , β , γ - кутові параметри

Рисунок 2.1 – Елементарна комірка кристалічної структури

Найменший об'єм металу, який характеризує атомно-кристалічну будову всього об'єму називається елементарною кристалічною коміркою (рис.2.1).

За допомогою переміщення цієї комірки у просторі вздовж трьох напрямків (вздовж координатних осей x , y , z) можна побудувати всю кристалічну ґратку.

Існує 14 кристалічних ґраток (ґратки Браве). Найбільш часто в металах зустрічаються кристалічні ґратки: ОЦК (об'ємноцентрована кристалічна кубічна ґратка - таку ґратку мають α -Fe, W, V, Mo, β -Ti та інші метали), ГЦК (гранецентрована кристалічна кубічна ґратка - таку ґратку мають Cu, Al, γ -Fe, Ni, Au та інші метали), ГЦП (гексагональна щільпокована кристалічна ґратка - таку ґратку мають α -Ti, Mg, Co, Zn, Be та інші метали), (рис.2.2).

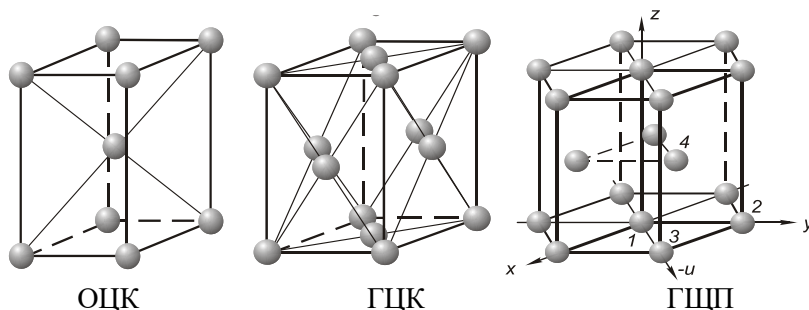


Рисунок 2.2 – Найбільш поширені кристалічні ґратки металів

Характеристики ґратки.

Розміри кристалічної ґратки характеризуються параметрами ґратки. Параметри ґратки: лінійні, ще називають періодами (a , b , c по відповідним координатним осям x , y , z), вимірюють в нанометрах (нм) або ангстремах (Å , $1\text{Å} = 0,1\text{нм}$) та кутові (α , β , γ).

Також елементарна комірка характеризується координаційним числом (K) – кількість атомів, які розташовуються на однаковій найменшій відстані від довільно

обраного атому: К8 (ОЦК), К12 (ГЦК, ГЦП), (рис.2.3). Чим більше К, тим важче деформується метал.

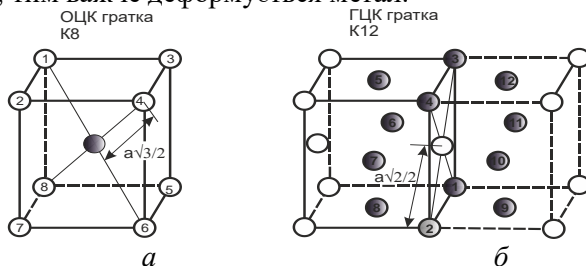


Рисунок 2.3 – Координаційне число для ОЦК (*a*) та ГЦК (*б*) кристалічних ґраток

Позначення кристалографічних площин та напрямків.

1) Для визначення положення кристалографічних площин в кристалічних просторових ґратках використовують індекси (*hkl*), які уявляють собою три цілих раціональних числа, і які є зворотними величинами відрізкам які площина відсікає по осям координат *x*, *y*, *z*. Індеси *hkl* визначаються як співвідношення:

$$h : k : l = \frac{1}{\text{відрізок по осі } x} : \frac{1}{\text{відрізок по осі } y} : \frac{1}{\text{відрізок по осі } z}, \text{ (рис.2.4).}$$

Вони можуть бути як позитивними так і негативними.

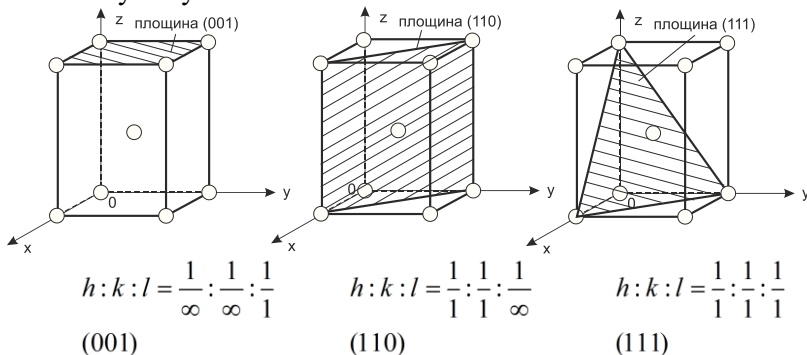


Рисунок 2.4 – Приклад індексації кристалографічних площин в ОЦК ґратці

2) Кристалографічний напрямок (атомний ряд) – атоми, розташовані на прямій лінії. Для визначення індексів напрямків: початок координат розташовують в атомі з якого виходить напрямок. Визначають координати атому в який входить напрямок, рис.5. Це і будуть індекси напрямку $[uvw]$. Індекси напрямків – це цілі числа, які можуть бути як негативними так і позитивними (рис. 2.5)

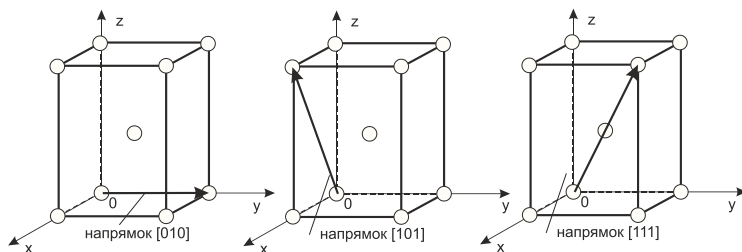


Рисунок 2.5 – Приклад індексації кристалографічних напрямків в ОЦК гратці

Найбільш щільно паковані площини та напрямки – це площини та напрямки з найбільшою кількістю атомів та найменшою відстанню між ними. Наприклад:

ОЦК гратка – (101) , $[111]$;

ГЦК гратка – (111) , $[110]$;

ГЦП гратка – (0001) , $[2\bar{1}\bar{1}0]$; де $\bar{1}$ читається як один з мінусом.

В залежності від умов кристалізації виділяють наступні типи кристалів:

1. Монокристал. Границя кристалу – зовнішня поверхня. Монокристал – анізотропний кристал. Внаслідок різної щільності атомів в різних кристалографічних площинах і напрямках в кристалічній гратці властивості (механічні, фізичні, хімічні) також різні. Така різниця у властивостях називається анізотропією властивостей.

2. Полікристал – це велика кількість хаотично розорієнтованих кристалів (які називають зернами), що мають внутрішню границю поділу (зерна). В межах одного зерна

кристали мають однакову кристалографічну орієнтацію (рис.2.6). Властивості полікристалів однакові у всіх напрямках, що пов'язано з хаотичним розорієнтуванням зерен, тому такий кристал називається ізотропним.



Рисунок 2.6 – Схематичне зображення полікристала

Під дією зовнішніх факторів (наприклад пластична деформація (прокатка)) структура кристалів може змінюватися. Виникає текстура. Текстурований кристал характеризується збігом кристалографічного напрямку всіх зерен з напрямком дії зовнішньої сили (виникає текстура деформації), (рис.2.7). Така структура також характеризується анізотропією властивостей.

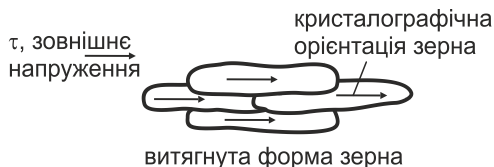
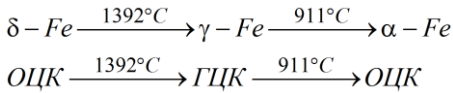


Рисунок 2.7 – Схематичне зображення текстуризованого кристалу

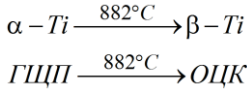
В певному інтервалі температур та певному тиску деякі речовини мають різний тип кристалічної ґратки (це називається поліморфізмом). Певні типи ґраток поліморфними модифікаціями. Наприклад:

Залізо має два поліморфних перетворення:



де температури 1392°C та 911°C – температури поліморфного перетворення, а δ -Fe, γ -Fe, α -Fe – поліморфні модифікації заліза.

Титан також має поліморфні перетворення



де температура 882°C – температура поліморфного перетворення, а α -Ti та β -Ti – поліморфні модифікації титану.

Реальні кристали на відміну від ідеального мають недосконалість кристалічної будови. В залежності від розміру дефекти кристалічної будови ділять на:

– Точкові (у всіх трьох вимірах x , y , z розміри дефекту малі). Вони в свою чергу діляться на власні та домішкові. Власні точкові дефекти: вакансії – вузол кристалічної ґратки, в якому відсутній атом; міжвузлові атоми – атоми, що перейшли з вузла ґратки в міжвузловий простір, рис.8. Домішкові точкові дефекти: атоми втілення – атоми неметалів (C, H, N, та частково B) розташовуються в пустотах (порах) між атомами основного металу; атоми заміщення – атоми металів (V, Mo, W, Cr) заміщують атом основного металу в його кристалічній ґратці (рис.2.8).

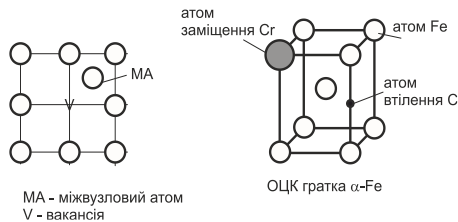
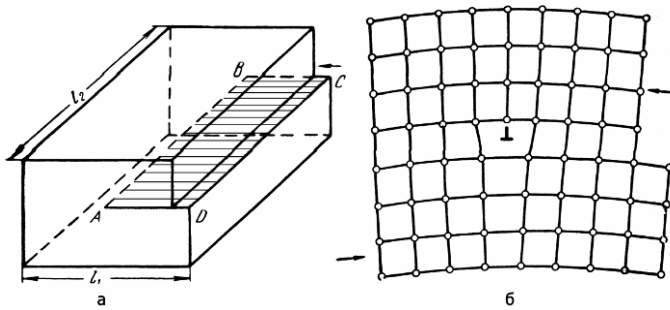


Рисунок 2.8 – Розташування точкових дефектів

– Лінійні (мають малі розміри в двох вимірах та значний розмір в третьому вимірі, який можна порівняти з довжиною

кристалу). Цей дефект називається дислокацією. Дислокації бувають крайові (рис.2.9), гвинтові та криволінійні (змішані). Викликають спотворення ґратки навколо краю «залишкової» напівплощини.



a - схема виникнення дислокації;

б - розташування атомів у площині, перпендикулярній лінії АВ

Рисунок 2.9 – Геометрична (*a*) та атомна (*б*) модель крайової дислокації

Дислокація позначається символом \perp . Дислокація може бути позитивною (\perp) та негативною (Γ).

– Поверхневі (розміри малі тільки в одному вимірі). Приклад: границі зерен.

Теорія сплавів.

Технічно чисті метали не можуть забезпечити багатьох властивостей (більшість має низку міцність, твердість). Тому вони широкого використання не знайшли. В промисловості використовують сплави – сплав отримують сплавленням або спіканням двох або більше металів або металів та неметалів.

Хімічні елементи, що утворюють сплав називають компонентами.

Будова сплавів порівняно із чистими металами більш складна. Завдяки поєднанню кількох компонентів підвищується міцність, змінюються технологічні, фізичні властивості.

Властивості сплавів залежать від багатьох факторів, але перш за все визначаються хімічним складом фаз та їх кількісним співвідношенням. Уяву о фазовому складі сплавів дає рівноважна

діаграма стану. Діаграма стану – область існування фаз при певних зовнішніх параметрах. Діаграми стану будують при дуже повільному охолодженні, використовуючи термічний метод. За допомогою діаграми стану можна описати фазові перетворення, які відбуваються в будь-якому сплаві як при нагріванні так і охолодженні.

Фаза – однорідна частина системи, що має однаковий хімічний склад, кристалічну будову та властивості і відокремлена від інших фаз поверхнею поділу, при переході через яку хімічний склад та будова речовини різко змінюються. До фаз відносять: рідину (сплав знаходиться в рідкому стані), порівняно чисті метали, тверді розчини, проміжні фази.

1. Порівняно чисті метали (компоненти). Наприклад: Al, Pb, Cu, Si, інші. Компоненти є фазами у випадку, якщо вони не здатні до взаємного розчинення в кристалічній ґратці один одного в твердому стані.

2. Тверді розчини. Твердий розчин – фаза змінного хімічного складу, яка має однакові властивості в деякому інтервалі концентрацій компонентів та однаковий тип кристалічної ґратки. Позначають тверді розчини буквами грецького алфавіту: α , β , γ , δ , θ та інші. Тверді розчини бувають втілення та заміщення. Твердий розчин заміщення – атом другого компоненту заміщує атом основного компоненту в його кристалічній ґратці (рис.2.10).

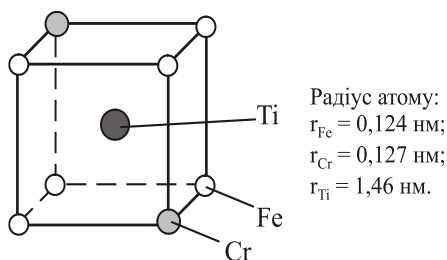


Рисунок 2.10 – Твердий розчин заміщення атомів Cr, Ti в ОЦК-ґратці α -Fe

В кристалічній ґратці атоми заміщення розташовуються неупорядковано. Тверді розчини заміщення бувають з

необмеженою та обмеженою розчинністю компонентів.

Твердий розчин втілення утворюється при введенні в систему компонента з малим атомним радіусом (наприклад, неметал: С, N, H, O). Атоми розчиненого компоненту розташовується у міжвузлі (в пораз) між атомами основного компоненту (рис.2.11).

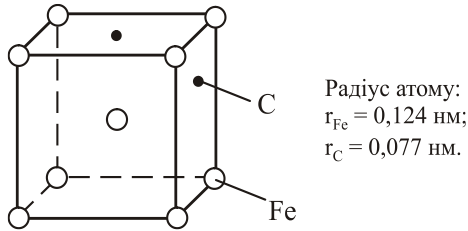


Рисунок 2.11 – Твердий розчин втілення атомів С в ОЦК-гратці α -Fe (ферит)

Тверді розчини втілення завжди з обмеженою розчинністю. Проміжні фази – фази, які утворюються різними елементами та мають власний тип кристалічної ґратки, що відрізняється від ґраток вихідних компонентів. Проміжні фази бувають постійного хімічного складу – хімічні сполуки (наприклад: Ni_3Al , Cr_{23}C_6 , TiN). Буквами грецького алфавіту їх не позначають, бо в ґратці цих сполук атоми інших компонентів не розчиняються, тобто на основі кристалічної ґратки цих сполук твердий розчин не утворюється. Проміжні фази змінного хімічного складу – тверді розчини на основі ґратки хімічних сполук. В цьому випадку ці фази позначають буквами грецького алфавіту.

Приклади проміжних фаз:

– системи метал-неметал: оксиди (FeO), карбіди (Fe_3C , Cr_{23}C_6 , Mo_6C), нітриди (FeN), гідриди, борида, сульфіди, фосфіди.

– системи метал-метал (інтерметаліди): електронні сполуки (CuZn); фази Лавеса (загальна формула AB_2 : TiCr_2 , MoFe_2); топологічно-щільно паковані фази (σ -фаза: FeCr); фази типу A_3B : γ' -фаза ($\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$).

Структурні складові металевих систем – характерні ділянки

мікроструктури, які при середніх збільшеннях мікроскопа мають одноманітну, відмінну від інших ділянок, будову. До структурних складових відносяться фази та фазові суміші (евтектоїдні та евтектичні). Структура системи (сплаву) – форма, розмір та характер взаємного розташування відповідних фаз.

Діаграма стану сплавів з необмеженою розчинністю компонентів у твердому і рідкому станах (на прикладі системи Cu-Ni, рис.2.12)

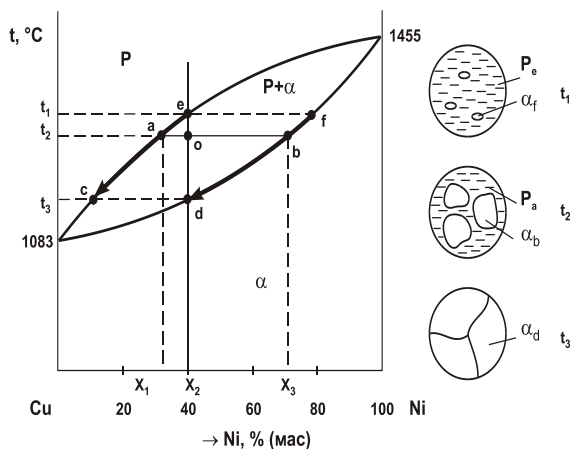


Рисунок 2.12 - Діаграма стану Cu-Ni (1455°C – температура плавлення Ni; 1083°C – температура плавлення Cu)

Лінія ліквідус (liquidus) означає рідкий. Всі сплави вище лінії ліквідус знаходяться в рідкому стані. Вище цієї лінії знаходиться фаза P (рідина). Компоненти Cu та Ni розчиняються один в одному необмежено (від 0 до 100%).

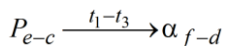
Лінія солідус (solidus) означає твердий. Нижче цієї лінії всі сплави знаходяться в твердому стані. Сплави мають структуру α-фази – твердого розчину заміщення атомів Cu та Ni в ґратці один одного. Cu та Ni мають ГЦК кристалічну ґратку.

Компоненти системи утворюють безперервний ряд твердих розчинів, тобто розчиняються як у твердому, так і в рідкому стані необмежено. Необмежений твердий розчин може бути тільки

твердим розчином заміщення, тобто таким, коли атоми другого компонента Ni заміщують атоми міді у просторовій ґратці компонента Cu, не змінюючи її типу. Умови утворення необмежених твердих розчинів: компоненти повинні бути ізоморфними, тобто мати однаковий тип кристалічної ґратки; різниця у розмірах атомів не повинна перебільшувати 8...12% і при цьому повинна бути ідентичною електронна структура атомів.

Розглянемо кристалізацію сплаву X_2 з хімічним складом 40% Ni, 60% Cu (див.рис.).

Кристалізація сплаву починається при деякому переохолодженні Δ нижче температури t_1 , коли вільна енергія α -фази менша за вільну енергію рідини ($F_\alpha < F_p$). Сплав кристалізується в інтервалі t_1-t_3 , з безперервною зміною хімічного складу фаз:



Склад рідини змінюється відповідно точкам ліквідусу від точки e до точки c; склад α -твердої фази – відповідно до точок солідусу від точки f до точки d. Перші кристали α -фази при температурі t_1 мають склад точки f і збагачені більш тугоплавким Ni, у рідині при цій температурі нікелю менше (точка e).

Кристалізація сплаву закінчується при температурі t_3 і останні краплі рідини мають склад точки c: склад α -фази визначає точка d (це хімічний склад сплаву X_2).

Таким чином, при повільному охолодженні дифузія атомів встигає за процесом кристалізації і хімічний склад кристалів вирівнюється і стає однорідним (гомогенним) для всіх кристалів твердого розчину. Таку структуру при розгляді в мікроскопі неможливо відрізнити від структури чистого металу.

Кількісний аналіз процесів фазових перетворень здійснюється за допомогою правила відрізків або правила важеля. В будь якій точці двофазної області діаграми можна визначити концентрацію компонентів у фазах, а також масу кожної фази відносно маси усього сплаву. Аналіз проводимо для конкретного сплаву при певній температурі. Точка, що відповідає цим умовам, називається фігуративною точкою сплаву. На рис. сплав X_2 при температурі t_2 (фігуративна точка o) складається із двох фаз:

рідини та кристалів α -твердого розчину. Через точку o проводимо коноду aob – горизонтальну лінію (ізотерму) до перетину з лініями діаграми. Кінцеві точки коноди a і b вказують склад фаз, що знаходяться в рівновазі при температурі t_2 : точка a визначає хімічний склад рідини, точка b – α -твердої фази.

Друге положення правила відрізків. Якщо коноду aob вважати важелем, точку сплаву o – точкою опори, відрізки ao і ob – плечами важеля, то маса кожної фази визначається за

$$\text{формулами: } Q_p = \frac{ob}{ab} \cdot M; \quad Q_\alpha = \frac{ao}{ab} \cdot M$$

де M – маса сплаву. Якщо прийняти масу сплаву за 100%, то кількість кожної фази в процентах відносно маси всього сплаву

$$\text{дорівнює: } Q_p = \frac{ob}{ab} \cdot 100\%; \quad Q_\alpha = \frac{ao}{ab} \cdot 100\%$$

Відрізки коноди між заданою точкою сплаву і точками, що визначають хімічний склад фаз, обернено пропорційні кількісному співвідношенню фаз (за масою):

$$\frac{Q_\alpha}{Q_p} = \frac{ao}{ob} = \frac{x_2 - x_1}{x_3 - x_2}$$

Довжину відрізків ao , ob , ab зазвичай визначають проекціями точок a , o , b на вісь концентрацій (відповідні значення X_1 , X_2 та X_3).

В будь якій однофазній області маса фази дорівнює масі сплаву, а склад фази відповідає складу сплаву, тобто коноду для цього випадку не проводять.

Правило фаз. Закономірності існування стійких фаз, що відповідають умовам рівноваги, можуть бути описані формулою, яку називають правилом фаз:

$$C = K - \Phi + 1$$

де C – кількість ступенів свободи або варіантність системи;

K – кількість компонентів;

Φ – кількість фаз, що знаходяться у рівновазі;

1 – зовнішній фактор рівноваги (температура).

Аналіз подвійних фазових діаграм стану (кількість компонентів дорівнює 2) у однофазній області $C = K - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$ показує, що система біваріантна (можуть

змінюватися як температура так і склад фаз). У двофазній області $C = 2 - 2 + 1 = 1$ система моноваріантна (змінюється або температура, або склад фаз).

У двокомпонентній системі одночасно можуть існувати не більше трьох фаз, коли $C = 2 - 3 + 1 = 0$, тобто у випадку нонваріантної рівноваги. Нонваріантна рівновага у подвійній системі – це рівновага трьох фаз. Вона реалізується при постійній температурі та незмінній концентрації компонентів для кожної із рівноважних фаз.

На кривих охолодження при зміні кількості фаз виявляються: точки перегину або температурні зупинки, так звані критичні точки.

Нерівноважна кристалізація. При дуже повільному охолодженні (обов'язкова умова рівноважної кристалізації) процеси об'ємної дифузії у рідкій та твердій фазах, а також міжфазної дифузії рідина – тверда фаза α встигають за процесом кристалізації і склад кристалів вирівнюється. Сплав після твердіння складається із однорідних кристалів α -твердого розчину, його хімічний склад відповідає складу сплаву.

В умовах прискореного охолодження (при одержанні зливок, литих деталей або зварених), дифузія, особливо у середині твердої фази, відбувається повільно, тому склад α -фази, навіть у межах одного кристала, не встигає вирівнюватися і буде значно відрізнятися від рівноважного значення за цієї температури.

Розглянемо кристалізацію сплаву (40% Ni і 60% Cu) при швидкому охолодженні (рис.2.13). Відмічаємо, що процеси дифузії легко вирівнюють склад рідкої фази відповідно до рівноважного стану за ліквідусом $a_1a_2a_3a_4$. Перші кристали при температурі t_1 мають склад точки b_1 . При охолодженні до температури t_2 , рідина змінить склад від точки a_1 до a_2 . Тверда фаза повинна мати склад відповідно до точки b_2 , але такий склад будуть мати тільки тонкі шари на межі поділу рідина – твердий розчин α . Взагалі в об'ємі зерен середній склад буде відповідати точці c_2 , що знаходиться між точками b_1 і b_2 . При зниженні температури середній склад α -фази ще більше буде відхилятися від рівноважного. При температурі t_3 , якщо рівновага не досягнута, кристалізація сплаву не завершується тому, що в

сплаві ще залишається рідина. Твердіння сплаву відбувається при температурі t_4 коли середній склад α -фази буде збігатися зі складом сплаву (точка c_4) та поверхневі шари кристалів будуть збагачені Ni.

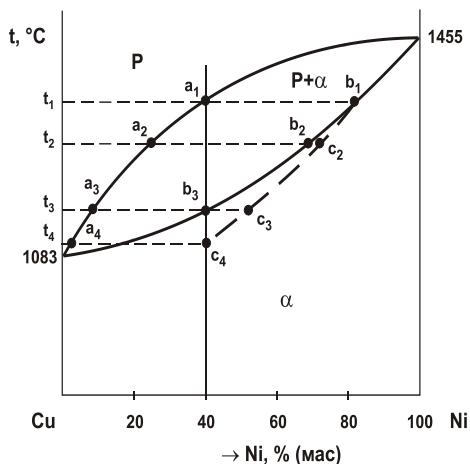


Рисунок 2.13 – Нерівноважна концентрація сплавів у системі CuNi

Лінію $b_1c_2c_3c_4$ називають нерівноважним солідусом, його положення на діаграмі залежить від швидкості охолодження. Сплав в умовах нерівноважної кристалізації буде мати неоднорідну структуру. При прискореному охолодженні утворюються кристали деревоподібної форми (дендрити).

Діаграма стану сплавів із обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані і утворенням евтектики.

Обмежена розчинність утворюється тоді, коли компоненти відрізняються типом кристалічної ґратки, розміром та електронною будовою атомів, тобто фізико-хімічними властивостями. Обмежені розчини утворюються за типом заміщення або втілення, останні є завжди обмеженими. Області обмежених розчинів мають різну протяжність; за межами цих

областей можуть утворюватися різні за природою фазові суміші: евтектоїдні і евтектичні.

На рис.2.14 показана структурна діаграма компонентів А і В з обмеженою розчинністю і утворенням евтектики. Ліквідус МСN зображено двома кривими МС і CN, які перетинаються в точці С. Лінії МС та CN відповідають температурам початку кристалізації відповідно α - та β -твердих розчинів на основі компонентів А і В. α -фаза – обмежений твердий розчин атомів компоненту В в ґратці компоненту А (з максимальною концентрацією в точці Е). β -фаза – обмежений твердий розчин атомів компоненту А в ґратці компоненту В (з максимальною концентрацією в точці F).

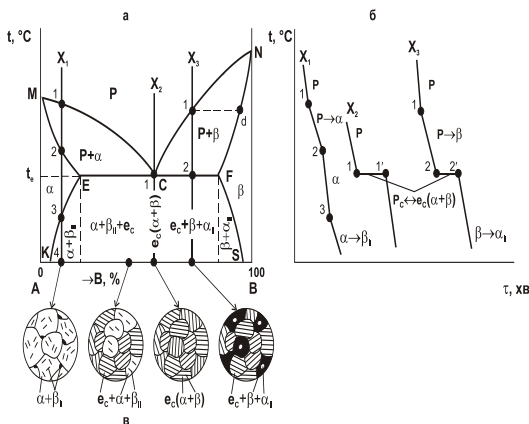
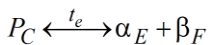


Рисунок 2.14 – Діаграма стану А–В з обмеженою розчинністю (а), криві охолодження (б) та структури сплавів (в) (точки М та N – температури плавлення відповідно компоненту А та В)

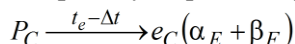
При температурі t_e рідка фаза із складом точки С буде перебувати у рівновазі одночасно із α та β -фазами:



Це нонваріантна евтектична рівновага, тому що в рівновазі

знаходяться три фази (P, α , β). Відповідно до правила фаз в сплаві X_3 при температурі t_e кількість ступенів свободи дорівнює нулю ($Ce = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$). Тому на кривих охолодження сплавів X_3 та X_2 при $t = t_e$ спостерігаються температурні зупинки (рис., б).

При деякому малому переохолодженні із рідини складу точки С при постійній температурі одночасно кристалізуються α - і β -фази, утворюючи фазову суміш, яку називають евтектикою:



Евтектичний сплав X_2 має найнижчу температуру плавлення в системі.

Солідус МЕCFN складається із відрізків МЕ, FM та горизонтальної прямої ECF. Якщо криві МЕ та FN характеризують температури кінця кристалізації α - і β - твердих розчинів, то горизонталь ECF (лінія евтектики) – температуру кристалізації евтектики.

При охолодженні сплавів нижче температури t_e розчинність компонентів зменшується за лініями ЕК та FS. Ці криві називаються лініями сольвусу і визначають вони границю розчинності одного компонента в іншому у твердому стані.

Теорія кристалізації евтектик розроблена Бочваром А.А. Спочатку зароджуються і ростуть кристали однієї із фаз (так званої ведучої), наприклад β -твердого розчину. Рідина навкруги збагачується компонентом А, внаслідок чого з'являється α -фаза (ведена фаза). Обидві фази кристалізуються у вигляді розвинених дендритів. На перерізі шліфа спостерігається розгалужена евтектика у вигляді зернистої, пластинчастої або іншої форми, подібно зображеної на рис., в. Евтектика має характерну будову, чітко виділяється у загальній структурі і тому є структурною складовою.

Сплави, що знаходяться між точками Е та С називають доевтектичними, а ті, що лежать між точками С і F – заевтектичними.

Розглянемо кристалізацію сплаву X_3 . Перші кристали β -твердого розчину мають склад точки d. При охолодженні в інтервалі температур t_1 – t_2 їх склад змінюється вздовж лінії солідусу dF, а склад рідкої фази – за лінією ліквідує від точки l

до точки С. Рідина, що має евтектичний склад (склад точки С) кристалізується із утворенням евтектики ($\alpha + \beta$). Структура сплаву, а також крива охолодження показані на рис.б, в. Слід сказати, що евтектику, як складну структурну складову, спостерігаємо в структурі всіх сплавів концентраційного інтервалу від точки Е до точки F.

На кривій охолодження сплаву X_1 критичні точки 1 і 2 відповідають температурам початку і кінця кристалізації α -твердого розчину. В інтервалі t_2-t_3 існує однофазна область α -твердого розчину, охолодження відбувається без зміни складу фази. Нижче температури t_3 внаслідок зменшення розчинності компонента В в ґратці метала А, охолодження твердого розчину супроводжується його частковим розпадом з виділенням надлишкової вторинної фази β_{II} . Точка 3 відповідає початку вторинної кристалізації, яка вже відбувається в твердому стані.

Діаграми стану з обмеженою розчинністю у твердому стані і наявністю перитектики.

Даний тип діаграми (рис.2.15) утворюють метали, температури плавлення яких значно відрізняються (точки N і M), і в той же час вони мають близькі фізико-хімічні властивості. Останнє реалізується при невеликій відмінності в будові атомів та їх розмірах.

Один з компонентів, а саме В, знижує температури початку і кінця кристалізації α -твердого розчину (відповідно криві NE та NF); компонент А підвищує ці температури для β -твердого розчину (лінії ME та MP). α - та β -фази – обмежені тверді розчини.

Слід відмітити такі характерні особливості: криві ліквідусу NE та EM перетинаються в точці Е, розташованій по один бік від точок найбільшої взаємної розчинності компонентів (для α -фази це точка F, для β -твердого розчину – точка Р). Нижче ізотерми FPE у сплавах інтервалу Р–Е, праворуч від точки Р, ще існує рідка фаза.

Розглянемо кристалізацію сплаву X_2 . З рідини складу точки d при температурі t_2 кристалізується α -тверда фаза складу точки с. В інтервалі температур t_2-t_n рідина збагачується компонентом В, її склад змінюється за ліквідусом dE і при температурі t_n досягає

точки E: $P_{d-E} \xrightarrow{t_2-t_n} \alpha_{c-F}$

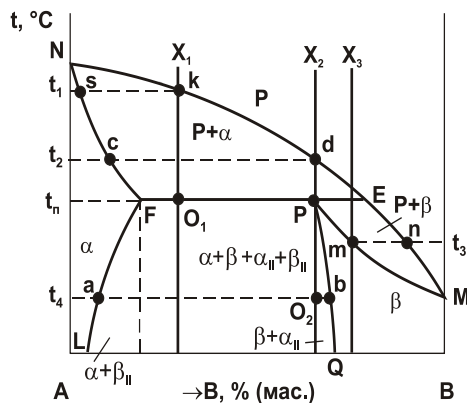
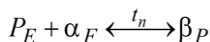


Рисунок 2.15 – Діаграма стану із обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані і перитектикою

При температурі t_n у рівновазі знаходяться три фази: P_E , α_F , β_P . Це нонваріантна перитектична рівновага:



На відміну від евтектичного перетворення, коли із рідини певного складу кристалізуються одночасно дві тверді фази, перитектичне перетворення характеризується послідовною кристалізацією спочатку α -фази, а потім β -твердого розчину. Відбувається це за такою схемою: кристали α -фази перетворюються в β -фазу із надлишком атомів B, рідина кристалізується в β -фазу, але із недостатчею атомів B. Одночасно відбувається вирівнювання концентрації компонентів у β -фазі відповідно до точки P. Обидві вихідні фази P і α повністю використані при утворенні β -фази.

При подальшому охолодженні до кімнатної температури з β -фази виділяються вторинні кристали α_{II} -фази внаслідок зменшення розчинності компонента A за сольвусом PQ і структура сплава стає двофазною.

Криві сольвусу FL та PQ характеризують змінну розчинність

компонентів А і В один в одному і виділення кристалів β_{II} і α_{II} .

У сплаві X_1 перший етап кристалізації відбувається в інтервалі температур t_1-t_n і закінчується утворенням кристалів α -фази: $P_{k-E} \rightarrow \alpha_{s-F}$.

При переохолодженні, як і в сплаві X_2 , кристалізується β -фаза: $P_E + \alpha_F \rightarrow \beta_P + (\alpha_F - \text{залишок})$

Але на відміну від сплаву X_2 , у сплаві X_1 α -фаза частково залишається і нижче температури t_n . Зародження кристалів β -фази з точки зору термодинаміки можливо, як у рідині, так і на поверхні кристалів α -фази. Обидві фази є самостійними структурними складовими на відміну від евтектичних α і β , які утворюють одну евтектичну суміш.

У сплаві X_3 первинна кристалізація відбувається аналогічно сплавам X_1 і X_2 , але при перитектичному перетворенні залишається рідина: $P_E + \alpha_F \rightarrow \beta_P + (P_F - \text{залишок})$

Ця частина рідини не вступає в реакцію і при подальшому охолодженні в інтервалі температур t_n-t_3 кристалізується у β -фазу: $P_{E-n} \rightarrow \beta_{P-m}$

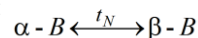
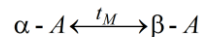
Нижче t_3 існує однофазна область β -фази із таким же вмістом компонентів, як і в сплаві X_3 .

В сплавах, склад яких більше або дорівнює точці Е а також менше, або дорівнює точці F, перитектичне перетворення відсутнє і вони кристалізуються за звичайною схемою.

Діаграма стану з поліморфними перетвореннями компонентів А і В і утворенням евтектоїда.

Поліморфні перетворення твердих розчинів складаються з перебудови ґратки і дифузійного перерозподілу компонентів між фазами та реалізується тільки при повільному охолодженні.

На рис.2.16 показана діаграма рівноваги, коли обидва компоненти мають поліморфні перетворення:



Високотемпературні модифікації чистих металів β -А і β -В ізоморфні, тобто мають один і той же тип ґратки і необмежено розчиняються один в одному, низькотемпературні модифікації α -

А і α-В навпаки розчиняються обмежено з утворенням твердих розчинів α і γ. На діаграмі нижче лінії солідусу існують однофазні області α, β, γ і три двофазні β + α, β + γ та α + γ. Коли температура досягає ізотерми ECF, β-фаза має евтектоїдний склад точки С і знаходиться в рівновазі з кристалами α- та γ-фази.

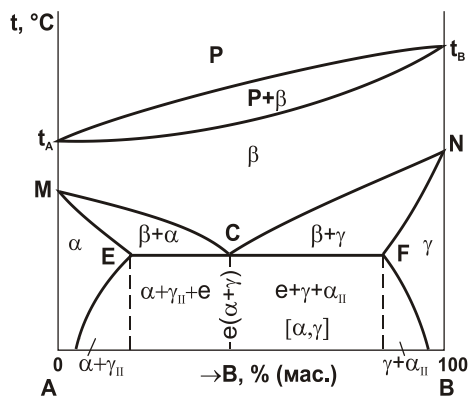
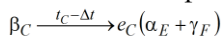


Рисунок 2.16 – Діаграма стану з поліморфними перетвореннями компонентів А і В і утворенням евтектоїда

Це нонваріантна рівновага трьох фаз: $C = K - \Phi + 1 = 2 - 3(\alpha, \beta, \gamma) + 1 = 0$. Надалі, при незначному переохолодженні β-фаза розпадається з утворенням евтектоїдної фазової суміші (α + γ):



Це перетворення подібне до евтектичного, але відбувається воно в твердому стані і на відміну від евтектичного, його називають евтектоїдним. Фазову суміш $e_C(\alpha + \beta)$ називають евтектоїдом, а сплав складу точки С – евтектоїдним. Сплави, що розташовані між точками Е і С, мають назву доевтектоїдних ті, що знаходяться між точками С і F, – заевтектоїдними.

2.2 Первинна кристалізація

Будова розплавленого металу відрізняється від твердого стану. Для розплаву металу характерним є існування близького порядку, тобто атоми правильно розташовується по відношенню

один до одного на невеликих відстанях (кілька параметрів ґратки).

Під час кристалізації виникає дальний порядок, тобто розміщення атомів відповідає певному типу кристалічної ґратки, такий порядок розповсюджується на весь об'єм кристалу.

Первинна кристалізація – це процес переходу з рідкого стану в твердий (кристалічний). Може бути як при постійній температурі (чисті метали) так і в інтервалі температур (між лінією ліквідус та солідус для сплавів).

В загальному вигляді процес кристалізації складається з двох елементарних процесів, рис.2.17:

1. Утворення центрів (зародків) кристалізації.
2. Зростання кристалів з цих центрів.

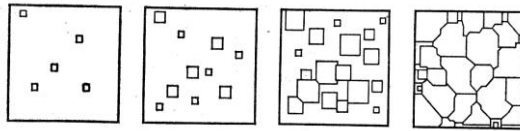


Рисунок 2.17 – Схема кристалізації

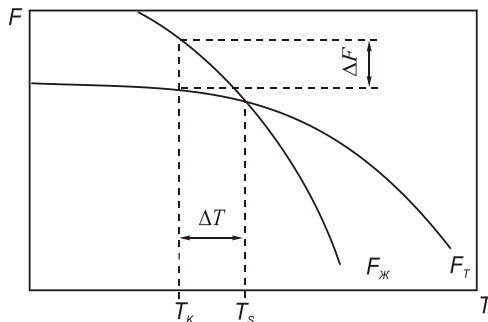


Рисунок 2.18 – Залежність питомої вільної енергії рідкої (F_r) та твердої (F_t) фаз від температури

Процес кристалізації здатний розвиватися лише за умови певного переохолодження нижче рівноважної температури кристалізації (T_s), (рис.2.18) При цій температурі обидві фази (рідка та тверда) мають однакову вільну енергію ($F_r = F_t$). При температурі T_k (температура первинної кристалізації) проходить

процес кристалізації, тому що твердому стану відповідає менший рівень енергії ($F_t < F_p$). $\Delta T = T_k - T_s$ – ступінь переохолодження.

Первинна кристалізація буває гомогенна та гетерогенна.

Гомогенна кристалізація (самодовільне зародження кристалів) – проходить в очищеній від домішок рідині та не враховує вплив форм виливниці.

Розмір зародків кристалізації та швидкість процесу в цілому залежить від ступеня переохолодження. Процес кристалізації можна показати за допомогою кривих кристалізації (охолодження) в координатах температура-час «Т- τ », рис.2.19. Якщо $\Delta T_1 < \Delta T_2 < \Delta T_3$, тоді $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$. Тобто для кристалізації однакового об'єму металу у першому випадку потрібно більше часу.

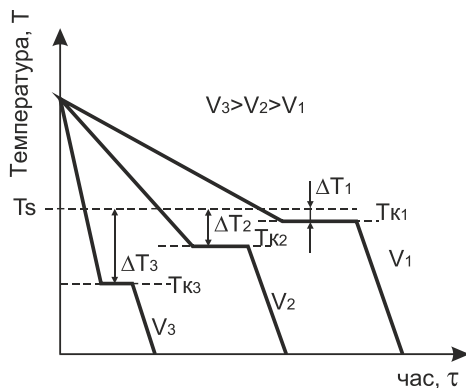


Рисунок 2.19 – Криві кристалізації

Процес кристалізації відбувається за умови формування зародків кристалізації, розмір яких не менше за критичний. Для кожної ΔT_i існує певний розмір критичного $r_{кр}$ (здатного до подальшого росту) зародка (чим більше ΔT тим менше $r_{кр}$), рис.2.20.

Кількість центрів кристалізації к.з. (критичних зародків) та лінійна швидкість росту ш.р. залежать від ступеня переохолодження.

Розмір зерна є важливою характеристикою для забезпечення певних властивостей: чим менше розмір зерна тим більше пластичність, в'язкість, міцність та твердість. Але жароміцність, навпаки, тим більша чим більше розмір зерна.

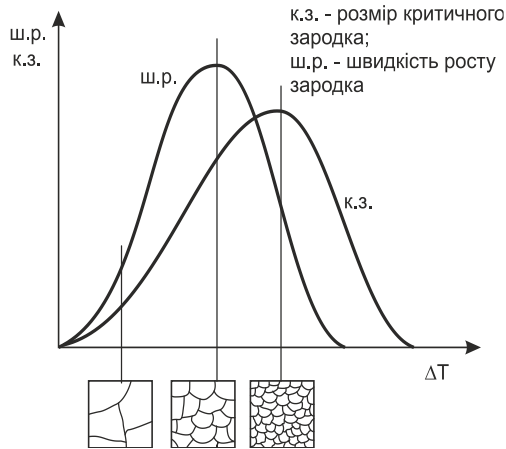


Рисунок 2.20 – Вплив ΔT на розмір критичного зародка та на швидкість росту зародка

Гетерогенна кристалізація. В реальних умовах ступень переохолодження мало впливає на процес кристалізації та структура сплаву. Вони переважно залежать від готових центрів кристалізації: неметалевих включень, тугоплавких частинок, хімічних сполук, стінок виливниці. Наявність центрів кристалізації приводить до зменшення розміру кристалів при твердінні. В цьому випадку існує можливість вплинути на форму та розмір зерен за допомогою модифікування. В рідкий метал додають домішки (спеціальні речовини, що називаються модифікаторами), що слугують центрами кристалізації або розчиняються в металі, впливаючи на енергію утворення твердої фази.

Кристалізація передбачає наявність дифузійних процесів, атоми повинні постійно переміщуватися, що є можливим при підвищених температурах. При певних умовах охолодження

утворюється аморфна складова (без типової кристалічної впорядкованої ґратки) – аморфні сплави.

Форма кристалів та будова сталевого зливка

Форма та розмір зерен при кристалізації залежать від умов їх росту. Головним чином від температури рідкого металу, напряду та швидкості відводу тепла, наявності домішок.

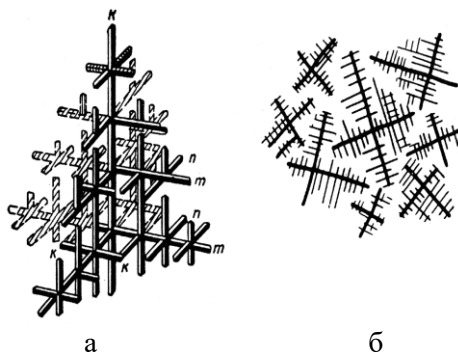
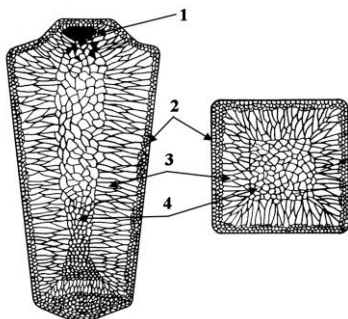


Рисунок 2.21 – Схема дендритної будови кристалу (а) та росту дендритів (б)

Ріст кристалу відбувається за дендритною (деревоподібною) схемою (рис.2.21). Максимальна швидкість росту спостерігається по найбільш щільно пакованим площинам та напрямкам. Внаслідок чого ростуть довгі гілки, що називаються осями першого (1) порядку. Поки ростуть осі 1 порядку, утворюються та ростуть осі другого (2) порядку, від яких відгалужуються осі третього (3) порядку і т.д.. В останню чергу відбувається кристалізація ділянок між осями дендритів. Дендрити ростуть до тих пір, поки не зіткнуться один з одним. Після цього остаточно заповнюється міжосний простір та дендрити перетворюються на кристали з неправильною зовнішньою огранкою. Ці кристали називають зернами або кристалітами.

Кристали ростуть переважно в сторону протилежну відводу тепла. Тому при спрямованому тепловідводі утворюються витягнуті (стовбчасті) кристали (рис.2.22). Якщо тепло від кристалу, що росте, відводиться у всіх трьох напрямках

приблизно з однаковою швидкістю, формується рівноважна форма кристалів.



- 1 – усадкова раковина;
- 2 – дрібнозерниста зона;
- 3 – зона стовпчастих зерен;
- 4 – рівноважні зерна

Рисунок 2.22 – Схема будови металевого зливка

Структура зливка залежить від : кількості та властивостей домішок в металі або легувальних елементів в сплаві, температури розливки, швидкості охолодження при кристалізації, а також від конфігурації, температури, теплопровідності, стану внутрішньої поверхні ливарної форми.

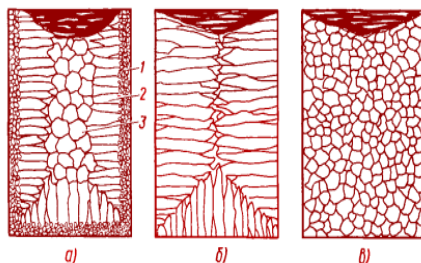


Рисунок 2.23 – Схеми мікроструктури зливків

При сильному перегріванні рідкого металу чи великій швидкості охолодження стовпчасті кристали можуть прорости до осі зливка і рівноважні кристали не утворюються (рис.2.23, б). За низької температури лиття та дуже повільному рівномірному охолодженні зона стовпчастих кристалів може бути відсутня (рис.2.23, в).

На межах зерен накопичуються домішки, внаслідок усадки та утруднення доступу рідкого металу в зону кристалізації утворюються пори.

Рідкий метал має більший об'єм ніж твердий, тому залитий метал в форму в процесі твердіння зменшується в об'ємі, що призводить до появи пустот, що називаються усадковими раковинами, вони можуть бути сконцентровані в одному місці або по всьому об'єму зливка або в окремій його частині. Недостатньо розкислена сталь (позначається буквами кп (називається кипляча) наприкінці марки сталі, наприклад 08кп; розкислена Mg) має значну кількість пор у всьому об'ємі зливка. Добре розкислена сталь (позначається сп (спокійна), наприклад Ст2сп; розкислена Mg, Si, Al) має усадкову раковину у верхній частині зливка та малу кількість пор в об'ємі зливку. Сталь розкислена Mg, Al (пс, напівспокійна, наприклад Ст3пс) має усадкову раковину меншу ніж у спокійній сталі та меншу кількість пор та раковин ніж кипляча сталь.

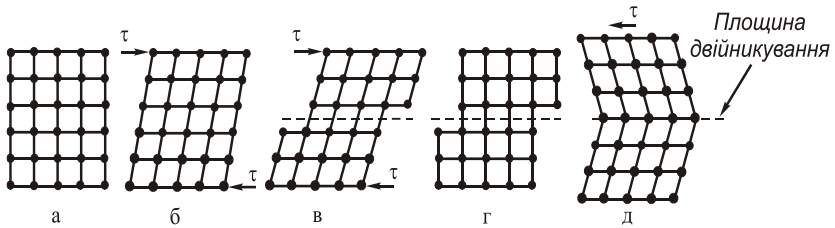
2. 3 Пластична деформація та рекристалізація

Деформація – зміна розмірів та форми тіла під дією зовнішнього навантаження. Деформація буває пружна та пластична. Під дією напружень, величина яких менше границі пружності, в металах виникає пружна деформація (рис.2.24, б). Якщо навантажити метал вище границі пружності, виникає пластична залишкова деформація (рис.2.24, в, г, д). При розвантаженні первісні форми та розміри зразка не відновлюються, тому що відбувається незворотний зсув одних частин кристала відносно інших.

Здатність металів пластично деформуватися називається пластичністю.

Механізм пластичної деформації.

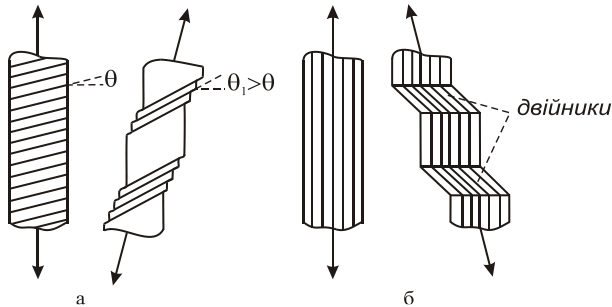
Пластична деформації в монокристалі відбувається шляхом зсуву однієї частини кристалу відносно іншої на одну міжатомну відстань.



а – вихідний стан; б – пружна деформація;
в, г – пластична деформація ковзанням; д – двійникуванням

Рисунок 2.24 – Схема деформації металу

Зсув відбувається під впливом дотичних напружень, що більші за $\tau_{кр}$ (дотичні критичні напруження). Зсув може відбуватися ковзанням та двійникуванням (рис.2.25).



а – ковзанням; б – двійникуванням

Рисунок 2.25 - Схеми пластичної деформації

Ковзання – зміщення однієї частини кристалу відносно іншої по площинам ковзання або зсуву. Ковзання – основний вид зсуву в металах та сплавах. Деформація ковзанням розвивається по площинам та напрямкам які називаються найбільш щільно пакованими. Такі площини та напрямками утворюють системами ковзання (рис.2.26).

У металах з ГЦК- граткою – це система $(111) [\bar{1}\bar{1}0]$; в металах з ОЦК- граткою – це системи $(\bar{1}\bar{1}0) [111]$; $(\bar{1}\bar{2}1) [111]$; $(12\bar{3}) [111]$; з ГЦП - граткою – це системи $(0001) [11\bar{2}0]$; $(10\bar{1}0) [11\bar{2}0]$; $(1110) [11\bar{2}0]$. Метали з ГЦП- граткою, у яких систем ковзання менше, менш пластичні та важче деформуються.

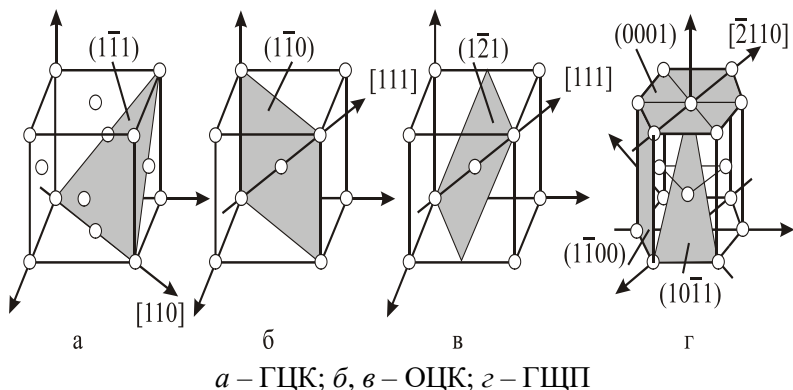


Рисунок 2.26 - Системи ковзання в гратках

Двійникування відбувається тоді, коли ускладнено ковзання (при низьких температурах та високих швидкостях деформування). Під дією напружень частина кристала перебудовується в положення, дзеркально симетричне по відношенню до деформованої частини кристала відносно площини двійникування. Пластична деформація при цьому значно менша, ніж при ковзанні.

В ідеальному кристалі (відсутні дефекти структури) в ковзанні приймають участь усі атоми, що знаходяться в площині зсуву. Для цього потрібне дотичне критичне напруження

$$\tau_k = G/2\pi \approx 0,16G$$

(G – модуль зсуву). Цю величину називають теоретичною міцністю кристалу. В реальних кристалах зсув на одну міжатомну відстань відбувається при напруженні $10^{-4}G$, що в 1000 разів менше за теоретичну. Це пояснюється структурною недосконалістю.

Пластична деформація в кристалах здійснюється шляхом послідовного переміщення дислокацій (рис.2.27).

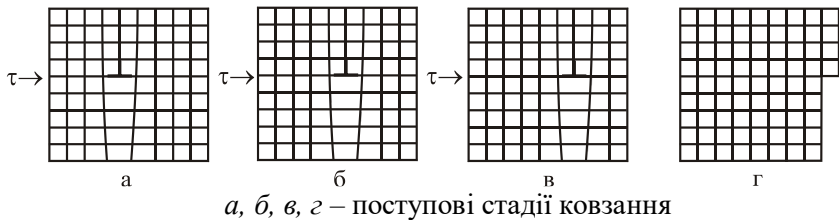


Рисунок 2.27 - Схема переміщення крайової дислокації при ковзанні

Пластична деформація в монокристалах розвивається в першу чергу по системі легкого ковзання, де дотичні напруження раніше досягають критичного значення. Це стадія легкого ковзання. В монокристалах на цій стадії деформація досягає десятки відсотків. Збільшення ступеня деформації призводить до розповсюдження ковзання на інші системи і виникає множинне ковзання у площинах, що перетинаються. Внаслідок цього виникають нові дислокації. Їх поява пояснюється дією джерела Франка-Ріда (рис.2.28). Під дією дотичних напружень закріплена дислокація вигинається у форму напівкола. З цього моменту вигнута дислокація розповсюджується у вигляді двох спіралей.

Коли дислокації стикаються, одна з дислокацій розділяється на дві: замкнену петлю та відрізок, який займає положення вихідної дислокації. Замкнена петля розповсюджується до зустрічі з перешкодою. Цикл повторюється багаторазово при дії навантаження.

Наявність дислокацій зменшує рівень дотичних напружень, необхідних для зсуву, за рахунок реалізації естафетного механізму розриву та відновлення міжатомних зв'язків. При великій кількості дислокацій можливе їх перетинання, утворення порогів, що зменшує рухомість та потребує для їх переміщення більших напружень, що призводить до зміцнення металів. Загальна довжина всіх дислокаційних ліній в одиниці об'єму

$(\rho = \sum_{i=1}^n l/v, [\text{см}^{-2}])$ – густина дислокацій.

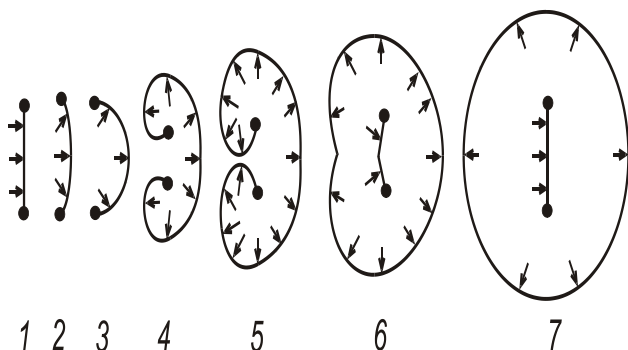


Рисунок 2.28 - Послідовність утворення нової дислокації при дії джерела Франка-Ріда

Дислокації виникають при кристалізації металів. Значна деформація супроводжується виникненням великої кількості нових дислокацій. При цьому значно зростає густина дислокацій з $10^6 \dots 10^8 \text{ см}^{-2}$ (перед деформацією) до $10^{10} \dots 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (після деформації).

Пластична деформація полікристалів. При деформуванні полікристалів відсутня стадія легкого ковзання, деформація зерен починається відразу за декількома системами ковзання та супроводжується вигином та поворотом площин ковзання.

З ростом ступеня деформації зменшується разорієнтація зерен, змінюється їх форма – вони витягуються у напрямку діючої сили. Утворюється волокниста структура (рис.2.29). Одночасно з утворенням волокнистої структури при деформації більш ніж 40% у металі виникає кристалографічна орієнтація зерен, яку називають текстурою деформації. В цьому випадку більшість зерен зорієнтовані певним кристалографічним напрямком відносно зовнішніх діючих сил (наприклад, по напрямку прокатки або волочіння). Текстура призводить до анізотропії властивостей.

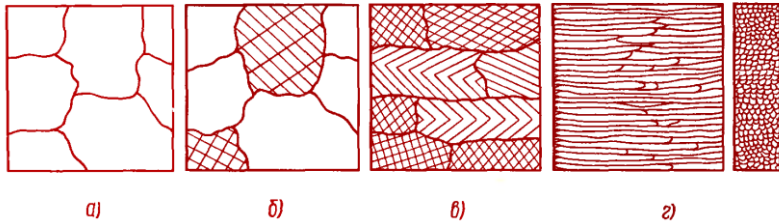


Рисунок 2.29 – Зміна мікроструктури полікристалічного металу при деформації:

$a - \varepsilon = 0\%$; $b - \varepsilon = 1\%$; $c - \varepsilon = 40\%$; $d - \varepsilon = 80 \dots 90\%$

Одночасно із зміною форми зерна всередині нього виникає особлива комірчаста структура. Розмір комірок $1 \dots 2 \mu\text{m}$ з орієнтацією $2 \dots 5^\circ$.

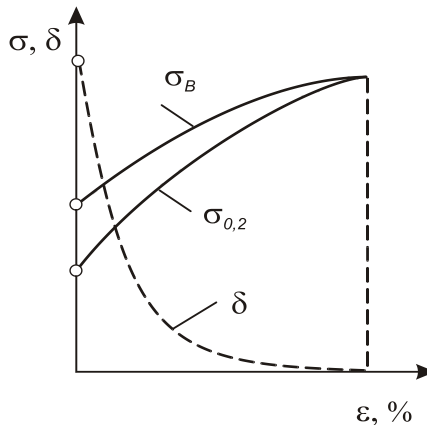


Рисунок 2.30 - Залежність механічних властивостей від ступеня деформації

Із збільшенням ступеня деформації зростають густина дислокацій та характеристики міцності (твердість, σ_B , $\sigma_{0,2}$, $\sigma_{\text{пруж.}}$) і знижується пластичність та в'язкість (δ , ψ , КСУ) (рис.2.30). Такий стан металу називають наклепом. Існування дислокацій полегшує деформацію (підвищує пластичність) одночасно збільшуючи міцність.

Зміцнення при наклепі використовується для підвищення механічних властивостей деталей, з метою покращення обробки різанням латуней, сплавів алюмінію та інших

Віднова та рекристалізація.

Стан деформованого металу термодинамічно нестабільний. Перехід до більш стабільного стану з меншою вільною енергією відбувається при його нагріванні. Нагрівання деформованого металу супроводжуються практично повним відновленням фізичних та механічних властивостей металу.

Процеси, що відбуваються при нагріванні умовно розділяють на три стадії: відпочинок, полігонізація, рекристалізація.

Відпочинок і полігонізацію називають відновою. Для цих стадій характерно лише часткове відновлення властивостей.

Відпочинок металу відбувається при низьких температурах ($0,1 \dots 0,3T_{пл}$). Перерозподіл та зменшення кількості точкових дефектів супроводжується зниженням рівня пружних деформацій. Зміна тонкої структури не супроводжується зміною мікроструктури.

Полігонізація розвивається при підвищенні температури нагрівання ($0,2 \dots 0,4T_{пл}$), при якій відбувається перерозподіл дислокацій ковзанням та переповзанням, що сприяє зменшенню густини дислокацій (рис. 2.31)

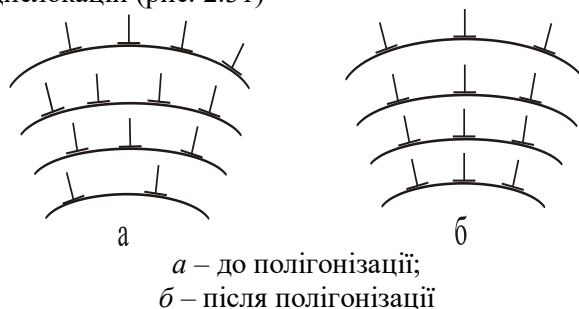
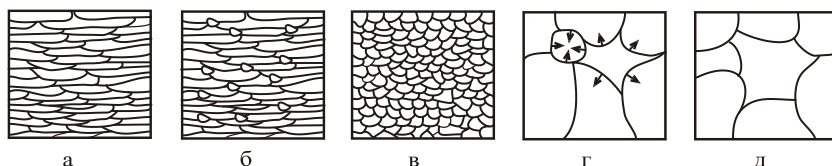


Рисунок 2.31 - Схема розподілу дислокацій в кристалі

Розмір та форма деформованих зерен зберігається. На стадії полігонізації незначно знижуються характеристики міцності.

Рекристалізація – це зародження та ріст нових рівноважних зерен з меншою кількістю дефектів будови, що відрізняються від деформованої матриці більш досконалішою ґраткою. Зародки

нових зерен виникають на ділянках з найбільшою деформацією ґратки (найчастіше на межах деформованих зерен), (рис.2.32). Чим вище ступінь пластичної деформації, тим більше виникає центрів рекристалізації тим менше розмір зерна. Із зникненням деформованих зерен завершується первинна рекристалізація (рекристалізація обробки). Первинна рекристалізація повністю знімає наклеп, метал набуває рівновісної структури із мінімальною кількістю дефектів кристалічної будови. Густина дислокацій зменшується з 10^{12} до 10^6 см⁻², відновлюються всі фізичні та механічні властивості .



а – наклепаний метал; б – початок первинної рекристалізації;
 в, д – стадія збиральної рекристалізації

Рисунок 2.32 - Схема зміни мікроструктури наклепаного металу при нагріванні

Рекристалізація проходить лише після деформації, ступінь якої перевищує певний рівень, що називається критичним ступенем деформації $\epsilon_{\text{крит}} \approx 2 \dots 15\%$. Якщо ступінь деформації менше критичного, тоді зародження нових зерен при нагріванні вище температури початку рекристалізації не відбувається, розмір зерна буде збільшуватися за рахунок міграції меж.

Температура початку рекристалізації – це найменша температура, що забезпечує зародження нових зерен:

$$T_p^n = a \cdot T_{\text{пл}}.$$

Коефіцієнт «а» залежить від чистоти металу та ступеня деформації, тривалості нагрівання і дорівнює $a = 0,2 \dots 0,3$ – для металів високої чистоти; $a = 0,4$ – для металів технічної чистоти та $a = 0,5 \dots 0,8$ – для сплавів. Значно впливають на температуру початку рекристалізації атоми домішок, легувальні елементи та дисперсні частинки в структурі.

Температурний поріг рекристалізації – це температура напівзнеміцнення після рекристалізаційного відпалювання тривалістю в одну годину після значної деформації ($\epsilon > 60\%$).

Для досягнення максимальної пластичності та забезпечення повних рекристалізаційних процесів використовують рекристалізаційне відпалювання – це нагрівання до температур на $100 \dots 200$ °C вищих за T_p^n з наступним повільним охолодженням. Відпалювання проводять з метою зниження міцності та відновлення пластичності деформованого металу, отримання визначеного розміру зерна. Таке відпалювання використовують між операціями холодної прокатки, волочіння для пом'якшення структури.

Після завершення первинної рекристалізації підвищення температури викликає ріст одних рекристалізованих зерен за рахунок сусідніх, також рекристалізованих, шляхом міграції меж. Така рекристалізація називається збиральною рекристалізацією. Основна рушійна сила цього процесу – зменшення зерномежової енергії внаслідок скорочення довжини меж зерен. Збільшення розмірів зерен призводить до зниження пластичності.

За певних умов після високих температур відпалювання спостерігається структура, що складається з багатьох зерен однакового розміру та деякої кількості великих зерен. Такий нерівномірний, переважний ріст окремих зерен називають вторинною рекристалізацією.

Холодна та гаряча деформації.

Холодною називають деформацію, яку здійснюють при температурах нижчих від температури рекристалізації. Така деформація приводить до утворення волокнистої структури та зміцнення матеріалу (наклепу).

Гаряча деформація здійснюється при температурі вище T_p^n (вище $0,1 \dots 0,3T_{пл}$), тому одночасно проходять два процеси – зміцнення та знеміцнення. В цьому випадку центри первинної рекристалізації з'являються в процесі деформації, тому рекристалізацію називають динамічною. Після гарячої пластичної деформації завершується рекристалізація і метал не

наклепується. Гаряча деформація збільшує густину литої сталі, що обумовлено заповненням шпарин та раковин.

2.4 Залізо та сплави на основі заліза

Залізовуглецеві сплави – сталі та чавуни є найбільш поширеним у сучасному машинобудуванні. Сталь – сплав заліза з вуглецем (0,02...2,14%С). Чавун – сплав заліза з вуглецем (більше 2,14%С). Для вивчення процесів формування структури сталі та білого чавуна користуються діаграмою стану системи Fe-Fe₃C (метастабільна діаграма стану (Fe-C), (рис.2.33) Для вивчення формування структури сірого та високоміцного чавуну користуються стабільною діаграмою стану Fe-C.

Компоненти залізвуглецевих сплавів – залізо та вуглець.

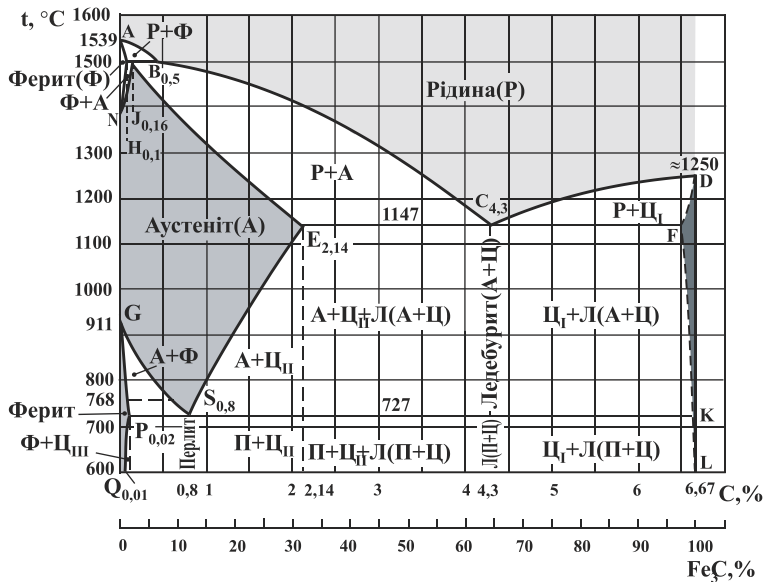


Рисунок 2.33 – Діаграма стану Fe-Fe₃C

Залізо – перехідний метал, температура плавлення 1539°C, густина 7,86г / см³. r атому 0,127нм. В твердому стані має 2 поліморфні модифікації

$\alpha - Fe \xleftarrow{911^{\circ}C} \gamma - Fe \xleftarrow{1392^{\circ}C} \delta - Fe \xleftarrow{1539^{\circ}C} \text{рідина}$

$\text{ОЦК} - \text{гратка} \xleftarrow{911^{\circ}C} \text{ГЦК} - \text{гратка} \xleftarrow{1392^{\circ}C} \text{ОЦК} - \text{гратка} \xleftarrow{1539^{\circ}C} \text{рідина}$

При температурі 768°C залізо змінює магнітні властивості: вище парамагнітне, нижче – феромагнітне.

Механічні властивості заліза : 60...70НВ, $\sigma_{\text{в}} = 150...200\text{МПа}$, $\delta \geq 60\%$.

Вуглець – неметал. Температура плавлення 3500°C. густина 2,5г / см³. r атому 0,077нм. В твердому стані має дві модифікації: графіт та алмаз.

Вуглець розчиняється як в рідкому так і в твердому залізі, а також присутній у вигляді хімічної сполуки: карбід Fe₃C (має власну назву – цементит).

В системі Fe-Fe₃C розрізняють наступні фази: P, Ф, А, Ц. Структурні складові: P, Ф, А, Ц, П, Л.

Ферит (Ф) – твердий розчин втілення вуглецю в ОЦК гратці α -Fe. Максимальна розчинність С в низькотемпературному фериті α -Ф (0,02%, т.Р (727°C)), а в високотемпературному δ -Ф – 0,1%, т.Н (1499°C).

Механічні властивості фериту (0,06% С): 80...100НВ, $\sigma_{\text{в}} = 200...250\text{МПа}$, $\delta = 40...50\%$.

Аустеніт (А) – твердий розчин втілення вуглецю в ГЦК гратці γ -Fe. Максимальна розчинність С в А 2,14%, т.Е (1147°C).

Механічні властивості аустеніту: 160...200НВ, $\sigma_{\text{в}} = 250\text{МПа}$, $\delta = 50...60\%$.

Цементит (Ц) – хімічна сполука заліза з вуглецем: карбід заліза Fe₃C. Вміст вуглецю в цементиті 6,67%. Температура плавлення 1250°C. Має складну ромбічну гратку. Механічні властивості: дуже твердий (HV 800...1000), низька пластичність, крихкий. Цементит – метастабільна фаза. В умовах рівноваги в сплавах з високим вмістом вуглецю замість Ц виділяється графіт.

Графіт – стабільна модифікація вуглецю (100%С), має гексагональну кристалічну гратку. Густина графіту 2,26 г / см³, твердість 3...5МПа, крихкий $\delta = 0\%$.

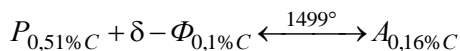
Ферит, аустеніт, цементит можуть існувати у структурно вільному стані або входити до складу фазових сумішей П та Л.

Лінії та точки діаграми стану системи Fe-Fe₃C

Лінії	Точки		
	Позначення точки на діаграмі	Вміст C, %	Температура, °C
ABCD – лінія ліквідус	A (температура плавлення заліза)	0	1539
АНІВЕСCFD – лінія солідус	G (температура поліморфного перетворення заліза)	0	911
АНН – лінія розчинності вуглецю у високотемпературному фериті δ-Ф	N (температура поліморфного перетворення заліза)	0	1392
NIESG – лінія розчинності вуглецю в А	H (максимальний вміст C в δ-Ф)	0,1	1499
GPQ – лінія розчинності вуглецю в низькотемпературному α-Ф	E (максимальний вміст C в А)	2,14	1147
НІВ – лінія перитектичного перетворення	S (евтектоїдна точка)	0,8	727
ECF – лінія евтектичного перетворення	P(максимальний вміст C в α-Ф)	0,02	727
PSK – лінія евтектоїдного перетворення	C (евтектична точка)	4,3	1147
DFKL – лінія цементиту.	D (температура плавлення Ц)	6,67	1250
	Q (вміст C в α-Ф)	0,01	600

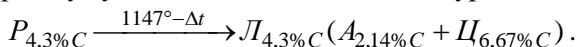
Реакції неваріантної рівноваги в системі Fe-Fe₃C:

1. Перитектичне перетворення. (НІВ, 1499°C). Супроводжується поліморфним перетворенням. Внаслідок взаємодії рідини складу точки В з δ-феритом складу точки Н, утворюється аустеніт складу точки J:



Перитектичне перетворення спостерігається у сплавах з вмістом вуглецю 0,1% < C < 0,51%. При температурі 1499°C в рівновазі знаходяться три фази (P, Φ та A):

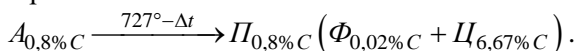
2. Евтектичне перетворення (ECF, 1147°C). Утворюється евтектична фазова суміш ледебурит. При деякому переохолодженні нижче 1147°C із рідини складу точки С одночасно кристалізується аустеніт та цементит, утворюючи евтектичну фазову суміш, яка називається ледебуритом:



Евтектичне перетворення відбувається у сплавах з вмістом вуглецю $2,14\% < C < 6,67\%$. При температурі 1147°C спостерігається нонваріантна рівновага ($c = 0$). В рівновазі знаходяться три фази (P, A, Ц).

Ледебурит (Л) – фазова суміш, складається з А + Ц (в інтервалі температур 1147...727°C) та П(Ф + Ц) + Ц (нижче 727°C). має зернисту (сотову) будову. Підвищує рідкотекучість сплавів, твердість, зменшує міцність, пластичність, погіршує обробку різанням.

3. Евтектоїдне перетворення (PSK, 727°C) . Утворюється евтектоїдна фазова суміш перліт. У твердому стані, при деякому переохолодженні нижче 727°C, із аустеніту складу точки S одночасно утворюються ферит та цементит. Ця фазова суміш називається перлітом:



Евтектоїдне перетворення спостерігається у сплавах із вмістом вуглецю $0,02\% < C < 6,67\%$. При температурі 727°C існує нонваріантна рівновага трьох фаз (A, Ц, Ф).

Перліт (П) – фазова суміш, складається з двох фаз Ф + Ц. Має пластинчасту будову. Механічні властивості П: $\sigma_B = 450\text{МПа}$, $\delta = 16\%$

Кристалізація сплавів системи Fe-Fe₃C.

За діаграмою спостерігаються наступні види кристалізації:

- первинна (між лінією ліквідус та солідус): P→A, P→Φ, P→Ц_I.

- вторинна, яка пов'язана із поліморфними перетвореннями у залізі (Φ↔A) та із змінною розчинністю С в аустеніті (A→Ц_{II}).

- третинна, пов'язана із змінною розчинністю С у фериті (Φ→Ц_{III}).

При кристалізації виділяються Ц_I (з рідини), Ц_{II} (з А), Ц_{III} (з Ф). Структурно цей Ц відмін не має, різняться тільки порядком (температурою) виділення.

Розглянемо зміни що відбуваються під час кристалізації сплавів на прикладі сплаву з 0,7%С (рис.2.34). Для цього за допомогою правила фаз (правило Гібса) будується крива охолодження. Правило фаз: $c = k - \phi + 1$ (c – число ступіней воли, k – кількість компонентів, що утворюють сплав, ϕ – кількість фаз)

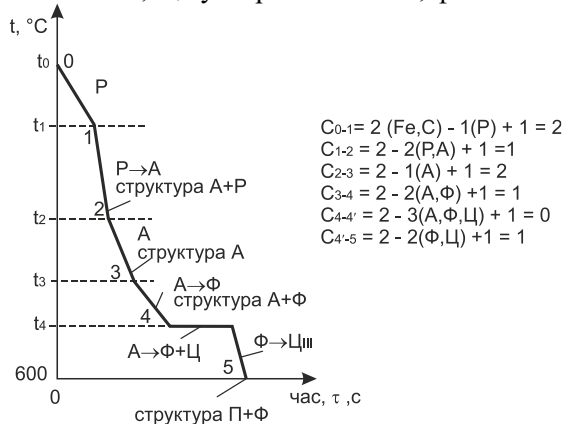


Рисунок 2.34 – Крива охолодження сплаву з 0,7%С

Класифікація сплавів системи Fe-Fe₃C

1. Технічно чисте залізо (до 0,02%С).
2. Сталі – 0,02...2,14%С,
3. Чавуни 2,1...6,67%С.

Класифікація сталі за структурою в рівноважному (відпаленому стані), по відношенню до т.С:

1. Доевтектоїдні (0,02...0,8%С): структура Ф + П
2. Евтектоїдна (0,8%С): структура П.
3. Заевтектоїдна (0,8...2,14%С): структура П + Ц_{II}.

Класифікація сталі за вмістом С

- 1- Маловуглецеві (до 0,3%С).
- 2- Середньовуглецеві (0,3...0,7%С).
- 3- Високовуглецеві (більше 0,7%С)

Класифікація сталей за призначенням та маркуванням вуглецевих сталей:

1. Конструкційні (0,02...0,8%С).

- сталі звичайної якості: Ст1, Ст2 (цифра від 0 до 6, номер марки та на вміст С не вказує);

- якісна сталь: сталь 20 або 20; 45, 80 (С в сотих долях % : 20 (0,2%С) 40 (0,4%С));

- автоматна сталь: А15, А40 (С в сотих долях %)

2. Інструментальні (0,7...1,3%С). Буква «У» на початку марки, С в десятих долях %

- якісна: У11 (1,1%С), У7 (0,7%С);

- високоякісна (А наприкінці марки): У8А (0,8%С), У13 (1,3%С).

Спосіб розкислення: кп – кипляча (з Mg), сп – спокійна (з Al), пс – напівспокійна (з Mg, Al).

Наприклад:

Ст6 – конструкційна сталь, звичайної якості, цифра – номер марки, структурний клас в рівноважному стані – доевтектоїдний, структура $\Phi + \Pi$.

50 – конструкційна сталь, якісна, 0,5%С, середньовуглецева, доевтектоїдна, структура $\Phi + \Pi$.

У8 – інструментальна сталь, якісна, 0,8%С, високовуглецева, евтектоїдна, структура Π .

У12А – інструментальна сталь, високоякісна, 1,2%С, високовуглецева, заевтектоїдна, структура $\Pi + \Pi_{II}$.

Механічні властивостей сталей залежать від вмісту вуглецю (рис. 2.35).

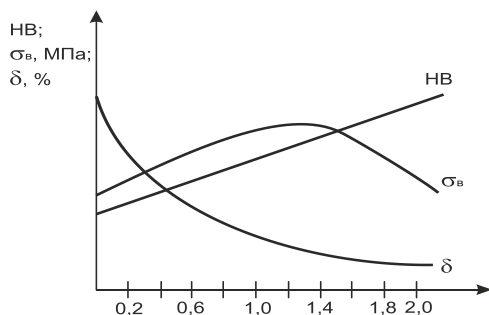


Рисунок 2.35 – Вплив вмісту вуглецю на механічні властивості (σв, δ, НВ) сталі

Приклад:

Сталь 20: 0,2%С, конструкційна, якісна, доевтектоїдна, структура Ф + П, фазовий склад Ф + Ц (кількість Ц згідно діаграми стану ~4%).

Сталь 60: 0,6%С, конструкційна, якісна, доевтектоїдна, структура Ф + П, фазовий склад Ф + Ц (кількість Ц згідно діаграми стану ~7%).

Чим більше в сталі вуглецю, тим більша кількість цементиту, тим вище твердість та нижче пластичність та ударна в'язкість. До певної концентрації вуглецю (~1,2%С) також зростає і міцність, але при подальшому підвищенні С показники міцності знижуються, що пояснюється несприятливим виділенням Ц_{II} по межах зерен перліту (утворюється суцільна груба сітка цементиту), що приводить до окрихчення сталі.

2. 5 Основи теорії термічної обробки сталей

Основні фазові перетворення, які відбуваються в процесі термічної обробки сталі:

1. Перетворення перліту в аустеніт (П→А) при нагріванні сталі (зміну структури сталі при нагріванні можна описати за допомогою діаграми стану Fe-Fe₃C)

2. Перетворення аустеніту в перліт (А→П) при охолодженні.

3. Перетворення А в М при швидкому охолодженні.

2 та 3 пункт перетворення А в залежності від швидкості охолодження описується ізотермічною діаграмою перетворення переохолодженого А.

4. Розпад мартенситу при відпусканні загартованої сталі.

Рівноважні температури фазових перетворень:

1. Лінія PSK відповідає рівновазі А↔П, 727°C (в рівновазі три фази А,Ф,Ц). Лінія позначається як критична температура А₁.

2. Лінія GS відповідає рівновазі А та Ф (поліморфне перетворення

А↔Ф), лінія позначається як критична температура А₃.

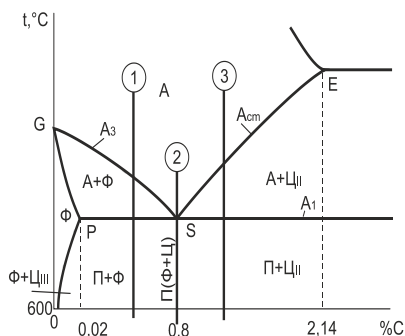
3. Лінія ES відповідає рівновазі А та Ц (при нагріванні розчинення, а при охолодженні виділення Ц_{II}), лінія позначається як критична температура А_{ст}.

Для нагріванні ці критичні температури позначають додатково індексом с (А_{с1}, А_{с3}, А_{сст}), а для охолодження - г (А_{г1}, А_{г3}, А_{гсм}).

Фазові перетворення в сталях при нагріванні до температури термічної обробки (в більшості випадків нагрівання ведуть до температури існування А). Використовуємо діаграму Fe-Fe₃C (рис.2.36).

При нагріванні доевтектоїдної сталі вище т.А_{с1} після перетворення П в А утворюється двофазна структура Ф + А. При подальшому нагріванні в інтервалі А_{с1}-А_{с3} ферит поступово розчиняється в А (поліморфне перетворення).

При нагріванні заевтектоїдної сталі: П в А, при подальшому нагріванні в інтервалі А_{с1}-А_{с_{ст}} розчинення Ц_{II} в А.



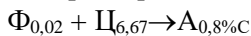
- 1) доевтектоїдна сталь: $\Phi + \text{П} \xrightarrow{\text{A}_{\text{C1}}} \text{А} + \Phi \xrightarrow{\text{A}_{\text{C3}}} \text{А}$
 $\text{П} \rightarrow \text{А}$
 $\Phi \rightarrow \text{А}$
- 2) евтектоїдна сталь: $\text{П} \xrightarrow{\text{A}_{\text{C1}}} \text{А}$
- 3) заевтектоїдна сталь: $\text{П} + \text{Ц}_{\text{II}} \xrightarrow{\text{A}_{\text{C1}}} \text{А} + \text{Ц}_{\text{II}} \xrightarrow{\text{A}_{\text{Ccm}}} \text{А}$
 $\text{П} \rightarrow \text{А}$
 $\text{Ц}_{\text{II}} \rightarrow \text{А}$

Рисунок 2.36 – Фазові перетворення в сталі при нагріванні до аустенітної області

Перетворення П в А при нагріванні.

Утворення А при нагріванні проходить за дифузійним механізмом.

У загальному вигляді, відповідно до діаграми стану Fe-Fe₃C при нагріванні евтектоїдної сталі дещо вище критичної точки А_{с1} перліт перетворюється в А:



Перетворення супроводжується перерозподілом С між трьома фазами. Перетворення складається з двох одночасних процесів: поліморфного перетворення $\alpha(\Phi) \rightarrow \gamma(A)$ та розчинення Ц в А (рис.2.37).

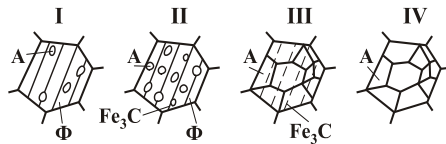


Рисунок 2.37 – Поступові стадії перетворення перліту в аустеніт при нагріванні евтектоїдної сталі

Перліт має пластинчасту будову. А при температурах дещо вище A_{c1} , містить $\sim 0,8\%C$, утворення зародків з таким вмістом С найбільш вірогідно на межах поділу між Ф та Ц. Після зникнення меж Ф та Ц спостерігається лише зростання зерен А без виникнення нових зародків. Вміст С по зерну А нерівномірний, рівновага відновлюється за рахунок подальшого розчинення Ц в А та переходу атомів С в Ф, що полегшує його перетворення в А. А, що утворився має неоднорідний вміст С, для вирівнювання $\%C$ в А потрібен деякий час – гомогенізація А.

Внаслідок того, що в кожній перлітній колонії утворюється декілька центрів кристалізації А, перетворення П в А приводить до подрібнення структури (фазова перекристалізація).

Фактори, що впливають на процес перетворення П в А:

1. Чим вище температура тим швидше відбувається перерозподіл С і тим більша швидкість перетворення П в А.

2. Залежність від вихідного стану. Чим дрібніша вихідна ферито-цементитна структура, тим швидше відбувається перерозподіл С і тим більше виникає зародків аустеніту і швидше протікає процес аустенітизації.

3. Чим більше в сталі вуглецю, тим більше кількість цементиту, тим більша сумарна поверхня границь поділу фериту і цементиту і тим швидше протікає процес аустенітизації.

4. Легувальні елементи Cr, Mo, W, V, Ti стримують процес аустенітизації через утворення легованого цементиту $(Fe,Cr)_3C$ та спеціальних карбідів $(M_{23}C_6, M_6C)$, які важче розчиняються в А

(атоми легувальних елементів мають меншу швидкість дифузії ніж С).

5. Чим більша швидкість нагрівання, тим при більш високій температурі відбувається перетворення перліту в аустеніт, розчинення фериту і гомогенізація аустеніту, тим менше зерно А.

Ріст зерна А при нагріванні.

При подальшому підвищенні температури або збільшенні витримки відбувається ріст зерна А – збиральна рекристалізація (ріст одних зерен більших за розміром за рахунок інших зерен менших за розміром). Швидкість росту зерен А неоднакова і залежить від наявності легувальних елементів карбідоутворювачів та способу розкислення. За схильністю до росту зерна А сталі поділяють на дві групи:

- спадково дрібнозернисті (зерно А не росте до 1000...1050°C). Це сталі, розкислені алюмінієм (сталі позначені наприкінці марки сп, пс) – в них утворюються дисперсні нітриди AlN, що гальмують ріст зерна аустеніту. Це заевтектоїдні сталі - в інтервалі температур A_{c1} - A_{cm} ріст зерна аустеніта стримується карбідними частинками $Ц_{II}$.

Також легувальні елементи, особливо карбідоутворювачі, затримують ріст зерна аустеніту. Найбільше сильно діють Ti, V, Zr, Nb, W, Mo, що утворюють важко розчинні в аустеніті карбіди, котрі служать бар'єрами, які перешкоджають росту зерна.

- спадково крупнозернисті (зерно росте відразу при перегріванні вище A_{c1}).

Сталі, що мають грубу крупнозернисту структуру внаслідок високотемпературного нагрівання називають перегрітими (виправляється повторним нагрівом).

Сталі в яких відбувається не тільки ріст зерна, а і утворення оксидів заліза по межах зерен (нагрів в окисному середовищі) називають перепаленими (термообробкою не виправляється).

Перетворення А в П при охолодженні (перлітне перетворення).

Перетворення А→П розпочинається при деякому переохолодженні нижче A_1 .

Перетворення А→П може бути вивчено за допомогою кінетичних кривих (рис. 2.38) і побудованої на їхній підставі

діаграми ізотермічного перетворення аустеніту (рис.2.39).

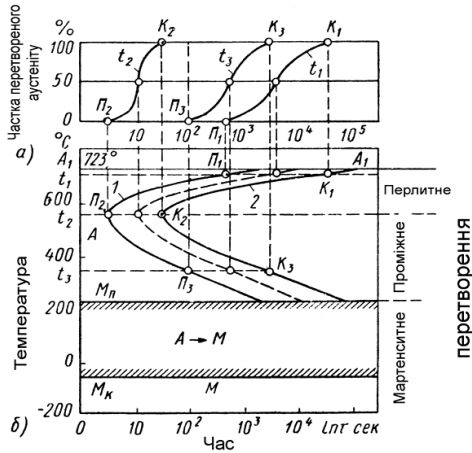


Рисунок 2.38 – Кінетичні криві, які використовують для побудови діаграми ізотермічного перетворення переохолодженого аустеніту сталі У8

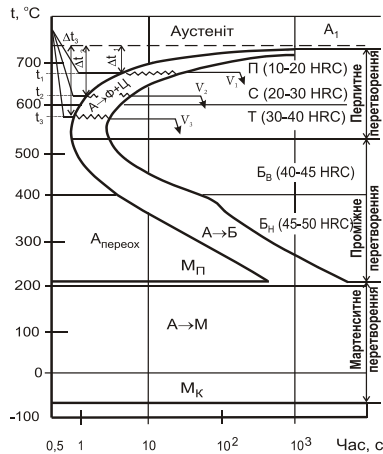


Рисунок 2.39 – Діаграма ізотермічного перетворення переохолодженого аустеніту сталі У8 (П – перліт; С – сорбіт; Т – троостит; М – мартенсит; М_п та М_к – температури відповідно початку та кінця мартенситного перетворення)

Лінія 1 – лінія початку перетворення А, лінія 2 – завершення перетворення А.

Між лініями 1-2 відбувається розпад переохолодженого А. лінії 1 та 2 за подібністю форми до букви С називають С-подібними.

Область діаграми лівіше лінії 1 характеризує область стійкості переохолодженого А: до 550°C стійкість зменшується, потім зростає. Правіше лінії 2 – продукти розпаду А

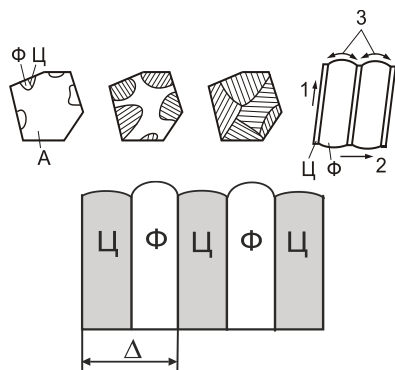


Рисунок 2.40 - Схема перетворення А в П



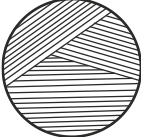
При утворенні пластин Ц ділянки А збіднюються на С і проходить поліморфне перетворення А в Ф (рис.2.40). Відбувається ріст перлітної колонії у всі сторони.

В залежності від Δt ферито-цементитна суміш буде мати різний ступень дисперсності (табл. 2.1). Чим більше переохолодження тим більше центрів зародження Ц пластин, тим менша товщина (Δ) пластинок Ф та Ц в евтектоїді (збільшення дисперсності феритоцементитної суміші): $\uparrow V \Rightarrow \uparrow \Delta t \Rightarrow \downarrow \Delta$.

Перліт, сорбіт і троостит є феритоцементитними сумішами різної дисперсності. Між механічними властивостями сталі і міжпластинчатою відстанню існує залежність: зі зменшенням Δ зростає міцність і твердість, знижується відносне видовження і в'язкість сталі: $\uparrow \Delta \Rightarrow \uparrow \sigma_b, \sigma_t, HB$ та $\downarrow \delta, \psi, KCU$. Краще

поєднання міцності, пластичності і в'язкості має сорбіт.

Таблиця 2.1 – Температурний інтервал існування, твердість та схематичне зображення ферто-цементитних сумішей П, С, Т

Ферито-цементитна суміш	Температурний інтервал існування, °С	\square , мкм	НВ	Схематичне зображення мікроструктури
Перліт (П)	A1...650	0,6...1,0	150...250	
Сорбіт (С)	600...650	0,25...0,5	250...330	
Троостит (Т)	550...600°С	0,1...0,2	340...400	

В доєвтектоїдних сталях перетворення переохолодженого аустеніту починається з виділення кристалів надлишкового фериту (інтервал $Ag_3...Ag_1$, рис.2.41, а), а в заєвтектоїдних – з виділення цементиту вторинного (інтервал $Ag_{cm}-Ag_1$, рис.2.41, б).

Проміжне (бейнітне) перетворення.

При ізотермічній витримці в цій області утворюється структура бейніт (або голчастий троостит). Проміжне перетворення поєднує в собі як елементи перлітного так і елементи мартенситного перетворення. На початковій стадії перетворення С перерозподіляється в А. Утворюються ділянки А збагачені та збідненні С.

Збідненні ділянки А: $A_{збід} \rightarrow M$ дифузійним шляхом $\rightarrow \Phi + \Psi$

Збагачені ділянки А: $A_{збаг} \rightarrow \Psi \rightarrow A_{збід} \rightarrow M$ дифузійним шляхом $\rightarrow \Phi + \Psi$.

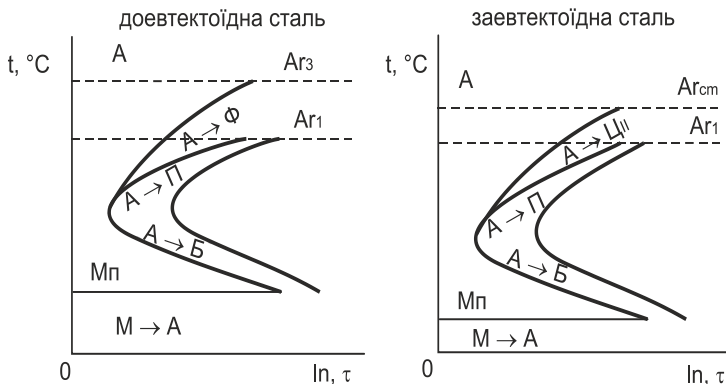


Рисунок 2.41 – Ізотермічні діаграми для доевтектоїдної (а) та заевтектоїдної (б) сталі

2. 6 Мартенситне перетворення

Перетворення А в мартенсит (М) відбувається при швидкому охолодженні. Для отримання М сталь з аустенітного стану потрібно охолоджувати зі швидкістю, що перевищує $v_{кр}$ (мінімальна швидкість при якій ще можливе повне перетворення А→М). В цьому випадку А переохолоджується до M_p та проходить перетворення А→М за бездифузійним механізмом (поліморфне перетворення). Мартенситне перетворення полягає в закономірній перебудові ґратки, при якій атоми у вихідній фазі і фазах, що утворюються, не обмінюються місцями, а лише зсуваються відносно один одного на відстані, що не перевищують міжатомні. Дифузія С не відбувається, виділення Ц не спостерігається. Ґратка ГЦК перетворюється на ОЦК ($\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$, А→М), відбувається поліморфне перетворення. Через високий вміст С в М ґратка ОЦК спотворюється і набуває вигляду тетрагональної (ґратка ОЦТ), (рис.2.42). Тетрагональність залежить від вмісту С в сталі. В М міститься стільки ж С що і в А (макс. 0,8%).

Різниця між ОЦК та ОЦТ ґраткою: для ОЦК $a = b = c$ ($c / a = 1$), для ОЦТ ґратки $a = b \neq c$ ($c / a > 1$).

Мартенсит – пересичений твердий розчин втілення атомів С в α -Fe, який має ґратку ОЦТ (об’ємноцентровану тетрагональну кристалічну ґратку).

Чим більше в сталі С, тим більше С в М, тим більше спотворюється ґратка і тим більше твердість М. Твердість М (%С > 0,5) становить $\geq 60\text{HRC}$. Мартенсит тверда, зносостійка але крихка фаза. При незначній тетрагональності твердість зростає незначно.

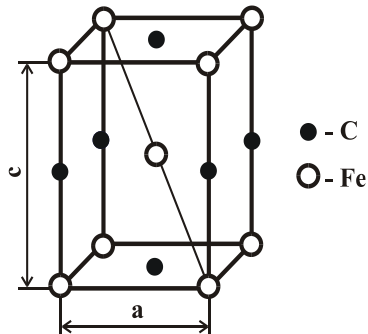


Рисунок 2.42 – Тетрагональна ґратка мартенситу (c/a – ступінь тетрагональності)

Особливості перетворення А→М:

1. Бездифузійність – в М фіксується така ж кількість С яка була у вихідному А. Атоми при перебудові кристалічних ґраток зміщуються на відстань менше міжатомного проміжку, а концентрація вуглецю в мартенситі залишається такою ж, яка була у вихідному аустеніті.

2. Незалежність від швидкості охолодження.

Мартенситне перетворення проходить в інтервалі температур M_p - M_f і не залежить від швидкості охолодження в цьому інтервалі (на відміну від перетворення в перлітній області), (рис.2.43).

На положення температур M_p та M_f впливає концентрація С (рис.2.44) та легувальних елементів. Вуглець інтенсивно знижує температуру M_p та M_f . При вмісті С понад 0,45% точка M_f

знаходиться біля 0°C. Co, Al, підвищують температуру Mп, Si майже не впливає, всі інші елементи знижують Mп.

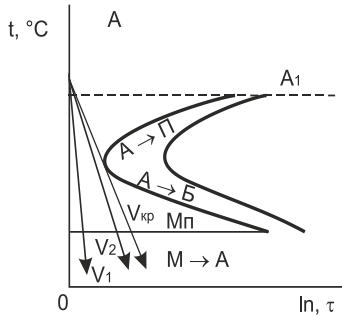


Рисунок 2.43 – Швидкості охолодження для перетворення A → M (v1 < v2 < vкр)

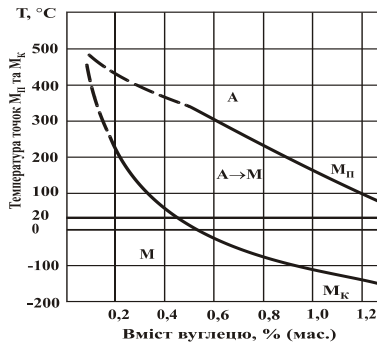


Рисунок 2.44 – Вплив вмісту вуглецю на температури Mп та Mк у вуглецевих сталях

3. Мартенситне перетворення іде не до кінця. Для його розвитку необхідно постійне безперервне охолодження від Mп до Mк. Припинення охолодження і витримка при постійній температурі в середині цього інтервалу зупиняє перетворення. Аустеніт що не перетворився на M називається залишковий (A_{зал}). Він завжди присутній в структурі загартованої сталі (навіть при охолодження до Mк: ~5%). Наявність A_{зал} зменшує твердість загартованих сталей. Зниження температури Mп (вплив C та легувальних елементів) приводить до збільшення кількості

$A_{\text{зал}}$ (приклад). Структура сталі після охолодження $M + A_{\text{зал}}, M + A_{\text{зал}} + Ц_{II}$.

4. Безінкубаційність перетворення $A \rightarrow M$. На відміну від перлітного мартенситне перетворення не має інкубаційного періоду і по досягненні температури M_p відразу майже миттєво утвориться декотра кількість мартенситу. Перетворення розвивається за рахунок утворення нових кристалів, попередні кристали, що утворилися, за час охолодження між M_p - M_k в розмірах не збільшуються. Розмір кристалів M з часом охолодження зменшується, оскільки кристали M , що утворилися раніше є бар'єрами при утворенні наступних.

5. Висока швидкість росту кристалів. $V_{\text{росту кристалів } M} \approx 1000m / c$ (\approx швидкості звуку в металі). Окремий кристал M виростає за час $\tau_p \approx 10^{-7} c$. Кількість мартенситу при охолодженні нижче точки M_p збільшується не внаслідок підростання вже утворених пластин M , а в результаті миттєвого виникнення нових його кристалів.

6. Зберігається певна кристалогеометрія між вихідним A та кристаллами M , що утворюється. Вони ростуть при зберіганні певного співвідношення між найбільш щільно пакованими площинами та напрямками: $(111)_A // (101)_M$ та $[1\bar{1}0]_A // [11\bar{1}]_M$. Для M перетворення характерно, що кристали M когерентно пов'язані з кристаллами A (рис.2.45).

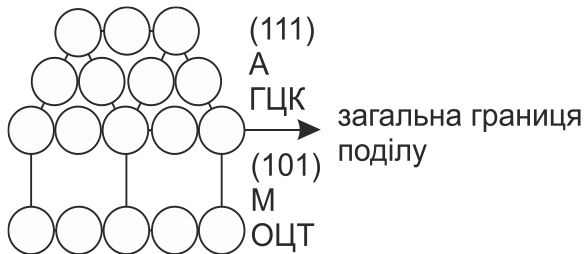


Рисунок 4.45 – Когерентний зв'язок між A та M

Когерентний зв'язок – дві різні за типом кристалічні ґратки будуть когерентні, якщо вони мають одну загальну границю

поділу (площина однієї ґратки плавно переходить в площину іншої ґратки).

Перетворення $A \rightarrow M$ супроводжується збільшенням об'єму.

Збільшення об'єму металу в залежності від структури: $A \rightarrow P \rightarrow C \rightarrow T \rightarrow M$. На це треба зважати, оскільки швидке охолодження внаслідок фазових перетворень може приводити до появи тріщин.

Будова мартенситу.

1. Голчастий мартенсит. Мартенсит при $A \rightarrow M$ перетворенні утворюється у вигляді пластин, що мають лінзоподібну форму. Довжина пластин відповідає d зерна A (при дослідженні в оптичному мікроскопі має вид голок), (рис.2.46). Розмір голок M залежить від розміру зерна A : чим дрібніше зерно A , тим більш дрібноголчастий M та вище твердість. Мартенсит, який має вигляд дуже дрібних голок називається безструктурним або скритокристалічним. Така структура характерна для правильно загартованої сталі. Пластинчастий чи голчастий мартенсит є низькотемпературним, і характерним для високовуглецевих сталей і сплавів Fe-Ni.

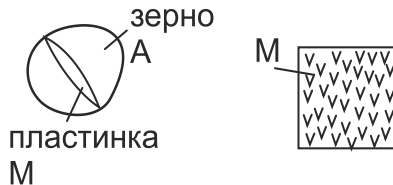


Рисунок 2.46 – Схематичне зображення голчастого M

2. Пакетний або рейковий M . Кристали M мають вигляд рейок (планок) витягнутих вздовж одного напрямку $[111]$. Ці рейки об'єднані в пакети, в одному зерні A може бути декілька пакетів (рис.2.47). Такий мартенсит спостерігається в загартованих низько- та середньовуглецевих сталях і конструкційних легованих сталях.

Підвищення твердості M пов'язано з:

- твердорозчинним зміцненням (пересичення твердого розчину вуглецем) ОЦК ґратка деформується з утворенням тетрагональної ґратки;

- субструктура з високим вмістом дефектів. Внаслідок фазового наклепу $A \rightarrow M$ зростає густина дислокацій (до 10^9см^{-2});

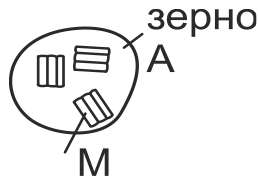
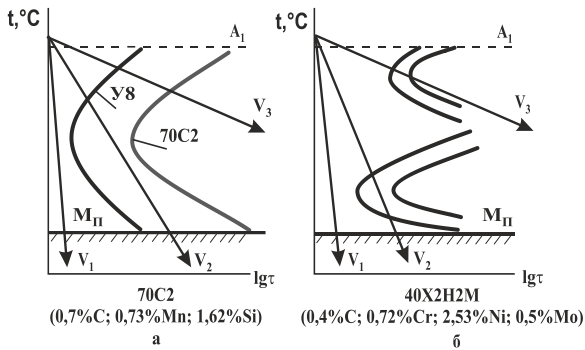


Рисунок 2.47 – Схематичне зображення пакетного М

- перебудова зсувом ГЦК в ОЦК можлива лише при когерентному зв'язку між ґратками зі збереженням когерентності, що приводить до значних пружних спотворень.

Вплив легувальних елементів на ізотермічне перетворення аустеніту.



а – криві початку перетворення аустеніту для сталей У8 та 70C2;

б – діаграма перетворення для сталі 40X2H2M

Рисунок 2.48 – Схеми діаграм ізотермічного перетворення аустеніту у вуглецевих і легуваних сталях

1. Усі легувальні елементи, крім Со, уповільнюють перетворення $A \rightarrow П$ та підвищують стійкість аустеніту і зсувають діаграми ізотермічного перетворення праворуч. Це збільшує стійкість переохолодженого А, зменшує критичну швидкість

оохолодження, дозволяє використати оохолоджуюче середовище з меншою оохолоджуючою здатністю, що зменшує ризик появи тріщини при оохолодженні (пояснення з рисунком).

2. Змінюють форму С-подібних кривих (окрім некарбїдоутворюючих елементів (Si, Ni, Cu)), (рис.2.48). Сталї леговані карбїдоутворюючими (Cr, Mo, W, V, Nb, Ti) мають два мінімуми стійкості аустенїту як в перлітній, так і в бейнітній областях. В багатьох легованих сталях ці області розділені високою стійкістю аустенїту.

2. 7 Відпуск сталї

Загартована сталь має структуру М + А_{зал} (М + А_{зал} + Ц_п). Така структура є термодинамічно нестабільною, так як має спотворену ґратку та підвищену вільну енергію. Тому при наступному нагріванні загартована сталь намагається перейти в більш стабільний стан, тобто до перетворення А_{зал} та М на Ферїтоцементитну суміш. Нагрівання загартованої сталї до температур нижче А₁ з метою розпаду мартенситу і залишкового аустенїту з наступним оохолодженням називається відпусканням.

Мартенсит гартування, що має високу тетрагональність, має найбільший об'єм, а аустенїт є структурою з мінімальним об'ємом. Тому всі перетворення при відпусканні супроводжуються об'ємними змінами.

Всі перетворення при відпусканні в залежності від температури ділять на чотири види: перше перетворення – до 200°C, друге – 200...300°C, третє – 300...400°C, четверте – вище 400°C.

Перше перетворення (80...200°C). Розпад Мартенситу. З М виділяється С у вигляді дрібних пластинок ε-карбїду (Fe₃C) який має гексагональну ґратку. Цей карбїд когерентно пов'язаний з М. Тетрагональність М зменшується, співвідношення с / а наближається до 1, лінійні розміри зразка зменшуються. Збіднення М на С йде нерівномірно. Після першого перетворення утворюється структура мартенсит відпущений (Мвід). Яка уявляє собою пересичений твердий розчин С в α-Fe неоднорідної

концентрації та ε -карбід когерентно пов'язаний з М. HRC \leq 58 ($>$ 0,6%С).

Друге перетворення (200...300°C). Одночасно проходить три процеса: 1) продовжується розпад М з виділенням з нього ε -карбиду, М розпадається в усьому об'ємі, вміст С в пересиченому α -твердому розчині знижується до 0,15%; 2) починається карбідне перетворення $Fe_xC \rightarrow Fe_3C$ та порушується когерентність зв'язку; 3) перетворення Азал на маловуглецевий мартенсит, що призводить до збільшення об'єму (збільшення лінійних розмірів зразка).

Структура після другого перетворення: Мвід та частинки карбідів.

Третє перетворення (300...400°C). Повністю виділяється надлишок С з М (завершується розпад М) $M \rightarrow \Phi$, знімається спотвореність ґратки ОЦТ \rightarrow ОЦК, завершується карбідне перетворення $Fe_xC \rightarrow Fe_3C$, повністю зникає когерентний зв'язок між ґратками Φ та Ц. Утворюється $\Phi + \text{Ц}$ -суміш, яка називається тростит відпускання (Твід), (рис.2.49). Має пластинчасту будову. Твердість 40...50HR.

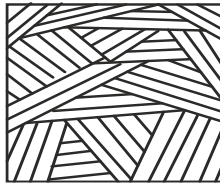


Рисунок 2.49 - Схематичне зображення Твід

При подальшому підвищенні температури вище 400°C (четверте перетворення) ніяких фазових перетворень не відбувається, нові фази не утворюються. Відбувається лише сфероїдизація (округлення) та коагуляція (укрупнення) частинок Ц. Ці процеси проходять внаслідок розчинення більш дрібних частинок Ц, дифузії С та росту більш крупних частинок Ц. Швидкість цих процесів зростає з підвищенням температури. $\Phi + \text{Ц}$ -суміші, що утворюється називається сорбітом відпускання (Свід, зернистий сорбіт, рис.2.50). Твердість 25...35HRC.

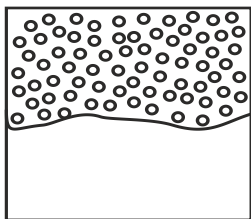


Рисунок 2.50 - Схематичне зображення Свід

При подальшому нагріванні до температури нижче A_1 утворюється перліт зернистий.

Примітка: феритоцементитні суміші С, Т, що утворюються при розпаді М мають більшу твердість ніж С та Т при ізотермічному розпаді А, що пояснюється їх більшою дисперсністю (пояснити).

Вплив легувальних елементів (л.е.) на процеси, що відбуваються при нагріванні загартованої сталі.

Більшість л.е. підвищують температуру II та III перетворень, зменшують швидкість коагуляції карбідів та впливають на карбідне перетворення..

Cr, Mo, W, V, Co, Si - затримують розпад М, до температур 450...500°C. Сталі леговані такими елементами зберігають М структуру та високу твердість до 450...500°C і називаються теплостійкими.

Більшість л.е. підвищують температуру розпаду Азал до 400...580°C.

Усі карбідоутворювачі гальмують процес коагуляції карбідів. Найповільніше коагулюють МС (VC), M_6C (W_6C , Mo_6C), зберігаючи високу твердість.

Легувальні елементи збільшують сили міжатомного зв'язку в твердому розчині і ускладнюють дифузійний перерозподіл елементів. Карбідоутворювачі зменшують швидкість дифузії С та уповільнюють утворення карбідів.

Вплив відпускання на механічні властивості сталі

Вплив на твердість:

- зменшення тетрагональності ґратки М, ступеня фазового наклепу та укрупнення карбідних частинок приводить до зниження твердості;

- виділення когерентних частинок ϵ -карбідів, дисперсних частинок спеціальних карбідів, розпад Азал приводять до підвищення твердості.

В конструкційних вуглецевих сталях з вмістом С до 0,7% твердість з підвищенням температури знижується безперервно.

В інструментальних вуглецевих сталях відпускання при 100...120°C твердість незначно збільшує завдяки виділенню ϵ -карбіду. В інтервалі температур 200...300°C твердість знижується менш інтенсивно порівняно з конструкційними сталями. Аналогічно вуглецевим сталям змінюється твердість при відпусканні низьколегованих та середньолегованих сталей без л.е. карбідоутворювачів.

В складнолегованих сталях (наприклад Р6М5) при температурі 500...560°C твердість зростає за рахунок виділення з М та Азал дисперсних спеціальних карбідів (дисперсійне твердіння).

До 300°C характеристики σ_b , σ_T збільшуються, при подальшому підвищенні температури ці характеристики знижуються

Вплив на пластичність та ударну в'язкість.

Пластичність та в'язкість з підвищенням температури відпускання зростає.

В легованих сталей може відбуватися зниження в'язкості, це явище називається відпускнуою крихкістю. В залежності від температур відпускання розрізняють два види крихкості.

Незворотна відпускна крихкість (1-го роду) спостерігається після відпускання при температурах 250...300°C. Крихкість обумовлена неоднорідним розпадом мартенситу, а також виділенням карбідів по межах зерен. Вона усувається нагріванням вище температури 400°C. Це також знижує твердість сталі. Ця крихкість спостерігається як в вуглецевих, так і легованих сталях.

Зворотна відпускна крихкість (2-го роду) спостерігається в сталях, легованих Si, Mn, Cr, Ni після повільного охолодження з температури відпускання 550...650°C. При цьому відбувається різке зниження ударної в'язкості і підвищення порога холодноламкості. Підвищення крихкості 2-го роду пов'язано з:

- дифузією атомів фосфору і збагаченням ними зерномежових зон.

- внаслідок виділення на межах зерен дисперсних карбідів, нітридів пластинчастої форми.

Усувається введенням до складу сталі 0,2...0,3% Мо чи 0,5...0,7% W а також пришвидшеним охолодженням з температури відпускання. Молибден і вольфрам усувають збагачення шкідливими домішками границь зерен при повільному охолодженні. Пришвидшене охолодження легованих сталей, що не містять Мо чи W, також усуває дифузійний перерозподіл атомів фосфору.

2.8 Технологія термічної обробки сталі

Термічна обробка – технологічна операція, яка полягає в нагріванні до певної температури, витримці при цій температурі та охолодженні з визначеною швидкістю. Будь-який вид термічної обробки можна зобразити за допомогою графіку (рис.2.51).

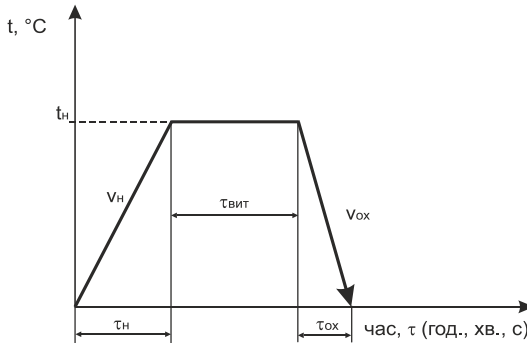


Рисунок 2.51 – Графік термічної обробки

Параметри (режими) термічної обробки:

t_n – температура нагріву

$\tau_n, \tau_{\text{вит}}, \tau_{\text{ох}}$ – час нагріву, витримки та охолодження відповідно (вимірюється в годинах, хвилинах, секундах)

$V_n, V_{\text{ох}}$ – швидкість нагріву та охолодження відповідно ($^\circ\text{C} / \text{год}, ^\circ\text{C} / \text{хв}, ^\circ\text{C} / \text{с}$).

В залежності від обраних параметрів термічної обробки отримують різні структури і, відповідно, різні механічні властивості.

Види термічної обробки:

1. Відпалювання.
2. Гартування.
3. Відпускання.
4. Старіння.

Відпалювання – нагрівання до певної температури (вище або нижче критичних точок A_1 , A_3 , $A_{ст}$), витримка та повільне охолодження з метою отримання більш рівноважних структур.

Відпалювання буває 2 видів : I та II роду.

Відпалювання I роду (без фазової перекристалізації).

1. Гомогенізаційне (або дифузійне) відпалювання – відпал з тривалою витримкою ($\tau_{вит} = 8...20$ год) при високих температурах ($t_n = 1000...1200^\circ\text{C}$). Проводиться з метою вирівнювання хімічного складу (усунення дендритної ліквіації) та для сприятливого перерозподілу неметалевих включень. При цьому виді відпалу спостерігається ріст зерна аустеніту, тому необхідна наступна термічна обробка для подрібнення зерна. Застосовують до зливок та крупних відливок.

2. Рекристалізаційне відпалювання. Нагрів сталі вище температури $T_{п}^P$ ($650...700^\circ\text{C}$). Проводиться після холодної пластичної деформації з метою зняття наклепу та отримання певного розміру зерна. Застосовують до сталі для холодного штампування (наприклад, 08Ю – автолист), корозійностійких сталей, електротехнічних сталей.

3. Відпал для зняття напружень. Проводиться нижче A_1 в інтервалі $160...700^\circ\text{C}$. Мета - зняття внутрішніх напружень у відливках, зварних виробках, поковках, в деталях після обробки різанням, шліфування та інше.

Відпалювання II роду (з фазовою перекристалізацією).

1. Повне відпалювання. Відпал доевтектоїдної сталі з нагріванням вище $A_{с3}$ на $30-50^\circ\text{C}$, охолодження з піччю ($50^\circ\text{C} / \text{год}$), (рис.2.52). Проводиться з метою отримання структури $\Phi + \Pi$, зменшення розміру зерна, зменшення твердості та покращення обробки різанням.

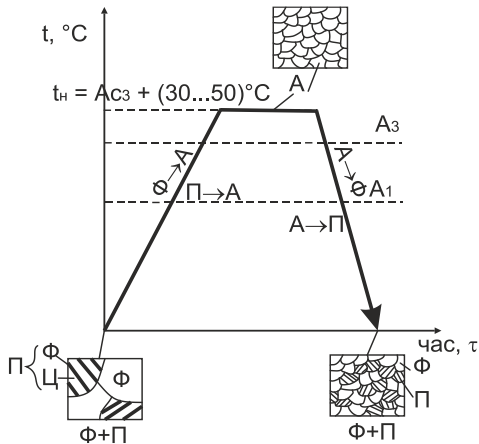


Рисунок 2.52 - Графік повного відпалу доєвтектоїдної сталі

2. Неповний відпал – відпал доєвтектоїдної сталі з нагріванням нижче A_{c3} але вище A_{c1} . Проводиться з метою часткової фазової перекристалізації для зняття внутрішніх напружень, якщо гаряча пластична деформація не привела до росту зерна.

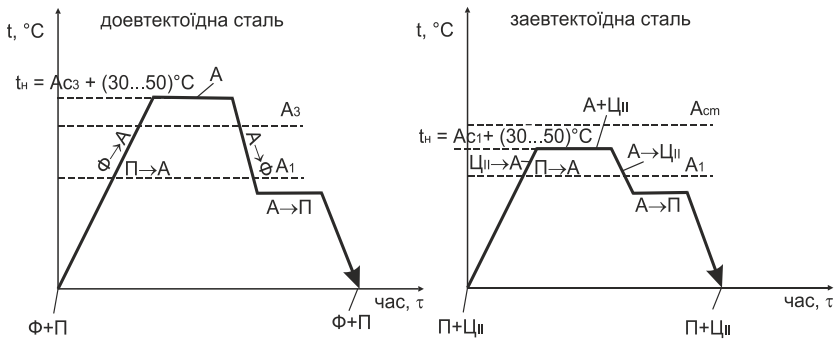


Рисунок 2.53 - Графік ізотермічного відпалу

3. Ізотермічне відпалювання – відпал з нагріванням на $30...50^{\circ}\text{C}$ вище A_{c3} для доєвтектоїдної та A_{c1} для заєвтектоїдної сталі, пришвидшене охолодження до температури на $100...150^{\circ}$ нижче A_{g1} та наступною ізотермічною витримкою, під час якої

відбувається перетворення А в П (рис.2.53). Цей вид відпалу дозволяє зменшити тривалість процесу термообробки порівняно із звичайним відпалом (повним) та отримати більш однорідну структуру.

4. Сфероїдируюче відпалювання – відпал евтектоїдної та заевтектоїдної сталі з нагріванням вище A_{c1} (759...770°C) та з наступним охолодженням трохи нижче A_{r1} . Проводиться з метою отримання зернистого П в результаті сфероїдизації Ц, для покращення обробки різанням.

5. Нормалізаційний відпал (нормалізація) – нагрівання на 30...50°C вище A_{c3} (доевтектоїдні сталі) або A_{cm} (заевтектоїдні сталі) з наступним охолодженням на повітрі (рис.2.54). В доевтектоїдних сталях для отримання структури типу С або Т з метою підвищення твердості (міцність та твердість на 10...15% більша ніж після повного відпалу). В заевтектодних сталях для усунення цементитної сітки по межах зерна П і покращення обробки різанням.

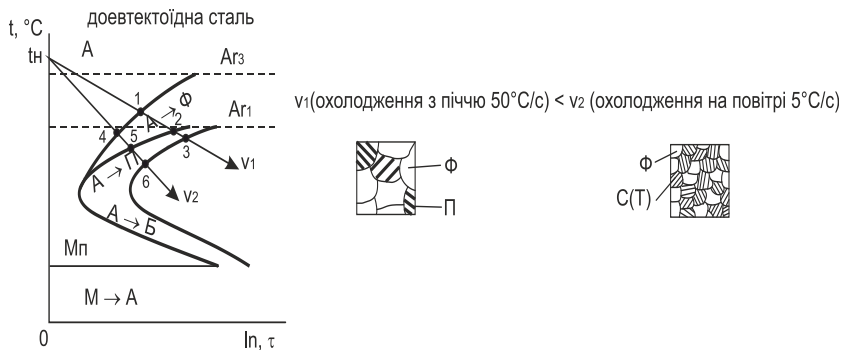


Рисунок 2.54 - Графік нормалізаційного відпалювання доевтектоїдної сталі

Після нормалізації спостерігається не тільки подрібнення зерна, а і утворення більш дисперсної феритоцементитної суміші та збільшення кількості феритоцементитної складової (інтервал т.5-т.6 порівняно з інтервалом т.2-т.3).

Гартування – вид термічної обробки, яка складається з нагрівання вище критичних температур, витримки при цих

температурах та прискореного охолодження із метою отримання нерівноважної структури.

Виділяють:

1. Гартування з поліморфним перетворенням. Відбувається перетворення А в М при охолодженні із швидкістю $v_{ox} > v_{кр}$. Проводять для сталей, деяких титанових сплавів.

2. Істинне гартування (без поліморфного перетворення). Проводиться з метою отримання пересиченого твердого розчину. Охолоджують з температури нагріву із швидкістю, яка подавляє передчасний розпад твердого розчину. Наступне старіння приводить до розпаду пересиченого твердого розчину та зміцнення сплавів. Таку термічну обробку використовують для зміцнення сталей, сплавів на основі Ni, Al, Cu, Mg, Ti.

Оптимальні температури нагрівання під гартування сталі (рис.2.55):

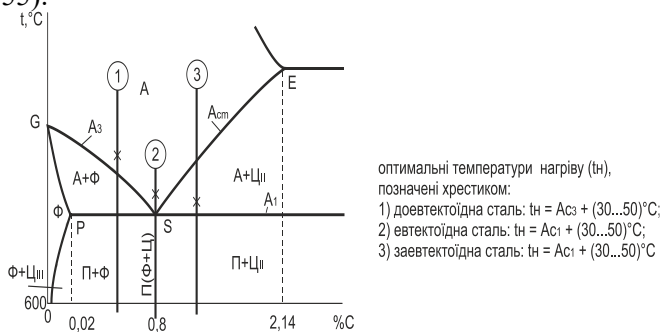


Рисунок 2.55 – Оптимальні температури нагрівання сталей під гартування

Види гартування:

1. Повне гартування – нагрівання ведеться в однофазну область А.

2. Неповне гартування - нагрівання ведеться в двофазну область А + ЦII (або А + Ф).

Охолодження сталі слід проводити з такою швидкістю яка забезпечує необхідну прогартуваність сталі (здатність сталі загартуватися на певну глибину. Залежить від вмісту легувальних елементів: чим більше легувальних елементів, тим

більша прогартовуваність (вплив легувальних елементів на С-подібну діаграму)). Загартованість – здатність сталі підвищувати твердість після гартування (залежить від вмісту С: чим більша концентрація С в сталі тим більша загартовуваність).

Процес охолодження не повинен супроводжуватися утворенням тріщин. В інтервалі температур A_1 - M_p швидкість повинна бути високою, щоб запобігти розпаду А на Φ + Ψ -суміші. В інтервалі температур M_p - M_s висока швидкість небажана через збільшення залишкових напружень. В якості охолоджуючого середовища використовують: воду, водні розчини луг, солей, солі, масла. Вода – для вуглецевих сталей ($200^\circ\text{C} / \text{c}$), масло – для легованих сталей ($50\dots60^\circ\text{C} / \text{c}$), чим менша $v_{\text{кр}}$, тим більша прогартовуваність сталі.

На рис.2.56 наведені способи гартування сталі.

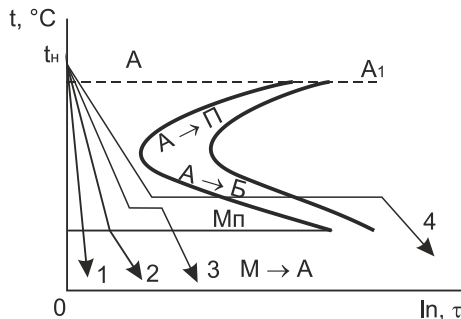


Рисунок 2.56 - Способи гартування

1 – безперервна, в одному середовищі (вода або масло)

2 – в 2-х середовищах (наприклад, вода потім масло). Для зменшення внутрішніх напружень (пов'язано із зміною структури).

3 – сходинкове гартування. Для зменшення внутрішніх напружень і ризику появи тріщин. Використовують для легованих сталей які мають низьку теплопровідність (наприклад, Р6М5). Мета – вирівняти температури за перерізом виробу.

Варіанти 1,2,3 – на структуру М.

4 – ізотермічне гартування на структуру Б (для ресоро-пружинних сталей для забезпечення пружності).

Відпускання – полягає в нагріванні загартованої сталі до температур нижче A_1 , витримці при цих температурах та охолодженні з метою отримання більш рівноважної структури з необхідними властивостями.

Види відпускання.

1. Низькотемпературне відпускання, н.в., ($150...250^{\circ}\text{C}$). для отримання структури Мвід та для зменшення залишкових напружень. Зберігається висока твердість, підвищується σ_B .

Термообробку гартування та н.в. застосовують до інструментальних сталей (для різального інструменту, для штампів холодного деформування, для вимірювального інструменту), до конструкційних сталей (для вальниць, для цементовних сталей).

2. Середньотемпературне відпускання, с.в., ($350...500^{\circ}\text{C}$). Для отримання структури Твід. Ця структура має високу релаксаційну стійкість, високу границю пружності, витривалості. Термообробку гартування та с.в. проводять для конструкційних ресоро-пружинних сталей.

3. Високотемпературне відпускання, в.в., ($550...650^{\circ}\text{C}$). Для отримання структури Свід. Ця структура має оптимальне співвідношення міцності, ударної в'язкості та пластичності. Термообробка гартування та в.в. називається термічним поліпшенням. Така обробка проводиться для конструкційних поліпшувальних сталей ($0,3...0,5\%C$). З них виготовляють багато деталей машин (вали, осі, шестерні, втулки, деталі кріплення тощо).

2. 9 Поверхнєве гартування та хіміко-термічна обробка сталей

Більшість деталей машин працює в умовах зношення, кавітації, циклічних навантажень, корозії, при криогенних та підвищених температурах, тобто в умовах, коли максимальні напруження виникають в поверхневих шарах металу, де зосереджуються основні концентратори напружень. Хіміко-термічна обробка (ХТО) та поверхнєве гартування підвищує

твердість, зносостійкість, кавітаційну та корозійну стійкість і створює на поверхні сприятливі залишкові напруження стиснення, підвищують надійність та довговічність машин, збільшується контактна витри валість.

Поверхнєве гартування. Сутність поверхневого гартування – гартування проводиться тільки в поверхневому шарі на деяку глибину, тоді як структура серцевини залишається незмінною (тобто за рахунок зміни структури поверхневого шару підвищується твердість, зносостійкість, контактна витривалість деталі). Серцевина залишається в'язкою та здатна сприймати ударні навантаження.

Зміна структури та механічних властивостей поверхневого шару сталі відбувається без зміни хімічного складу поверхневого шару.

Способи поверхневого гартування: нагрівання за допомогою лазера, струмом високої частоти (СВЧ), газовим полум'ям, плазмою та ін.

Найчастіше поверхнєве гартування проводять з нагріванням СВЧ.

Сутність поверхневого гартування з нагріванням СВЧ (рис.2.57): для нагрівання деталь розташовується в індукторі (соленоїді), який уявляє собою мідну водоохолоджувальну трубку з одного або декількох витків або шину. Індуктор повинен повторювати форму деталі. Через індуктор пропускають змінне магнітне поле. Змінне магнітне поле індукує в поверхневому шарі деталі токи Фуко, за рахунок яких і відбувається розігрівання поверхні деталі.



Рисунок 2.57 – Схема гартування з нагріванням СВЧ

Параметри термообробки: висока швидкість нагрівання 100...1000°C / с, час нагрівання становить 2...50с, температура

нагрівання в порівнянні з пічним нагріванням на 100...200°C вища (щоб встигли пройти фазові перетворення).

Товщина (δ) поверхневого шару:

$$\delta \approx \sqrt{\frac{\rho}{\mu \cdot f}}, \text{ де } \rho - \text{питомий опір, Ом}\cdot\text{м; } \mu - \text{магнітна}$$

проникненість, Тс; f – частота току, Гц.

Чим вища частота току, тим менша товщина шару.

Товщина шару залежить від умов експлуатації та від перерізу деталі (товщина загартованого шару не більше 20% від перетину деталі): 1,5...5мм, інколи може досягати 15мм та більше.

Охолодження ведуть за допомогою спреєра, найчастіше використовують воду. Заключна операція термічної обробки – низькотемпературний відпуск.

Поверхневому гартуванню піддають сталі з вмістом С 0,4...0,5С (поліпшувальні сталі). Ці сталі після гартування з нагріванням СВЧ мають високу твердість поверхневого шару (50...60 HRC), опір зношуванню та не схильні до крихкого руйнування. При поверхневому гартуванні з нагріванням СВЧ твердість поверхневого шару на 3...5 одиниць більша ніж після пічного гартування (завдяки отриманню більш дрібного зерна А при нагріванні та більш дрібногочастого М після охолодження).

Перед поверхневим гартуванням з нагріванням СВЧ проводять попередню термічну обробку: нормалізація або гартування та високий відпуск (термічне поліпшення).

Структура сталі після поверхневого гартування з нагріванням СВЧ та низькотемпературного відпуску

поверхневий шар: М дрібногочастий та Азал;

серцевина: Ф + С(Т) (якщо перед поверхневим гартуванням проводили нормалізацію); Свід (після термічного поліпшення).

Схематичне зображення мікроструктури сталі 45 наведена на рис.2.58

Хіміко-термічна обробка (ХТО).

ХТО поєднує термічну обробку та хімічний вплив з метою зміни хімічного складу, структури та властивостей поверхневого шару металу або сплаву.

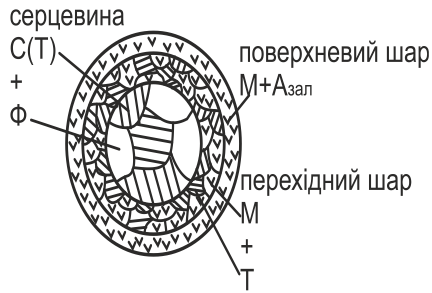


Рисунок 2.58 - Схематичне зображення мікроструктури сталі 45

При ХТО відбувається дифузійне насичення металу або сплаву неметалами (С, N, В та інші) та металами (Al, Cr, Zn та інші) при певній температурі в активному насичуючому середовищі.

Основні види ХТО: 1) цементация, 2) азотування, 3) нітроцементация та ціанування, 4) борування (насичення В), 5) силікування (насичення Si), 6) дифузійна металізація (хромування, алітування, цинкування).

Для підвищення довготривалості найбільш відповідальних деталей широко використовують процеси цементації, нітроцементації та азотування.

Для насичення використовують газове, рідке та тверде середовище:

1. Із порошкових сумішей.
2. В газовому середовищі.
3. Із розплавів металів або солей.
4. Із паст або суспензій (шлікерний метод).
5. В вакуумі.

ХТО складається з 3-х основних стадій:

1. Реакція в насичуючому середовищі – створення активних атомів в насичуючому середовищі та їх дифузія до поверхні оброблюваного металу або сплаву.

2. Адсорбція активних атомів поверхнею насичення. Відбувається взаємодія між активними атомами та поверхнею метала.

3. Дифузія – переміщення адсорбованих атомів всередину металу. Виникає дифузійний потік від поверхні в глибину

обробляемого металу або сплаву. Процес можливий тільки при умові розчинення активного елементу в металі та достатньо високій температурі.

Цементация. Цементации піддають сталі з вмістом вуглецю 0,1...0,25%С (15Х, 18ХГТ, 20ХН2МА, 18Х2Н4А). Призначення цементации та наступної термообробки – надати поверхневому шару високу твердість, зносостійкість, підвищити границю контактної витривалості та границю витривалості при згині при збереженні в'язкої серцевини. (зубчасті колеса, вали коробки передач, деталі кермового управління, шпінделі та інші деталі..

Цементация – дифузійне насичення поверхневого шару С при нагріванні до 900...1050°С. Витримка при температурі цементации може становити від 3 до 9 годин. Внаслідок цементации концентрація С в поверхневому шарі зростає до 0,8...1,1%.

Для проходження процесу цементации сталі нагрівають до температура вище A_{c3} , тобто в аустенітну область. Це пояснюється тим, що в А (порівняно з Ф) більша розчинність С (макс. до 2,14%С). Найчастіше цементация проводиться в газовому (в середовищі газів, які вміщують С: метан, пропан, бутан, бензол) та в твердому карбюризаторі (дерев'яне вугілля). В насичуючому середовищі відбувається хімічна реакція внаслідок якої виділяється атомарний вуглець: $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$.

При температурі цементации сталь має аустенітну структуру. При подальшому повільному охолодженні (на повітрі) структура складається із продуктів розпаду А: $A \rightarrow \Phi$, $A \rightarrow \Pi_{II}$, $A \rightarrow \Phi + \Pi$. Концентрація С в цементованому шарі знижується від поверхні до серцевини. Тому після повільного охолодження в цементованому шарі виділяють 3 зони: доевтектоїдну (структура $\Phi + \Pi$; до 0,8%С), евтектоїдну (структура Π ; 0,8%С), заевтектоїдну (структура $\Pi + \Pi_{II}$; > 0,8%С), (рис.2.59).

За ефективну товщину цементованого шару приймають сумарну товщину заевтектоїдної, евтектоїдної та половини доевтектоїдної (перехідної до 0,45%С) зони. Товщина цементованого шару (h) 0,5...1,6 мм

Після цементации проводиться гартування та низькотемпературний відпуск.

Призначення термічної обробки – виправити структуру та подрібнити зерно як в серцевині так і в поверхневому шарі (розмір зерна збільшується внаслідок високої температури цементації та тривалої витримки при температурі цементації); отримати високу твердість в поверхневому шарі та добрі механічні властивості в серцевині.

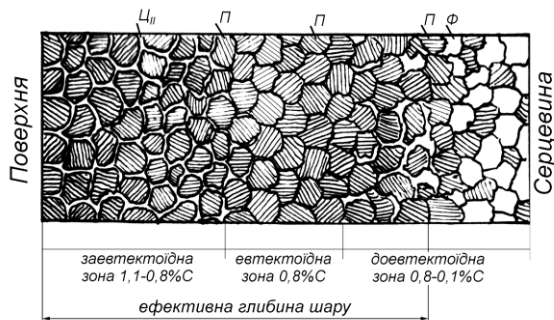


Рисунок 2.59 - Схематичне зображення структури сталі 10 після цементації

Варіанти термообробки після цементації (рис.2.60):

1. Для маловідповідальних деталей зі сталей типу 10, 20, 15Х. Цементация, 920...950°C, повітря + неповне гартування (для поверхневого шару), 760...780°C, масло або вода + Низькотемпературний відпуск, 180...200°C, повітря

2. Для відповідальних деталей (20Х2Н4А).

Цементация, 920...950°C, повітря + Перше гартування (повне гартування для серцевини), 820...860°C, масло + Друге гартування (неповне гартування для поверхневого шару), 760...780°C, масло + Низькотемпературний відпуск, 180...200°C, повітря

3. Для спадководрібнозернистих сталей з Ti, Nb, V (18ХГТ, 25ХГТ, 15ХФ).

Цементация, 920...950°C, повітря + Гартування безпосередньо з температури цементації (після підстижування на повітрі) 820...840°C, масло + Низькотемпературний відпуск, 180...200°C, повітря.

Структура після цементації, гартування та низькотемпературного відпускання (рис.2.61):

поверхневий шар: М + Азал або М + Азал + Ц_{II} (58...62 HRC)
 серцевина: в вуглецевих сталях Ф + П (10...20HRC); в легованих сталях Т(Б) (20...30HRC) або М маловуглецевий (> 32HRC).

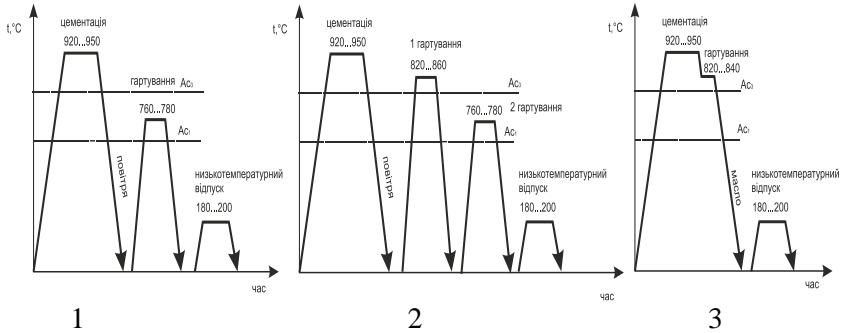


Рисунок 2.60 – Варіанти термічної обробки сталі після цементації

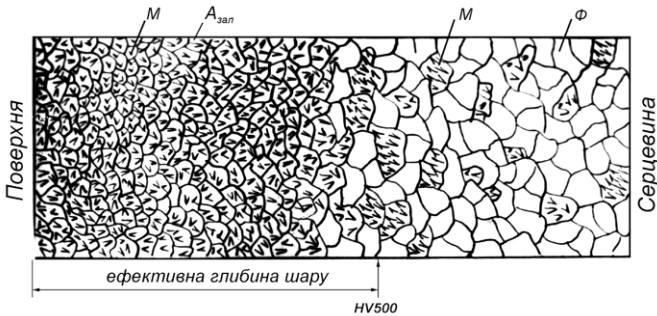


Рисунок 2.61 - Схематичне зображення мікроструктури сталі 10 після цементації, гартування та низькотемпературного відпускання

Азотування.

Азотування – дифузійне насичення поверхневого шару азотом. Азотування найчастіше проводиться при температурах 500...600°C (520...560°C) (низькотемпературне азотування). Азотують як сталі так і чавуни.

В результаті азотування сталь набуває високу твердість (65...70HRC), яка не змінюється при нагріванні до 400...450°C; високу зносостійкість; високу границю витривалості; високу кавітаційну стійкість; добрий опір корозії в атмосфері, прісній та морській воді та парі.

Найчастіше процес азотування проводиться в середовищі аміаку (NH_3). Атомарний азот для насичення утворюється при дисоціації аміаку $2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N} + 3\text{H}_2$.

Азотуванню піддають леговані поліпшувальні сталі, що містять 0,3...0,5%С (38Х2МЮА, 40Х2Н2МА, 38ХН3МА).

Твердість азотованого шару на залізі незначна: ~300...350 HV. Тому азотуванню піддають леговані сталі. Тоді на поверхні утворюються леговані нітриди $\varepsilon((\text{Fe},\text{M})_{2-3}\text{N})$, $\gamma'((\text{Fe},\text{M})_4\text{N})$, та спеціальні нітриди MN, M_2N (на основі Cr, Mo, W, Ti, V). Найбільшу твердість має нітрид алюмінію $(\text{Fe},\text{Al})_4\text{N}$.

Одночасна присутність Mo, Al, Cr підвищує твердість азотованого шару до 1200HV (~70HRC).

Товщина азотованого шару становить 0,3...0,6 мм.

Переваги азотування (порівняно з цементацією): більша твердість та зносостійкість, вища температура експлуатації, краща корозійна стійкість.

Недолік азотування: дуже тривалий процес (24...60 год.).

Технологія азотування:

1. Термічне поліпшення (повне гартування + високотемпературне відпускання) для формування структури серцевини: Свід.

2. Азотування (520...560°C)

Структура сталі після азотування (рис.2.62):

поверхневий шар (в напрямку від поверхні до серцевини): $\varepsilon \rightarrow \gamma' + \varepsilon \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma' + \alpha$, де ε -фаза – твердий розчин на основі нітриду (Fe_3N), ґратка ГЦП; γ' -фаза – твердий розчин на основі нітриду (Fe_4N), ґратка ГЦК; α -фаза – твердий розчин втілення азоту в α -Fe з ґраткою ОЦК.

Нітроцементация – процес насичення поверхні сталі одночасно С та N при температурі 700...950°C (найчастіше 850...870°C) в газовому середовищі, яке складається з навуглеючого газу та аміаку. Тривалість процесу 4...10год.

Оптимальний вміст С в нітроцементованому шарі 0,7...0,9%, азоту – 0,1...0,15%.

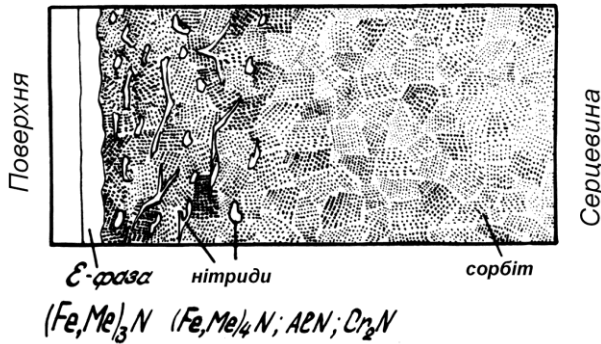


Рисунок 2.62 - Схематичне зображення структури сталі 38Х2МЮА після термічного поліпшення (гартування, 930...950° + високий відпуск, 630...650°С) та азотування (480...520°С)

Нітроцементатії піддають сталі з вмістом вуглецю 0,1...0,25% (25ХГМ).

Товщина нітроцементованого шару 200...800 мкм (макс. 1000мкм). Ефективна товщина шару така ж як і у цементованого.

В порівнянні з цементатією нітроцементатія проводиться при більш низьких температурах (завдяки N знижується температура A_3), в присутності N підвищується швидкість дифузії С.

Після нітроцементатії проводиться гартування безпосередньо з температури нітроцементатії та низькотемпературний відпуск.

Структура сталі після нітроцементатії та наступної термічної обробки:

поверхневий шар – М + карбонітриди + Азал (твердість 58...64 HRC);

серцевина – троостосорбіт, або бейніт, або мартенсит маловуглецевий (35...45 HRC).

2. 10 Леговані сталі

Легувальні елементи в сталях.

Всі хімічні елементи, які входять до складу сталі можна поділити на 4 групи:

1 група: постійні або звичайні домішки. Це Mn, Si, які вводяться при виробництві сталі та S і P, тому що повністю позбавитись від них неможливо. 2 група приховані домішки (O, H, N) які присутні в кожній сталі в малих кількостях. 3 група випадкові домішки: потрапляють з шихтових матеріалів, металобрухту, руди. 4 група легувальні елементи – елементи, які спеціально вводяться в сталь в спеціальних концентраціях з метою зміни її структури та властивостей.

Легуванням можна покращити співвідношення між міцністю та в'язкістю, знизити поріг холодноламкості, підвищити твердість, зносостійкість, теплостійкість, підвищити опір корозії. Основні легувальні елементи в сталях: Cr, Ni, Mn, Si, Mo, W, Ti, V.

Хром – підвищує твердість, міцність, зносостійкість, теплостійкість, опір корозії. Може входити до складу карбідної фази та твердого розчину.

Нікель – одночасно підвищує міцність та ударну в'язкість як при звичайних так і при низьких температурах. Підвищує жароміцність. При одночасному вмісті Ni з Cr підвищується окалиностійкість. Входить до складу твердого розчину (Ф або А)

Ванадій – запобігає росту зерна аустеніту, підвищує твердість, міцність, зносостійкість, теплостійкість, окалиностійкість. Може входити до складу карбідної фази та твердого розчину (Ф або А)

Молібден (Вольфрам) – підвищують твердість, міцність, при вмісті до 0,6%(Mo) та до 1,0% (W) підвищується пластичність, підвищують жароміцність, окалиностійкість, теплостійкість, знижують відпуску крихкість II роду. Можуть входити до складу карбідної фази та твердого розчину (Ф або А).

Марганець – дешевий та доступний елемент. Підвищує твердість та міцність. При вмісті до 1,5% підвищує пластичність. Може входити до складу карбідної фази та твердого розчину (Ф або А).

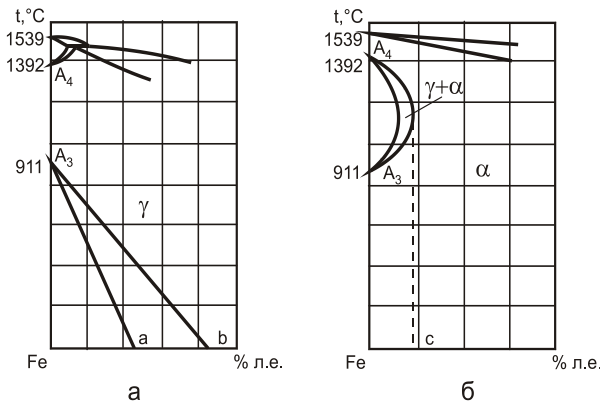
Кремній – теж дешевий та доступний елемент. Підвищує твердість, міцність, підвищує пружні характеристики, підвищує окалиностійкість. Входить до складу твердого розчину .

Ніобій та титан – вводять для подрібнення зерна аустеніту, зниження схильності сталі до міжкристалічної корозії (МКК), підвищення жароміцності.

Алюміній – вводять як розкислювач, в якості модифікатора для отримання спадково дрібнозернистих сталей. Основний легувальний елемент для сталей, які піддають азотуванню. Підвищує окалиностійкість, жароміцність.

Вплив легувальних елементів на поліморфне перетворення заліза (вплив на температуру критичних точок A_3 (911°C) та A_4 (1392°C)). Легувальні елементи поділяють на 2 групи:

1. Аустенітостабілізатори (Mn, Ni, Co, Cu) - підвищують т. A_4 та знижують т. A_3 , розширюють область γ -заліза (тобто аустеніта), (рис.2.63, *a*). При певній концентрації (т.б) ці температури співпадуть. В такому випадку сталі не будуть мати поліморфних перетворень від кімнатної температури до температури плавлення (лінії ліквідус): в усьому інтервалі температур існує твердий розчин на основі ГЦК ґратки γ -заліза. Тому такі сталі називаються аустенітними.



a – аустенітостабілізатори; *б* – феритостабілізатори;
Рисунок 2.63 – Схема діаграм стану залізо-легувальний елемент

2. Феритостабілізатори (Si, Cr, W, V, Mo, Al, Ti та інші) – підвищують t_{A3} та знижують t_{A4} , розширюють область існування α -Fe (тобто ферита), (рис.2.63, б). При певній концентрації (т.с) ці температури співпадуть. В такому випадку сталі не мають поліморфних перетворень від кімнатної температури до температури плавлення (лінії ліквідус): в усьому інтервалі температур існує твердий розчин на основі ОЦК гратки α -заліза. Тому такі сталі називаються феритними.

Легувальні елементи Ni, Co, Cr, Mn, W, Mo, Si зсувають ці точки ліворуч, тобто в сторону меншої концентрації С. Легувальні елементи V, Ti, Nb – зсувають їх праворуч. Для легованих сталей за допомогою графіків (рис.2.64) визначається нове положення t_S та t_E і вже по відношення до нового положення визначають структурні класи сталі в рівноважному (віддаленому) стані.

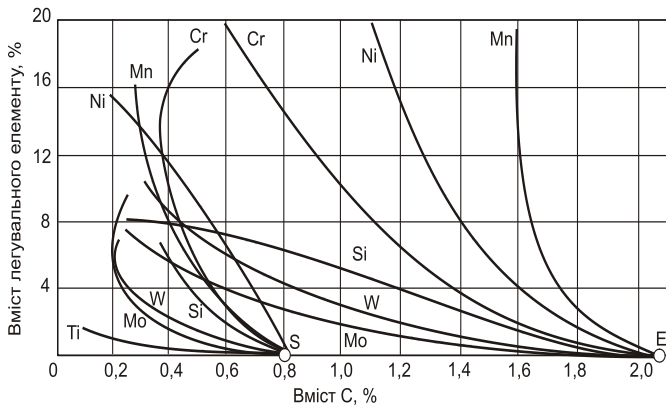


Рисунок 2.64 – Вплив легувальних елементів на положення точок S та E

Фази в легованих сталях.

Легувальні елементи (в залежності від концентрації) можуть розчинятися в фериті, аустеніті, входити до складу цементиту, утворювати спеціальні карбіди, нітриди, карбонітриди, інтерметаліди та бориди, тощо.

1. Легований ферит (Φ) та аустеніт (А) – це багатокомпонентні тверді розчини не тільки втілення, а і заміщення атомів легувальних елементів відповідно в ОЦК та ГЦК гратках α - та γ -Fe. Всі легувальні елементи (крім С, N, H, частково В) утворюють тверді розчини заміщення.

2. Карбідні фази. Позначають буквою К (наприклад $\Pi + K_{II}$ (K_{II} – легований цементит вторинний), $\Phi + K$ (K – спеціальний карбід).

По відношенню до вуглецю легувальні елементи поділяють на карбідоутворювачі (Fe, Mn, Cr, Mo, W, Nb, V, Zr, Ti. Підкреслені елементи утворюють найбільш тугоплавкі карбіди) та графітізатори (некарбідоутворювачі): Ni, Al, Cu, Si.

2.1 Легований цементит. При невеликій концентрації легувальні елементи замішують Fe в цементиті: загальна формула M_3C (де М – метал, С – вуглець), наприклад $(Fe, Cr)_3C$, $(Fe, Mn)_3C$. Nb, V, Zr, Ti – в цементиті не розчиняються.

2.2 Спеціальні карбіди. Cr, Mo, W, Nb, V, Zr, Ti. Поділяють на дві групи: перші мають складну кристалічну ґратку та легко розчиняються при нагріванні в аустеніті ($M_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$), M_7C_3 (Cr_7C_3), M_6C (Mo_6C , W_6C); другі мають просту кристалічну ґратку та при температурах термічної обробка в аустеніті не розчиняються (MC (VC , TiC), M_2C (W_2C)). Ці карбіди тугоплавкі та мають високу твердість.

3. Нітриди (карбонітриди) – всі карбідоутворювачі та Al утворюють нітриди (TiN , AlN) або комплексні сполуки карбідів та карбонітридів ($Ti(C,N)$).

4. Інтерметаліди. Електронні сполуки ($FeAl$, $NiAl$), топологічно-щільнопаковані фази (ТЩП фази, наприклад $FeCr$), фази Лавеса типу A_2B (Fe_2Mo , Co_2Ti), та фази типу A_3B (γ' -фаза $Ni_3(Al, Ti)$).

5 Бориди. Сполуки з бором: Mo_3B_2 , Cr_3B_2 .

Таким чином, леговані сталі мають більш складний фазовий склад.

Класифікація легованих сталей.

I. За хімічним складом:

За вмістом вуглецю:

1. Низьковуглецеві ($\leq 0,3\%C$)

2. Середньовуглецеві (0,3...0,7%)

3. Високовуглецеві. ($\geq 0,7\%$)

За вмістом легувальних елементів (л.е.):

1. Малолеговані ($\sum \text{л.е.} \leq 5\%$)

2. Середньо леговані ($\sum \text{л.е.} 5...10\%$)

3. Високолеговані. ($\sum \text{л.е.} \geq 10\%$)

II. За якістю: якісні, високоякісні (позначають буквою А наприкінці марки) та особливо високоякісні (наприкінці марки вказують спосіб переплаву для видалення домішок: наприклад ВД – вакуумнодуговий, III – електрошлаковий.).

III. За структурою у відпаленому (рівноважному) стані. Враховують вплив легувальних елементів на положення точок S та E діаграми Fe-Fe₃C. Необхідно визначати нове положення точок для кожної сталі за допомогою графіка. Виділяють наступні класи:

1. Доевтектоїдні (до т.S): структура Ф + П.

2. Евтектоїдні (%C в сталі співпадає з %C в т.S): структура П.

3. Заевтектоїдні (між т.S та т.E): структура П + К_{II}.

4. Ледебуритні (за т.E) %C > 0,5...0,8%, $\sum \text{л.ел.} > 5...8\%$:

структура Л(К_I + П) + П + К_{II}.

5. Феритні (C $\leq 0,15\%$; Cr > 13%): структура Ф або Ф + К.

Наприклад 08X18.

6. Аустенітні: структура А або А + К. Правило визначення класу: якщо %Ni становить половину або більше від концентрації Cr, то така сталь відноситься до аустенітного класу, наприклад 12X18H10, 45X14H14M2BB.

IV. За структурою в нормалізованому стані. Враховують вплив легувальних елементів на положення С-подібних кривих ізотермічної діаграми (нормалізація: t = 950°C, охолодження – повітря).

1 Перлітні (рис.2.65, а). Мають невелику стійкість переохолодженого А (малолеговані, ($\sum \text{л.е.} \leq 5\%$). Перетворення А при охолодженні на повітрі в перлітній області.

2 Мартенситні (рис.2.65, б). Мають високу стійкість переохолодженого А. Перетворення А при охолодженні на повітрі в мартенситній області.

3. Аустенітні (рис.2.65, в).

4. Феритні.

Сталі 3 та 4 групи не мають фазових перетворень як при нагріванні (до ліквідус), так і при охолодженні. Тобто, ці сталі мають однаковий структурний клас як в рівноважному так і нормалізованому станах.

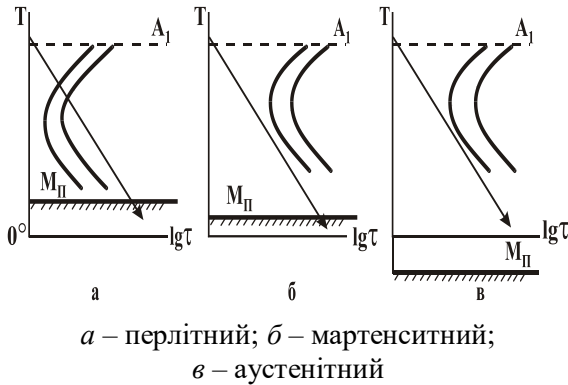


Рисунок 2.65 – Діаграма ізотермічного перетворення аустеніту в сталях різних класів (охолодження на повітрі)

V. За призначенням: конструкційні, інструментальні, з особливими властивостями.

Маркування легованих сталей.

При маркуванні використовують буквенно цифрове позначення. На початку марки числами вказують середній вміст С: якщо дві цифри – середній вміст С в сотих долях %; одна цифра – в десятих долях %; немає цифри – 1%С (табл. 2.2).

Примітка: «Р» на початку марки - швидкорізальна сталь; «Ш» на початку марки - вальницева (шарикопідшипникова) сталь; «А» на початку марки - автоматна стал; «А» наприкінці марки - високоякісна сталь; «Е» на початку марки – електротехнічна сталь; «Э» на початку марки – сталь виплавлена на заводі «Електросталь», ЭИ – «И» (дослідницька), ЭП – «П» (пробна). Приклад: ЭИ184, де цифри – порядковий номер.

Приклад розшифровок марок:

30ХГСА – конструкційна (0,3%С; до 1%Cr; до 1%Mn; до 1%Si), середньовуглецева, малолегована, високоякісна, доєвтектоїдна ($t.S = 0,75\%C$), перлітна ($\Sigma l.e. = 3\%$).

Таблиця 2.2 - Умовні позначення елементів, які входять до складу сталі

Назва	Хімічний елемент	Позначення при маркуванні (за ГОСТом)	Назва	Хімічний елемент	Позначення при маркуванні (за ГОСТом)
Алюміній	Al	Ю	Молібден	Mo	М
Бор	B	Р	Нікель	Ni	Н
Ванадій	V	Ф	Ніобій	Nb	Б
Вольфрам	W	В	Титан	Ti	Т
Кобальт	Co	К	Хром	Cr	Х
Кремній	Si	С	Цирконій	Zr	Ц
Марганець	Mn	Г	Фосфор	P	П
Мідь	Cu	Д	Азот	N	А
Рідкоземельні метали (РЗМ)	Ce, La, Nd, Y, Tb	Ч			

70С3А (0,7%С; 3%Si) – конструкційна, середньовуглецева, малолегована, високоякісна

4Х5МФС – інструментальна (0,4%С; 5%Cr; до 1%Mo, V, Si), середньовуглецева, високолегована ($\Sigma l.e. = 8\%$), високоякісна

ХВГ – інструментальна (1%С; до 1% Cr, W, Mn), високовуглецева, малолегована

ШХ15СГ – конструкційна, вальницева сталь (1%С; 1,5%Cr (виняток в маркуванні: число, що вказує на концентрацію хрому ділять на 10); до 1% Si, Mn), високовуглецева, малолегована.

Конструкційні леговані сталі.

Використовують для виготовлення деталей медичної техніки, яка працює в умовах складних навантажень (знакозмінні напруження, розтягувальні напруження, згин, крутіння). Основні вимоги: 1) конструктивна міцність (високий комплекс механічних властивостей: σ_b , σ_T , δ , σ_{-1} , КСУ); 2) технологічність

(обробка різанням, тиском, зварювання, не утворювати тріщини при шліфуванні, низька схильність до деформації під час гартування). Високий рівень в'язкості досягається за рахунок зменшення %C (до 0,6...0,7%).

Основні легувальні елементи.

Cr, Mn, Si (до 2% кожного), Cr, Mn - для високої прогартуваності, Si уповільнює процес відпускання М. Спеціально вводиться в сталі які піддають ізотермічному гартуванню (на структуру Б). Ці сталі будуть мати високу в'язкість та понижену чутливість до надрізу.

Ni (до 4,5%) – для підвищення прогартуваності (введення 3...4% для досягнення глибокої прогартуваності); підвищення опору крихкому руйнуванню сталі, підвищення пластичності, в'язкості, зменшення чутливості до концентраторів напружень та зниження порога холодноламкості. При вмісті в сталі 1%Ni поріг холодноламкості знижується на 60...80°C.

Mo, W (до 0,3%). Mo, W для підвищення прогартуваності, стримування відпускну крихкості II роду; підвищення стійкості до відпуску. Також Mo покращує механічні властивості сталі після цементації (нітроцементациї) та підвищує твердість та прогартуваність цементованого шару.

Найбільша прогартуваність - при комплексному легуванні сталі.

V, Ti, Nb, Zr, в невеликих концентраціях (до 0,05...0,15%); утворюють важкорозчинні в аустеніті карбіди, подрібнюють зерно, що знижує поріг холодноламкості, підвищує роботу розповсюдження тріщини та зменшує чутливість до концентраторів напружень.

Легувальні елементи підвищують стійкість М до відпускання та затримують коагуляцію карбідів.

Мета легування: зміцнення Ф; подрібнення зерна, зменшення схильності до росту зерна А при нагріванні; збільшення прогартуваності, конструктивної міцності в деталях великого перетину; підвищення теплостійкості.

Конструкційні сталі в залежності від концентрації вуглецю ділять на наступні групи:

1. Цементовні (нітроцементовні) сталі : 0,1...0,25%C (15X, 15XГН2ТА, 18X2Н4МА тощо). Виготовляють деталі які повинні

мати високу твердість, зносостійкість поверхні, високу контактну витривалість поверхні при збереженні в'язкої серцевини. Ці деталі можуть працювати в умовах тертя, зношування, удару, згину (шестерні, вали, шарніри, тощо).

Термічна обробка складається з наступних операцій: Цементация, 950°C, повітря + Гартування (повне, неповне) + Низькотемпературний відпуск, 180...200°C.

Структура сталі після термообробки.

Поверхневий шар: Мвід + Азал + Кц.

Структура серцевини залежить від легованості сталі: 1) незміцнена серцевина Ф + П (20HRC, $\sigma_T = 200...250$ МПа). Сталі вуглецеві 10, 15, 20; 2) зміцнена серцевина: Б, Т (20...30HRC, $\sigma_T = 650...750$ МПа, КСУ = 60Дж / см²). Леговані сталі 20ХН, 15Х. Діаметр виробу \varnothing до 35мм; 3) сильно зміцнена серцевина: М маловуглецевий (> 32HRC, $\sigma_T = 1000...1200$ МПа, КСУ = 90Дж / см²). Леговані сталі 15ХФ, 18ХГТ, 12ХН3А. Діаметр виробу \varnothing 80...120мм.

2. Поліпшувальні сталі (0,3...0,5%С): 30ХГСА, 40ХН, 40ХН2МА, 38Х2МЮА. Піддають термічній обробці яка називається термічне поліпшення. Ці сталі мають високу міцність, пластичність, високу витривалість, малу чутливість до відпускнуї крихкості, високій опір крихкому руйнуванню. Працюють в умовах ударних навантажень та змінних напружень, в умовах крутіння, згину (вали, муфти, штифти, деталі кріплення, втулки).

Термічна обробка складається з наступних операцій: повне гартування, масло + високотемпературне відпускання (500...650°C). Структура після термообробки: Свід.

Для підвищення твердості, зносостійкості, теплостійкості та корозійної стійкості поверхні ці сталі можуть піддавати ХТО азотування при 540...560°C (наприклад зубчасті колеса, виготовлені із сталей 38Х2МЮА, 40ХН2МА).

3. Ресорно-пружинні сталі (0,5...0,7%С): 50ХГФА, 50ХГР, 65С2ВА, 70С3А, 55С2А. Виготовляють пружини різного призначення. Вони призначенні для пом'якшення поштовхів та ударів, які діють на конструкцію в процесі роботи, тому основні вимоги до цих сталей висока границя пружності та втоми. Це

сталі, яві леговані (Si, Cr, Mn, V, W) котрі підвищують границю пружності і наближають співвідношення $\sigma_{\text{пр}} / \sigma_{\text{в}}$ до 1. Таке співвідношення забезпечує термічна обробка, яка складається з гартування (повне або неповне), масло та середньотемпературного відпускання (400...500°C) на структуру Твід. Іноді ізотермічне гартування на структуру Б.

4. Вальницьві сталі (0,9...1,1%С) : ШХ4, ШХ9, ШХ15СГ. В процесі експлуатації матеріал кілець, шариків та роликів знаходиться під дією високих ударних навантажень змінного характеру; шарики та ролики під дією роздавлюючих навантажень; зношуванню від тертя; хімічному зношуванню при взаємодії з атмосферою та мастилом; абразивному зношуванню. Високий вміст С та Сг забезпечують після термооброби рівномірну твердість, зносостійкість, необхідну прогартуваність та достатню в'язкість.

Термічна обробка складається з наступних операцій: неповне гартування, 840...860°C, масло + низькотемпературний відпуск, 140...160°C. Структура після термооброби: Мвід + Азал + Кц.

Вимога: висока чистота за домішками, неметалевими включеннями, яка зумовлена високими циклічними навантаженнями та контактними напруженнями в деталі, тому використовують переплави (елекрошляковий - Ш, вакуумно-дуговий ВД, або Ш + ВД).

Інструментальні леговані сталі.

Це сталі, які мають високу твердість (60...68HRC), міцність та зносостійкість. Використовують для виготовлення різального інструменту. Основні легувальні елементи: Mn, Si, Cr, Ni, W, Mo, V, Co. Ni для підвищення ударної в'язкості; Сг для підвищення твердості, зносостійкості, прогартуваності; Мо, V, Со для підвищення твердості, зносостійкості, прогартуваності, теплостійкості; Mn, Si для підвищення прогартуваності, стійкості проти відпускнуої крихкості.

Основна вимога – висока твердість: чим вища твердість тим краща зносостійкість. Твердість нетеплостійких сталей визначається %С в М. Твердість теплостійких сталей визначається переважно ступенем дисперсності карбідів та інтерметалідів, які виділяються під час відпускання на вторинне

твердіння. Теплостійкість – здатність сталі зберігати структуру та властивості при нагріванні інструменту під час експлуатації (вимога як до різального інструменту так і до штампового інструменту). Розгаростікійсть – опір сталі утворенню поверхневих тріщин під дією напружень, які виникають при багаторазовому нагріванні та охолодженні в різних медичних приборах.

Інструментальні сталі ділять на наступні групи:

1. Сталі для різального інструменту (0,7...1,0%С). В процесі експлуатації різальна кромка інструменту знаходиться під дією сил тертя, зношування. В процесі різання механічна енергія перетворюється в теплову. Виділяють по температурі експлуатації:

1.1 Нетеплостійкі сталі (розігрів різальної кромки до 250°C),
Ст.е. < 5%: 7ХФ, ХВГ, ХВСГ, В2Ф.

Термічна обробка складається з наступних операцій: неповне гартування + низькотемпературний відпуск, 180...200°C.
Структура: Мвід + Азал + Кц.

1.2. Теплостійкі сталі (червоностійкі, бо працюють до температур червоного жару) Розігрів різальної кромки може досягати 600...640°C. Це велика група сталей, які маркують буквою «Р» на початку марки - швидкорізальні сталі: Р9Ф5, Р6М5К5, Р9К10 (приклад розшифровки Р6М5К5 – 1%С (цифра на початку марки відсутня); після букви Р основний легувальний елемент, вказують тільки його концентрацію – 6%W; 5%Мо, 5%Со; також в сталі присутні, але при маркуванні не вказані до 4%Cr та до 2%V). При розігріві до температури експлуатації сталь повинна зберігати структуру М з твердістю не нижче 58HRC. Високі різальні властивості досягаються: легуванням (W, Мо, V, Со – елементи, які підвищують теплостійкість), а також використанням спеціальної термічної обробки, яка полягає в гартуванні з високих температур (1200...1300°C) та низькотемпературному відпусканні (560°C), яке призводить до вторинного твердіння (рис.2.66).

У відпаленому стані швидкорізальні сталі належать до ледебуритного класу Л(П + К₁) + П(Ф + К) + К_ц. Основний карбід в цих сталях – М₆С.

Висока температура гартування необхідна для розчинення K_{II} в А та отримання насиченого Cr , W , Mo , V аустеніту, який при наступному охолодженні перетворюється в високолегований М (містить 0,3...0,4%С), що необхідно для підвищення твердості та забезпечення високої теплостійкості.

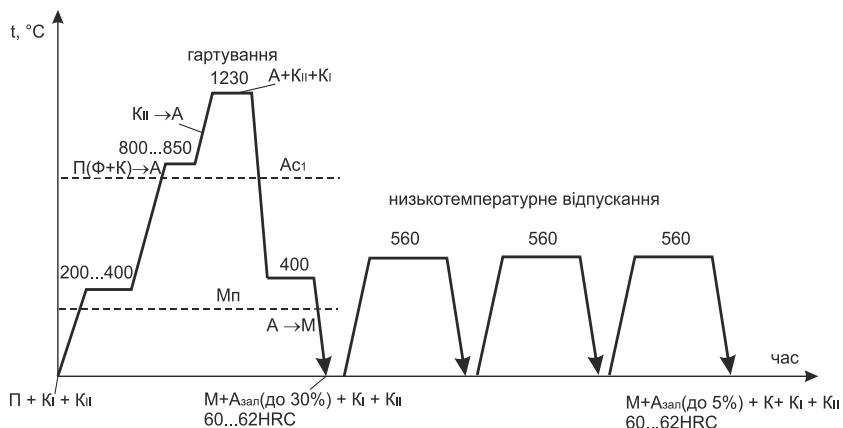


Рисунок 2.66 - Графік термічної обробки сталі Р6М5

Мета низькотемпературного відпускання – зменшення кількості Азал та підвищення твердості за рахунок виділення при нагріванні до температури відпуску з Азал карбідів Cr , V , Mo , W (вторинне твердіння) та перетворення Азал в М (при охолодженні). Структура сталі після термічної обробки: Мвід + Азал + K_I + K_{II} + К.

2. Вимірювальний інструмент (0,9...1,3%С). Х, ХВГ, 13Х. Повинні мати високу твердість, зносостійкість, зберігати постійність розмірів тривалий час. При підвищеній концентрації С та л.е. зростає кількість Азал, з часом відбувається старіння Азал (Азал →М), змінюється тип ґратки з ГЦК на ОЦТ і тому змінюються геометричні розміри. Для зменшення кількості Азал обмежують вміст л.е. (Σ до 3%), а також температура гартування не повинна бути занадто високою.

Термічна обробка складається з наступних операцій: неповне гартування, мало + низькотемпературний відпуск, 180...200°C

або неповне гартування + обробка холодом (-60...-70°C в рідкому азоті, 1 год, це необхідно для більш повного перетворення Азал в М) + низькотемпературний відпуск, 180...200°C. Структура після термообробки: Мвід + Азал + Кц.

Для виготовлення вимірювального інструменту також можна використовувати конструкційні цементовані сталі: 15, 20, 20Х.

Сталі з особливими властивостями (корозійностійкі, зносостійкі). В сталях зі спеціальними властивостями концентрація вуглецю на початку марки позначається також саме, як і в звичайних конструкційних сталях, але в більшості спеціальних сталях сума легувальних елементів > 8...10%.

Корозія – руйнування матеріалів від хімічної або електрохімічної дії оточуючого середовища. В результаті корозії зменшується робочий перетин деталі, зменшується її міцність, втрачається герметичність, обтічність, форма.

В залежності від властивостей оточуючого середовища та характеру її фізико-механічного впливу на матеріал виділяють:

1. Хімічну корозію, обумовлену впливом сухих газів, а також рідин, які не являються електролітами (нафта, бензин, фенол);

2. Електрохімічна корозія, обумовлена дією рідких електролітів: водних розчинів солей, кислот, які містять іони та являються провідниками електрики.

Спосіб захисту від хімічної корозії – утворення на поверхні металу захисних оксидних плівок. Захисні властивості яких залежать від: складу, будови, здатності добре зчіплюватись з основним металом, товщини, відношення об'єму оксиду ($V_{ок}$) до об'єму металу ($V_{м}$) (співвідношення $V_{ок} / V_{м}$ повинно бути більше 1). Наприклад на сплавах Mg утворюється MgO співвідношення $V_{ок} / V_{м} \sim 0,79$, це утруднює захист сплавів від хімічної корозії. Крім того, захисні оксидні плівки повинні мати високі механічні властивості.

Електрохімічна корозія. Найбільш розповсюджений вид корозії. При контакті двох металів або різних за властивостями фаз одного металу, які мають різні електродні (електрохімічні) потенціали, але знаходяться в одному електроліті, утворюється гальванічний елемент. Поведінка металу або окремих фаз залежить від їх електродного потенціалу.

Метал або фаза, яка має негативний електродний потенціал (анод) віддає позитивні іони в розчині та розчиняється (рис.2.67). Надлишкові електрони по зовнішньому ланцюгу переходять в метал або фазу, яка має більш високий електродний потенціал (катод). Катод при цьому не руйнується, а електрони з нього видаляються в зовнішнє середовище.

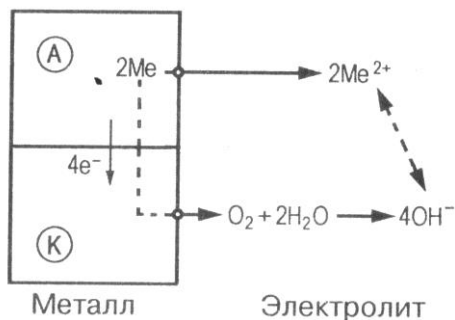


Рисунок 2.67 - Схема електрохімічного корозійного процесу

Таблиця 2.3 – Електродний потенціал металів по відношенню до водню.

елемент	Mg	Al	Mn	Zn	Cr
E_0, V	- 2,36	- 1,66	- 1,18	- 0,76	- 0,74
елемент	Fe	Co	Ni	Sn	Pb
E_0, V	- 0,44	- 0,28	- 0,25	- 0,14	- 0,13
елемент	H	Cu	Hg	Ag	Au
E_0, V	0	+ 0,34	+ 0,79	+ 0,80	+ 1,50

Чим нижче електродний потенціал металу або фази по відношенню до водню (0), тим легше метал або фаза віддають іони і тим нижче їх корозійна стійкість (табл. 2.3).

Хід електрохімічного процесу визначається різницею потенціалів елементів. Наприклад: для пари Cu-Zn різниця в потенціалах становить 1,1В. У випадку замкнутого ланцюга: Cu – катод, Zn – анод, що призводить до його розчинення. Якщо

прикласти напругу більше 1,1В, то анод та катод поміняються місцями, що призведе до розчинення міді та відновлення цинку.

Види електрохімічної корозії: загальна (рівномірна) – однакове руйнування деталі по всій поверхні металу; місцева або точкова (виразкова) – кородують окремі ділянки поверхні металу; міжкристалітна корозій (МКК) – корозія по межах зерен; селективна корозія – руйнується одна із структурних складових.

Корозійностійкі сталі. Основним легувальним елементом, який забезпечує високу корозійну стійкість, особливо в окисному середовищі, є хром (елемент, який пасивує сталь).

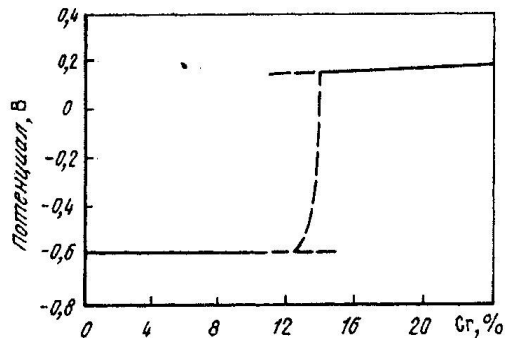


Рисунок 2.68 - Вплив % Cr на електрохімічний потенціал сталі

При вмісті Cr більше 12,5% (рис.2.68), (при умові, що він знаходиться в твердому розчині) на поверхні сталі на повітрі або в окисних водних електролітах виникає пасивний стан. Цей стан пов'язаний із зміною електрохімічного потенціалу сталі та утворенням на поверхні дуже тонкого оксидного шару, який складається з оксиду хрому Cr_2O_3 , який і забезпечує високу хімічну стійкість.

Крім того, корозійну стійкість також підвищують Al, Ni, Mo Si та Cu.

У відпаленому стані корозійностійкі сталі класифікують за допомогою діаграми Fe-C-Cr (для хромистих сталей, рис.2.69) та положення т.S та т.E, в нормалізованому стані – за допомогою діаграми Шефлера, рис.2.70.

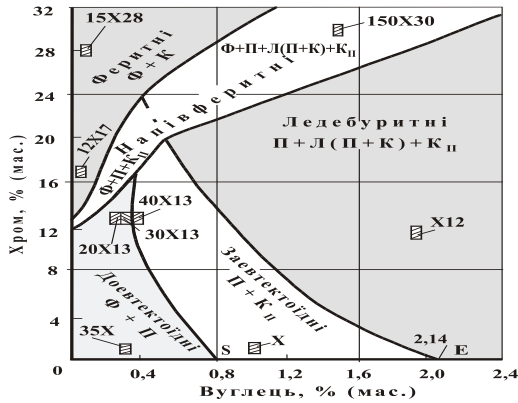


Рисунок 2.69 – Структурна діаграма системи Fe-Cr-C (стан рівноваги)

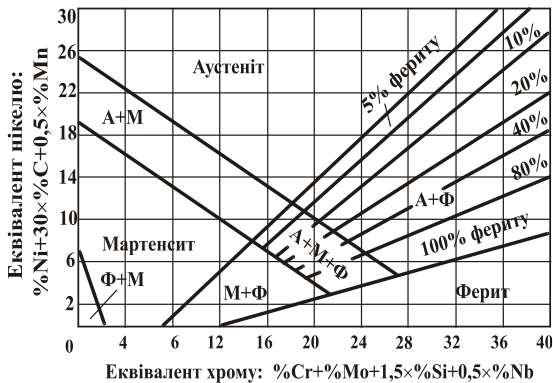


Рисунок 2.70 – Структурна діаграма корозійностійких сталей (нормалізований стан), діаграма Шефлера

1 Хромисті корозійностійкі сталі. Виділяють мартенситні, мартенситно-феритні, феритні.

1.1 Мартенситні (0,2...1,1%С; 13...18%Cr): 20X13, 40X13, 30X13, 95X18.

Ці сталі при нагріванні та охолодженні зазнають повне фазове перетворення $\alpha \leftrightarrow \gamma$ і тому можуть зміцнюватись термічною

обробкою: гартуванням та відпусканням. В залежності від температури відпуску можуть мати структуру М або С.

Приклади використання: 30X13, 40X13 – різальний, вимірювальний, хірургічний інструмент, підшипники; 65X13 – медичний інструмент.

1.2. Мартенситно-феритні (12X13, 14X17H2, 12X12МВФБР, 15X12ВНМФ). Для покращення пластичності в хромисті сталі вводиться Ni (до 2%) з одночасним підвищенням до 17%Cr і зниженням вмісту С (до 0,2%С). В цих сталях при нагріванні відбувається неповне фазове перетворення $\alpha \leftrightarrow \gamma$ і тому після неповного гартування ці сталі мають структуру $M_{\text{маловуглецевий}} + \Phi$. Після подальшого високотемпературного відпускання мартенсит розпадається на феритокарбідну суміш. Структура $\Phi + C$.

Приклади використання: деталі та вузли медичного обладнання.

1.3 Феритні сталі ($\leq 0,15\%C$, 13...30%Cr): 08X18, 15X28, 15X25T. Чим більше в сталі концентрація хрому тим вище корозійна стійкість та ширше діапазон концентрацій агресивних середовищ та вище температури. Сталі не зазнають поліморфного $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворення у всьому діапазоні температур. Стабільна структура Φ . Суттєвий недолік цих сталей – схильність до міжкристалітної корозії (МКК). В цих сталях можливе утворення карбіду Cr ($Cr_{23}C_6$) по межах зерен і збіднення твердого розчину (Φ) на хром, що знижує його електрохімічний потенціал і може приводити до корозії по межах зерен (МКК). Щоб попередити це явище в феритні сталі вводять стабілізатори: дуже сильні елементи карбідоутворювачі Nb та Ti (наприклад 08X18 та 08X18T1), які забирають С на утворення карбідів типу MC і не дають, таким чином, утворюватися карбіду $Cr_{23}C_6$ та забезпечують необхідну кількість хрому в твердому розчині. Недоліки сталей феритного класу: схильність до росту зерна (термообробкою не виправляється); невисокі характеристики міцності та жароміцності; крихкість в певному інтервалі температур (крихкість 475, внаслідок виділення σ -фази ($FeCr$)).

Приклади використання: медичне торгове обладнання, лінії виробництва в фармакології.

2. Аустенітні сталі. (08X18H10T, 10X17H13M2T, 12X18H10T). Сталі не зазнають поліморфного $\alpha \leftrightarrow \gamma$ перетворення у всьому діапазоні температур і зберігають стабільну структуру А. Сталі схильні до МКК: стабілізують Nb та Ti (дія така ж сама, як і в сталях феритного класу).

2.1 Хромонікельові (17...19%Cr, 9...12%Ni). Мають високі експлуатаційні характеристики (порівняно з феритними): міцність, пластичність, корозійну стійкість. Добрі технологічні властивості. Термообробка: гартування або відпал.

Приклади використання: зварні конструкції, які працюють в контакті з кислотами, в деяких органічних кислотах середньої концентрації; в криогенній техніці, деталі компресорних машин.

2.2 Хромомарганцевонікельові та хромомарганцеві. Нікель елемент, який має високу вартість, тому його частково замінює інший аустенітостабілізатор Mn. Також для стабілізації А може вводиться N (0,15...0,25%). Термообробка: гартування.

Приклади використання: 12X13AG14Д – медичні прилади, холодильна апаратура, баки, медобладнання.

Існують також сталі аустенітно-феритного (08X21H6M2T) та аустенітно-мартенситного (20X13H4Г9) класів.

Жаростійкі сталі. Здатність матеріалу опиратися хімічній корозії в сухому газовому середовищі називається жаростійкістю або окалиностійкістю. Залізо з O може утворювати оксиди трьох видів: FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃. До 550...600°C окалина складається переважно з оксидів Fe₃O₄, Fe₂O₃, які і утруднюють дифузію O та металу. Вище 600°C відбувається розтріскування цих оксидів, а рихлий оксид FeO не забезпечує достатній захист. Тому нагрівання вище 600°C призводить до інтенсивного окислення сплавів на основі заліза.

Висока окалиностійкість досягається легуванням сталі Cr, Si, Al. Вони утворюють оксидні плівки типу M₂O₃ (Cr₂O₃, Si₂O₃, Al₂O₃). Ці елементи мають більшу спорідненість до кисню ніж залізо, тому вони будуть дифундувати з внутрішніх шарів металу на поверхню і концентрація їх в плівці буде зростати.

Основні властивості при виборі жаростійких сталей: стійкість до утворення окалини, жароміцність, стабільність структури.

Підвищення вмісту Al, Si погіршує технологічну пластичність, окричує сталь. Тому основним легувальним

елементом жаростійких сталей є Cr. Жаростійкі властивості зростають з підвищенням його вмісту в сталі: 5%Cr – окалиностійкість до 600°C (15X5), 9%Cr – до 800°C (40X9C2), 17%Cr – до 900°C (08X17T).

Приклади: листові матеріали для медичних жарових камер та печей.

Жароміцні сталі. Жароміцність – здатність матеріалу тривалий час опиратися деформуванню та руйнуванню при підвищених температурах. Температура експлуатації цих сталей знаходиться вище 0,3Тпл.

Основні характеристики жароміцності – повзучість та тривала міцність.

Повзучість – це безперервна пластична деформація матеріалів під дією постійних напружень, що нижчі границі плинності. Розвиток повзучості може призвести до руйнування металу.

Крива повзучості - деформація зразка в залежності від часу випробування при достатньо високій температурі та постійному навантаженні. На типовій кривій повзучості (рис.2.71) можна виділити декілька ділянок: I – початкова стадія; II – стала повзучість; III – стадія руйнування.

Повзучість - проковзування одного зерна відносно іншого по межах зерен. Деформація при повзучості реалізується як за зсувним механізмом (тобто шляхом руху дислокацій), так і дифузійним (в основному внаслідок дифузії вакансій). Чим вищою є температура експлуатації, тим сильніше розвиваються дифузійні процеси в деформації повзучості.

Границя повзучості – напруження, під впливом якого матеріал деформується на певну величину за певний час при заданій температурі. Записується як: $\sigma_{\delta, \% / \tau, год}^{t, ^\circ C} = МПа$.

Наприклад, якщо при $\sigma = 140$ МПа відносне видовження складо 1 % за 5000 годин при 1000 °С, границя повзучості позначається таким чином:

$$\sigma_{1/5000}^{1000} = 140 МПа.$$

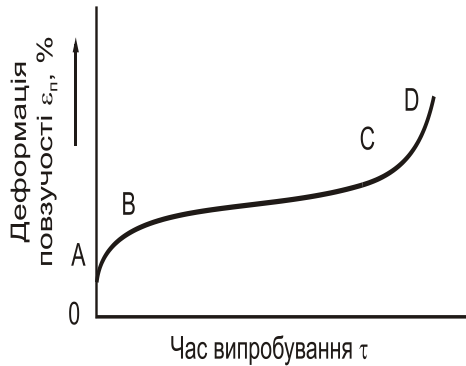


Рисунок 2.71 – Типова крива повзучості

Опір сталі руйнуванню при тривалому впливі температури характеризується довготривалою міцністю. Довготривала міцність – напруження яке викликає руйнування матеріалу при заданій температурі за певний час. Записується як: $\sigma_{\tau, \text{год}}^{t, \text{°C}} = \text{МПа}$.

Наприклад, якщо руйнування при 700 °С відбулося за 100 годин під напруженням 120 МПа, границя тривалої міцності позначається як

$$\sigma_{100}^{700} = 120 \text{ МПа}.$$

Фактори, що підвищують жароміцність: гратка ГЦК (більш щільно пакована ніж ОЦК (К12), швидкість дифузії атомів менша і швидкість повзучості менша); легування тугоплавкими елементами призводить до зміцнення твердого розчину внаслідок збільшення міжатомних зв'язків; підвищення температури рекристалізації (завдяки легуванню); наявність в структурі дисперсних частинок, що створюють бар'єри на шляху дислокацій (завдяки легуванню); крупнозерниста структура (завдяки термічній обробці, збільшення розміру зерна призводить до зменшення довжини меж зерен, що зменшує кількість шляхів для проходження процесу повзучості).

Основні групи жароміцних сталей (класифікація згідно структурним класам в нормалізованому стані):

1. Перлітні сталі (тривала експлуатація при температурах 450...580°С). Малоовуглецеві сталі з вмістом вуглецю

0,08...0,15%С (іноді вміст С до 0,2...0,3%) та не більше 2...3% карбідоутворюючих легувальних елементів (найбільш важливі Cr, Mo, V). Оптимальна термічна обробка: нормалізація ~1000°C та високий відпуск 650...750°C. Структура після термічної обробки: Свід.

Ці сталі мають добру пластичність в холодному стані, задовільно зварюються та оброблюються різанням.

Приклади використання: труби парогенераторів, паропроводів та колекторів установок високого тиску.

2. Мартенситні сталі (тривала експлуатація при 450...650°C). Порівняно з першою групою мають більш високу стійкість до окислення в атмосфері пару та паливних газів; більшу жароміцність. Виділяють дві групи:

2.1 Вміст 0,1...0,15%С; 10...14%Cr; невелика концентрація карбідоутворювачів Mo, V, Nb, W. Оптимальна термічна обробка гартування (або нормалізація) 950...1100°C та високотемпературний відпуск 600...740°C. Структура після термообробки: Свід + К.

Приклад: 18Х11МФБ, 13Х14НЗВ2ФР – важко навантаженні деталі (диски, вали, стяжні болти тощо)

2.2 Вміст до 0,4%С; 5...10%Cr; 2...3%Si (сталі називають сильхромами). Оптимальна термічна обробка гартування та високотемпературний відпуск на структуру Свід.

3. Аустенітні сталі (вище 600°C). Порівняно з попередніми групами мають більш високу жароміцність. Основні легувальні елементи – Ni, Cr. Виділяють три групи (за основним способом зміцнення):

3.1 Однофазні сталі, які не зміцнюються термічною обробкою ($\leq 0,1\%C$) (сталі з твердорозчинним зміцненням). Термічна обробка: гартування 1020...1100°C. Структура після термообробки: А, в структурі також можуть бути присутні карбіди або карбонітриди Ti або Nb (TiC, Ti(C,N)), бориди.

3.2 Сталі з карбідним зміцненням (0,3...0,4%С). Леговані карбідоутворювачами (W, Mo, Ti, Nb, V), а також бором. Оптимальна термічна обробка: гартування 1100...1150°C та старіння 700...800°C. Структура після термообробки: А + К

3.3 Сталі з інтерметалідним зміцненням. Мають найбільш високу жароміцність серед сталей аустенітного класу. Для підвищення жароміцності А легують Ni, Cr, Mo, W. Для виділення основної зміцнювальної фази типу $Ni_3(Al,Ti)$ (γ' -фаза) сталі легують Al, Ti, Nb, Ta. Оптимальна термічна обробка: гартування та старіння. Структура після термообробки: А + γ' -фаза.

2.11 Жароміцні сплави

Жароміцні сплави на залізо-нікелевій основі. Композиція елементів, яка складається з Fe, Cr, Ni, коли сумарний вміст Cr та Ni перевищує 50%, відноситься до категорії сплавів. При маркуванні використовують буквено цифрове позначення подібне до маркування сталей. Марка сплаву складається з букв, що позначають елементи, що входять до його складу: Н – нікель, Х – хром, Т – титан, Ю – алюміній, Р – бор, В – вольфрам, М – молібден, Б – ніобій, К – кобальт. Позначення сплаву починають з букви «Х», потім вказується буква «Н» та цифра, що відповідає середньому вмісту нікелю, потім – букви, що вказують на присутність інших елементів. Послідовність букв залежить від концентрації легувальних елементів. Наприклад: ХН32Т (19...22% Cr, 30...34%Ni, до 1%Ti); ХН35ВТЮ (14...16% Cr, 33...37%Ni, ~3%W, 3%Ti, 1%Al)

Оптимальна термічна обробка: гартування та старіння. Структура після термообробки: γ -твердий розчин (легувальні елементи Cr, W, Ti та інші розчиняються в ГЦК гратці залізонікелевої основи) та надлишкових фаз. Основною зміцнювальною фазою в цих сплавах є γ' -фаза ($Ni_3(Al,Ti)$) з ГЦК граткою.

Жароміцні сплави на нікелевій основі. Температура плавлення нікелю становить 1455°C, має гратку ГЦК, $\rho = 8,9\text{г/см}^3$.

При маркуванні використовують систему позначень подібну до сплавів на залізо-нікелевій основі. Наприклад, сплав ХН70МВТЮБ містить 70%Ni, 5%Mo, 3%W, 2,4%Ti, 1,3%Al, 0,9%Nb, решта – 17%Cr. Також може бути використано умовне позначення, що не

пов'язано з хімічним складом (наприклад, ЭИ437Б, ЭП742, ВЖЛ-12У, ЧС-70ВИ, ЖС6У).

Чистий нікель має невисоку жароміцність $\sigma_{100}^{800} = 40$ МПа. До переваг Ni можна віднести високу розчинність багатьох елементів в ГЦК гратці нікелю та утворення на його основі γ -твердого розчину. Також в нікелевих сплавах можливе контрольоване виділення інтерметалідних фаз (наприклад, γ' -фази, карбідів).

При легуванні нікелю 20% Cr збільшується міжатомний зв'язок, що призводить до підвищення міцності на 25...30%. Крім того, легування Cr підвищує стійкість проти окислення при високих температурах. Мінімальна кількість хрому що забезпечує захист від корозії – (20...25)%. Максимальна жаростійкість спостерігається при вмісті хрому понад 40%. Висока жаростійкість нікелевих сплавів зумовлена утворенням під зовнішнім тонким шаром окислу NiO прошарку Cr₂O₃, що має низьку швидкість росту та шпінелі NiCr₂O₄.

Алюміній підвищує жароміцність нікелевих сплавів. Позитивний вплив алюмінію зумовлений формуванням зміцнювальної γ' -фази (твердого розчину на основі інтерметаліду Ni₃(Al) з ГЦК граткою). Об'ємна кількість γ' -фази становить: ~5% при вмісті алюмінію 0,6%; ~25% при вмісті алюмінію 1,7%; ~42% при вмісті алюмінію 4%. Збільшення кількості γ' -фази підвищує жароміцність нікелевих сплавів. Проте надмірне легування алюмінієм (понад 3...4%) призводить до погіршення технологічної пластичності нікельхромових сплавів, ускладнюється обробка тиском. Крім того, алюміній підвищує стійкість до окислення при високих температурах (це пов'язано з утворенням плівки Al₂O₃).

Легування титаном 2,5...3,0% нікельхромових сплавів сприяє утворенню дисперсних частинок γ' -фази на основі інтерметаліду Ni₃Ti, це підвищує жароміцність, проте робочі температури нижчі за сплави з частинками Ni₃Al. Це пов'язано із значною невідповідністю в параметрах ґраток матриці та фази на основі сполуки Ni₃Ti та інтенсивною коагуляцією цих частинок при підвищених температурах. Сумарний вміст алюмінію та титану в

сучасних жароміцних деформівних сплавах становить 7...9% (підвищення вмісту цих елементів суттєво ускладнює здатність до деформації сплавів), в ливарних – 12%.

Легування кобальтом уповільнює коагуляцію γ' -фази та знижує дифузійну рухомість атомів легувальних елементів. Кобальт підвищує пластичність та в'язкість, покращує технологічну пластичність. В деформівних сплавах його вміст сягає 15...20%, в ливарних – 10%.

Спільне легування жароміцних сплавів на основі нікелю Al, Ti та Co ускладнює хімічний склад частинок γ' -фази: $Ni_3(Al,Ti)$, $(Ni,Co)_3(Al,Ti)$. Це приводить до підвищення термодинамічної стійкості зміцнювальної γ' -фази та жароміцності сплавів.

Додаткове легування W, Mo зміцнює γ -твердий розчин, уповільнює дифузію атомів легувальних елементів; Nb, Ta можуть входити до складу зміцнювальної γ' -фази ($Ni_3(Al,Ti,Ta)$; $Ni_3(Al,Ti,Ta,Nb)$)

Завдяки комплексному легуванню рівень жароміцності значно підвищується. Структура жароміцних сплавів на основі Ni уявляє собою γ -твердий розчин на основі Ni складнолегований Cr, Co, Mo, W та γ' -фаза типу $Ni_3(Al,Ti,Ta,Nb)$. В комплексно легуваних сплавах присутні також карбіди типу MC (NbC, TaC), M_6C (W_6C , Mo_6C), $M_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$) та інші.

Термічна обробка жароміцних сплавів на основі нікелю. Термічна обробка передбачає проведення наступних операцій: гомогенізаційного відпалення (гомогенізація), гартування, старіння.

2.12 Кольорові метали та сплави на їх основі

Мідь. Сплави на основі міді.

Мідь має червоно-рожевий колір. Кристалічна ґратка – ГЦК. Густина 8,94 г / см³ Температура плавлення міді, 1083°C.

Має високу корозійну стійкість, пластичність та тепло- і електропровідність. За електропровідністю поступається лише сріблу, але внаслідок широкого практичного застосування за показниками тепло- та електропровідності приймають за еталон

(100%) по відношенню до інших металів. Погана обробка різанням.

Границя міцності міді (σ_b) складає 200...250 МПа, відносне видовження (δ) – 50 %, звуження (ψ) – 75 %, рівень пластичності та міцність залежать від ступеня чистоти металу.

Технічно чисту мідь (ГОСТ 859-2001) маркують буквою «М» та цифрами, які вказують на ступінь чистоти міді (М00: $\text{Cu} \geq 99,6\%$; М0: $\text{Cu} \geq 99,7\%$; М1: $\text{Cu} + \text{Ag} \geq 99,9\%$; М3: $\text{Cu} + \text{Ag} \geq 99,5\%$). Букви наприкінці марки вказують на спосіб очищення від домішок або особливості використання: к – катодна, р – рафінована та розкислена, ф – розкислена фосфором, б – безкиснева мідь. Наприклад: М00к, М0б, М1р, М1ф.

Цей метал широко застосовується в медичинській промисловості, в тому числі для приладобудування.

Класифікація сплавів на основі міді. За способом виробництва сплави міді поділяють на: деформівні та ливарні. За термічною обробкою, яка до них застосовується: на ті що не зміцнюються (рекристалізаційний відпал) і ті що зміцнюються термічною обробкою (гартування та старінні (відпуск)). За хімічним складом: латуні, бронзи, мідно-нікелеві сплави.

Найчастіше структура сплавів на основі міді складається при кімнатній температурі з α -фази (твердий розчин атомів легувальних елементів в ГЦК гратці Cu) та інтерметалідної фази (CuZn , δ -фаза ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$), γ -фаза (CuBe), γ_2 -фаза (Cu_9Al_4) тощо).

Латуні – це подвійні та багатокомпонентні сплави, в яких основний легувальний елемент – Zn (його вміст від 4% до 50% мас.).

За технологією виробництва латуні поділяють на деформівні та ливарні. За хімічним складом подвійні (система Cu-Zn) та спеціальні (система Cu-Zn -легувальні елементи).

Для маркування латуней використовують змішане позначення буквами та цифрами: буква Л на початку марки – латунь, Ц – цинк, А – алюміній, О – олово, С – свинець, Ж – залізо, К – кремній, Мц – марганець, Н – нікель, Мш – миш'як; цифри вказують на середній вміст у відсотках міді або цинку та легувальних елементів. Приклад маркування:

Л90 – подвійна деформівна латунь (90% Cu ; 10% Zn).

ЛЖМц59-1-1 – спеціальна деформівна латунь (59%Cu; 1%Fe; 1%Mn; решта – цинк).

ЛЦ30А3 – ливарна латунь (30%Zn; 3%Al; основа – мідь). При маркуванні ливарних латуней, на відміну від деформівних, вказують концентрацію цинку.

Приклади використання: виготовлення труб медичних апаратів, гайки, нажимні гвинти, черв'ячні гвинти.

Бронзи – подвійні та багатокомпонентні мідні сплави, в яких цинк не є основним легувальним елементом. Бронзи називають по основному легувальному елементу. За хімічним складом виділяють дві групи бронз: олов'яні та безолов'яні (алюмінієві, берилієві, кремнієві, марганцеві, свинцеві). Безолов'яні бронзи за своїми властивостями не поступаються, а по деяким перевершують олов'яні бронзи.

За технологією виробництва бронзи поділяють на: ливарні та деформівні.

Для маркування бронз використовують змішане позначення буквами та цифрами: букви Бр – бронза, О – олово, А – алюміній, С – свинець, К – кремній, Б – берилій, Ф – фосфор, Н – нікель, Т – титан, Ж – залізо, Ц – цинк, Х – хром, Ср – срібло, Кд – кадмій, Цр – цирконій, Су – сурма, Мг – магній, Ко – кобальт, Мц – марганець; цифри вказують на середній вміст легувального елемента у відсотках.

Приклад маркування:

БрАЖН10-4-4 – деформівна алюмінієва бронза (10%Al, 4%Fe, 4%Ni, мідь - основа);

БрО4Ц4С17 – ливарна олов'яна бронза (4%Sn, 4%Zn, 17%Pb, мідь - основа).

У випадку, коли ливарна бронза має той же хімічний склад що і деформівна, то наприкінці марки ставиться буква «Л», наприклад, БрА10Ж4Н4Л.

Приклади використання: Олов'яні бронзи використовують при виготовленні пружин, мембран, антифрикційних деталей (БрОЦ4-3, БрОЦС4-4-2,5); для деталей, що працюють при підвищеному тиску (БрОЦС3-12-5); для виготовлення прокладок підшипників, втулок, шестерен, черв'ячних коліс.

Алюмінієві – замітники олов'яних бронз при виготовленні шестерен, втулок, клапанів, підшипників, пружин.

Берилієві бронзи – для виготовлення пружин, мембран, пружинних контактів, деталей точного приладобудування; для виготовлення інструменту.

Кремнієві – для менш відповідальних пружних елементів.

Мідно-нікелеві сплави поділяють на дві групи:

1. Корозійностійкі: мельхіори (система, Cu-Ni. Наприклад, МН19: 19% Ni, решта Cu); нейзильбер (система Cu-Ni-Zn. Наприклад, МНЦ15-20: 15% Ni, 20%Zn, решта Cu); куніаль (система Cu-Ni-Al. Наприклад, МНА13-3: 13% Ni, 3%Al, решта Cu).

2. Електротехнічні: копель (МНМц43-0,5), константан МНМц40-1,5.

Мідно-нікелеві сплави – використовують для медичного інструменту, деталей точних приладів.

Алюміній. Сплави на основі Al.

Алюміній – метал світло-сріблястого кольору. Температура плавлення 660°C. Має ГЦК ґратку, густина становить 2,7 г/см³. Добре полірується. Полірована поверхня достатньо довго зберігає дзеркальність. Алюміній – парамагнітний метал, має високу корозійну стійкість (Al₂O₃), пластичність, високу електро- та теплопровідність. Погана обробка різанням.

Технічно чистий алюміній у вигляді напівфабрикатів маркують: АД000, АД00, АД0, АД1, АД (А – алюміній, Д – деформований напівфабрикат). Технічний алюміній випускають у вигляді прутків, листів, дроту та різного профілю. Використовують алюміній для виготовлення проводів, оболонок для кабелю.

Чистий алюміній має невисоку міцність $\sigma_b = 20 \dots 30$ МПа, пластичність висока $\delta = 30 \dots 50\%$.

В промисловості використовують сплави алюмінію, основні системи: Al-Cu, Al-Si, Al-Mn, Al-Mg, Al-Cu-Mg. Найчастіше структура сплавів на основі алюмінію складається при кімнатній температурі з α -фази (твердий розчин атомів легувальних елементів в ГЦК ґратці алюмінію) та інтерметалідної фази (θ -фаза(Al₂Cu), Mg₂Si, β -фаза(Mg₂Al₃), S-фаза (Al₂CuMg) тощо).

Маркування сплавів на основі алюмінію. Для маркування сплавів на основі алюмінію прийняте змішане позначення буквами та цифрами.

Деформівні.

Деформівні сплави системи Al-Mn позначають буквами АМц, сплави системи Al-Mg – АМг (магналій), сплави системи Al-Mg-Si – АВ, АД (авіалі), сплави системи Al-Mg-Cu – Д (дюралюмін), сплави системи Al-Mg-Si-Cu – АК (ковочні), сплави системи Al-Mg-Zn або Al-Mg-Zn-Cu – В (високоміцні). В сплавах типу АМг та АМц цифри наприкінці марки вказують на приблизний вміст марганцю та магнію відповідно (наприклад, АМг2: 1,8-2,6%Mg). Перші цифри в сплавах типу Д, АД вказують на: 1 – сплави, що зміцнюються міддю та магнієм (Д16, Д18); 2 – сплави, що зміцнюються міддю та марганцем (Д20) або міддю, марганцем, літєм, кадмієм; 3 – сплави, що зміцнюються магнієм та кремнієм (АД33). В маркуванні високоміцних сплавів (наприклад, В95) відображені основні розробники сплаву: «В» – ВИАМ, 95 – завод 95.

Ливарні.

При маркуванні ливарних алюмінієвих сплавів позначають основний хімічний склад. Перша буква А – сплав на основі Al, інші букви вказують на основні легувальні елементи: К – кремній, М – мідь, Мг – магній, Мц – марганець, Н – нікель, Ц – цинк. Цифри після букв - на середній вміст даного елемента у відсотках (мас.). Якщо вміст елемента менший за одиницю, то, як правило, він буквою не позначається. Наприклад, АК5М7 – ливарний алюмінієвий сплав з середнім вмістом Si 5%, Cu 7%, Al – основа.

За способом виготовлення виробів алюмінієві сплави поділяють на:

1. Деформовні – призначені для пластичного деформування при виготовленні напівфабрикатів та деталей:

- деформовні алюмінієві сплави, що не зміцнюються термообробкою (рекристалізаційний відпал): АМг3, АМц;
- деформовні алюмінієві сплави, що зміцнюються термообробкою (гартування та старіння): Д16, АВ, АД33, АК4, В95.

2. Ливарні – призначені для фасонного лиття, для покращення механічних властивостей піддають модифікуванню (введення солей Na для подрібнення евтектики та покращення структури).

3. Сплави, що отримують за технологією порошкової металургії:

- спечені алюмінієві порошки (САП), жароміцні.

Приклад марок – САП-1, САП-2, САП-3;

- спечені алюмінієві сплави (САС), жароміцні. Приклад марок – САС-1

- гранульовані сплави.

Основні види термічної обробки, які застосовуються до Al-сплавів: відпал (рекристалізаційний, гомогенізаційний, відпал відливок, відпал для зняття напружень), істинне гартування, старіння.

Приклади використання: медичні мало навантажені вироби, маслопроводи, чутливі елементи електротехнічних приборов.

Титан. Сплави на основі Ti.

Титан – метал сріблястого-білого кольору із температурою плавлення 1668°C. Має дві поліморфні модифікації: до 882,5°C – стійка модифікація α -Ti з ГЦП ґраткою, вище 882,5°C – модифікація β -Ti з ОЦК ґраткою. Густина титану 4,505 г / см³.

До недоліків титану слід віднести: високу вартість виробництва; активну взаємодію з газами атмосфери (Ti – пірофорний метал, поняття «титанова пожежа»); низьку теплопровідність; низькі антифрикційні властивості, схильність до водневої та сольової корозії; погану обробку різанням. Зварювання ускладнено. Титан відноситься до корозійностійких металів. На поверхні Ti утворюється пасивна щільна оксидна плівка TiO₂. Достатньо висока пластичність. Механічні властивості йодидного титану $\sigma_B = 250 \dots 300$ МПа, $\delta = 50 \dots 60$ %, $\psi = 70 \dots 80$ %, 1300 НВ.

Основна перевага поєднання високої питомої жорсткості ($E / \rho g$, де E – модуль нормальної пружності, ρ - густина, g – прискорення вільного падіння) та питомої міцності ($\sigma_B / \rho g$, де σ_B – границя міцності на розтяг). Це дозволяє зменшити масу конструкції при підвищенні міцності та жорсткості. Титанові

сплави здатні працювати в широкому діапазоні температур, в тому числі при температурах від 250 до 500°C, коли сплави Mg та Al знеміцнюються, а сталі та нікелеві сплави поступаються за питомою міцністю. Найбільшу питому міцність серед основних конструкційних металів має магній (табл. 2.4), серед сплавів (до температури 600°C) – титанові сплави (табл. 2.5).

Таблиця 2.4 – Міцність та питома міцність Al, Mg, Ti, Fe, Ni

Метал	ρ , кг / м ³	σ_b , МПа	Питома міцність ($\sigma_b/\rho g$), км
Al	2700	50	1,88
Mg	1740	180	10,56
Ti	4505	250...300	5,668...6,79
Fe	7800	200	2,6
Ni	8900	359	4,1

Таблиця 2.5 – Міцність та питома міцність жароміцних сплавів на основі Al, Mg, Ti, Fe (при 200°C)

Марка сплава	Метал основа	ρ , кг / м ³	σ_b , МПа	Питома міцність ($\sigma_b/\rho g$), км
AK4-1	Al	2800	310...320	11,29...11,68
MA11	Mg	1800	210	11,91
BT3-1	Ti	4500	900...1100	20,41...24,94
37X12H8ГМФБ	Fe	7850	770	10,01

Маркування титанових сплавів.

При маркуванні титанових сплавів використовують змішане буквено-цифрове позначення. На початку марки записують букви, які вказують на розробника сплаву: ВТ – «ВІАМ титан» ВІАМ – всеросійський інститут авіаційного машинобудування; ОТ, АТ – дослідницький титан, ОТ – сплави сумісної розробки ВІАМу та Верхнесалдинського металургійного виробничого об'єднання (ВСМПО); ПТ – «прометей титан», розробка ЦНИИ КМ «Прометей». Цифри після букв вказують на номер марки. Іноді при маркуванні сплаву наприкінці марки додатково позначають: У – покращений; М – модифікований; И – спеціального призначення; Л – ливарний сплав, кт - криогенного призначення, ч – підвищеної чистоти, с – спеціального призначення для зварних з'єднань.

Приклади маркування: технічно чистий титан (BT1-00, BT1-0); титанові сплави (BT5, BT5Л, BT6С, OT4, AT3, ПТ7-М). Легувальні елементи та домішки суттєво впливають на температуру поліморфного перетворення титану (табл. 2.5).

Таблиця 2.6 - Класифікація легувальних елементів та домішок за впливом на температуру поліморфного перетворення Ті наведена:

α -стабілізатори		β -стабілізатори				Нейтральні	
Елементи втілення	Елементи заміщення	Елементи заміщення		евтектоїдоутворювачі		Елемент втілення (евтектоїдоутворювач)	Елементи заміщення
		ізоморфні	квазіізоморфні	β -фаза фіксується гартуванням	β -фаза не фіксується гартуванням		
C, N, O	Al, Ga	V, Nb, W, Mo, Ta	Ru, Rh, Re, Os	Cr, Mn, Fe, Co, Ni	Si, Cu, Ag, Au	H	Zr, Sn, Hf, Ge, Th

Фази в титанових сплавах: α -фаза (твердий розчин заміщення легувальних елементів в ГЦП гратці на основі α -Ті); β -фаза (твердий розчин заміщення легувальних елементів в ОЦК гратці на основі β -Ті); інтерметаліди (в залежності від хімічного складу) Ti_3Al , $TiCr_2$ тощо.

Класифікація титанових сплавів за структурою:

Положення титанових сплавів в цій класифікації визначається за допомогою якісної характеристики – коефіцієнта β -стабілізації (K_β), (табл. 2.6). Коефіцієнт K_β розраховують із співвідношення:

$$K_\beta = C_1 / C_{1кр} + C_2 / C_{2кр} + C_3 / C_{3кр} + \dots + C_i / C_{ікр},$$

де $C_1, C_2, C_3 \dots C_i$ – вміст різних β -стабілізаторів,

$C_{1кр}, C_{2кр}, C_{3кр} \dots C_{ікр}$ – критична концентрація ($C''_{кр}$).

Класифікація по способу отримання виробів: деформівні, ливарні та отримані порошковою металургією.

Таблиця 2.7 - Класифікація титанових сплавів за структурою

Структура титанових сплавів	K_{β}
1. α -титанові сплави (структура сплава представлена α -фазою)	0
2. псевдо- α -сплави (структура представлена в основному α -фазою та невеликою кількістю β -фази (не більше 5%))	< 0,25
3. ($\alpha + \beta$)-сплави (структура представлена в основному α - та β -фазами)	0,3-0,9 1-1,4 (для перехідних сплавів зі структурою при гартуванні $\alpha'(\alpha'')+\beta$)
4. псевдо- β -сплави (структура у відпаленому стані представлена α -фазою та великою кількістю β -фази; в цих сплавах гартуванням або нормалізацією можна отримати однофазну β -структуру)	1,6-2,4
5. β -сплави (структура представлена термодинамічно стабільною β -фазою)	> 2,5

Титанові сплави піддають наступним видам термічної обробки: відпал (рекристалізаційний, подвійний, ізотермічний); гартування, старіння, хіміко-термічна обробка (азотування та оксидування), термомеханічна обробка.

Використання Ti-сплавів: широке використання в стоматології (коронки, протези), костні імплантати.

Магній. Сплави на основі Mg.

Магній – лужноземельний метал світло-сірого кольору, має ГЦП гратку. Температура плавлення 650°C. Густина $\rho = 1,74 \text{ г / см}^3$ (найлегший серед промислових металів). Добре сприймає ударні навантаження та добре оброблюється різанням. По розповсюдженості займає 3 місце (1 – алюміній, 2 – залізо). Теплопровідність нижча ніж у Al але вища ніж у сталі. Порівняно з Al та його сплавами менш пластичний. Недоліки магнію та його сплавів – низька корозійна стійкість (порівняно з Al та його сплавами), здатність до самозаймання (Mg – пірофорний метал).

Рівень міцності магнію вищий за міцність алюмінію ($\sigma_B \approx 180$ МПа Al - $\sigma_B \approx 30$ МПа).

Mg-сплави добре зварюються різними методами зварювання та добре оброблюються різанням.

Технічно чистий магній маркують: Mg90 (99,90%Mg), Mg95 (99,95%Mg), Mg96 (99,96%Mg).

Маркування магнієвих сплавів.

Деформівні сплави маркують буквами МА (М – магній, А – деформівний), а ливарні МЛ (М – магній, Л – ливарний). Наприклад: МА2, МА5, МЛ11, МЛ19. Числа в маркуванні – номер марки сплаву.

Найчастіше структура сплавів на основі магнію складається при кімнатній температурі з α -фази (твердий розчин атомів легувальних елементів в ГЦП гратці магнію), інтерметалідної фази ($MgZn$, $Mg_{17}Al_{12}$, β -фаза ($Mg_{41}Nd_5$), $Mg_{12}Ce$, $Mg_{23}Th_6$ тощо), можуть бути присутні Mn, Zr.

Класифікація магнієвих сплавів

1. Ливарні сплави (МЛ8, МЛ12, МЛ15, МЛ11, МЛ19)
2. Деформівні сплави системи Mg-Mn (МА1, МА8), Mg-Al-Zn-Mn (МА2, МА2-1, МА3, МА5), Mg-Zn-Zr (МА14, МА15, МА19, МА20).
3. Надлегкі сплави системи Mg-Li (МА21, МА18).
4. Зі спеціальними властивостями. Наприклад сплав системи Mg-Nd (МА17).

Термічна обробка Mg-сплави подібна до термообробки Al-сплавів.

Для підвищення технологічності сплави піддають гомогенізаційному відпалюванню. Деформівні Mg-сплави піддають рекристалізаційному відпалюванню. З метою зміцнення магнієві сплави піддають гартуванню та старінню.

Використання Mg-сплавів дуже обмежено, але останні наукові розробки показують перспективність використання для біорозчинних імплантатів при остеосинтезі.

3 НЕМЕТАЛЕВІ МАТЕРІАЛИ В МЕДИЦИНІ

Крім металевих, для виготовлення виробів медичного призначення значне місце займають різні неметалеві матеріали - пластмаси, кераміка, гума та ін. Їх виробництво і застосування розвивається в даний час випереджаючими темпами в порівнянні з металевими.

3.1 Поняття про неметалеві матеріали та перспективи їх застосування

Полімерами називають речовини, макромолекули яких складаються з численних елементарних ланок (мономерів) однакової структури. Молекулярна маса їх складає від 5000 до 1 000 000. При таких великих розмірах макромолекул властивості речовин визначаються не лише хімічним складом цих молекул, але і їх взаємним розташуванням і будовою.

Макромолекули полімеру є ланцюжками, що складаються з окремих ланок. Довжина ланцюга в декілька тисяч разів більше їх поперечного перерізу, тому макромолекулам полімеру властива гнучкість (яка обмежена розміром сегментів - жорстких ділянок, що складаються з декількох ланок). Гнучкість макромолекул є однією з відмітних особливостей полімерів.

Атоми, що входять в основний ланцюг, пов'язані міцним хімічним (ковалентним) зв'язком. Енергія хімічних зв'язків складає 330-360 кДж / моль, сили міжмолекулярної взаємодії, що мають зазвичай фізичну природу, значно менше (5 - 40 кДж / моль). Найбільш сильні міжмолекулярні взаємодії здійснюються за допомогою водневих зв'язків (до 50 кДж / моль). Зчеплення молекул матеріалу за рахунок сил тяжіння називається когезією. Макромолекули можуть бути побудовані з однакових по хімічній будові мономерів (полімери) або різнорідних ланок (сополімери).

Велике значення має стереорегулярність полімеру, коли усі ланки і заступники розташовані в просторі в певному порядку. Це надає матеріалу підвищені фізико-механічні властивості (в порівнянні з нерегулярними полімерами).

Полімери зустрічаються в природі - натуральний каучук, целюлоза, слюда, азбест, природний графіт. Проте провідною групою є синтетичні полімери.

Для зручності вивчення зв'язку складу, структури з властивостями полімерів їх можна класифікувати за різними ознаками (складом, формам макромолекул, фазовим станом, полярністю, відношенню до нагріву). За складом усі полімери підрозділяють на органічні, елементо- органічні, неорганічні.

Органічні полімери складають найбільш велику групу з'єднань. Якщо основний молекулярний ланцюг таких з'єднань утворений тільки вуглецевими атомами, то вони називаються карболанцюговими полімерами.

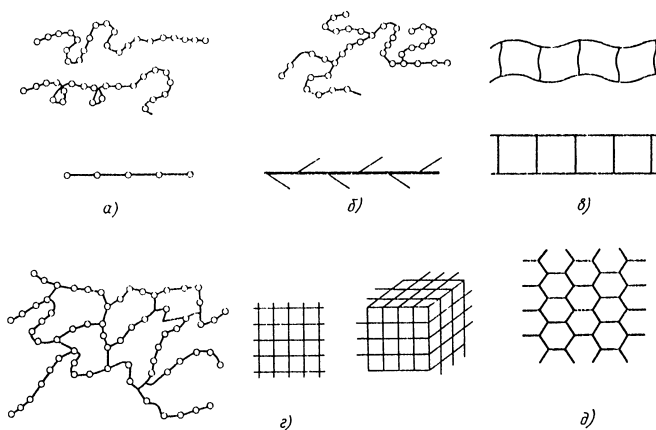
У гетероланцюгових полімерах атоми інших елементів, присутні в основному ланцюзі, окрім вуглецю, істотно змінюють властивості полімеру. Так, в макромолекулах атоми кисню сприяють підвищенню гнучкості ланцюга, атоми фосфору і хлору підвищують вогнестійкість, атоми сірки надають газонепроникність, атоми фтору, навіть у вигляді радикалів, повідомляють полімеру високу хімічну стійкість і т. д.

Органічними полімерами є смоли і каучуки. Елементоорганічні з'єднання містять у складі основного ланцюга неорганічні атоми (Si, Ti, Al), що поєднуються з органічними радикалами (CH₃, C₆H₅, CH₂). Ці радикали надають матеріалу міцність і еластичність, а неорганічні атоми надають підвищену теплостійкість.

У природі такі з'єднання не зустрічаються. Представниками їх є кремнійорганічні з'єднання.

До неорганічних полімерів відносяться силікатне скло, кераміка, слюда, азбест. У складі цих з'єднань вуглецевого скелета немає. Основу неорганічних матеріалів складають оксиди кремнію, алюмінію, магнію, кальцію та ін. У силікатах існують два типи зв'язків: атоми в ланцюзі сполучені ковалентними зв'язками (Si - O), а ланцюги між собою - іонними зв'язками. Неорганічні полімери відрізняються вищою щільністю, високою тривалою теплостійкістю. Проте скло і кераміка крихкі, погано переносять динамічні навантаження. До неорганічних полімерів відноситься також графіт, що є карболанцюговим полімером.

У технічних матеріалах використовують окремі види полімерів і поєднання різних груп полімерів; такі матеріали називають композиційними (наприклад, склопластики). Своєрідність властивостей полімерів обумовлена структурою їх макромолекул. За формою макромолекул полімери ділять на лінійні, розгалуджені, плоскі, стрічкові, просторові або сітчасті. Лінійні макромолекули полімеру є довгими зигзагоподібними або закрученими в спіраль ланцюжками (рис. 3.1, *a*).



a - лінійна; *b* - розгалуджена; *c* - стрічкова, *d* - просторова, сітчаста, *e* - паркетна

Рисунок 3.1 - Форми макромолекул полімерів

Гнучкі макромолекули з високою міцністю уздовж ланцюга і слабкими міжмолекулярними зв'язками забезпечують еластичність матеріалу, здатність його розм'якшуватися при нагріві, а при охолодженні знову тверднути (поліетилен, поліаміди та ін.).

Розгалуджені макромолекули (рис. 3.1, *b*), будучи також лінійними, відрізняються наявністю бічних відгалужень, що перешкоджає їх щільному пакуванню (поліізобутилен).

Макромолекула стрічкового полімеру (рис.3.1, *c*) складається з двох ланцюгів, сполучених хімічними зв'язками. Сходинкове

полімери мають жорсткіший основний ланцюг і мають підвищену теплостійкість, більшу жорсткість, вони нерозчинні в стандартних органічних розчинниках (кремнійорганічні полімери).

Просторові або сітчасті полімери утворюються при з'єднанні («зшиванню») макромолекул між собою в поперечному напрямі міцними хімічними зв'язками безпосередньо або через хімічні елементи або радикали. В результаті утворюється сітчаста структура з різною густиною сітки (рис. 3.1, з). Рідкосітчасті (сітчасті) полімери втрачають здатність розчинятися і плавитися, вони мають пружність (м'які гуми). Густосітчасті (просторові) полімери відрізняються твердістю, підвищеною теплостійкістю, нерозчинністю. Просторові полімери лежать в основі конструкційних неметалічних матеріалів. До сітчастих полімерів відносяться також пластинчаті (паркетні) полімери (рис. 3.1, д, графіт).

За фазовим станом полімери підрозділяють на аморфні та кристалічні.

Структури, що виникають в результаті різного укладання молекул, називають надмолекулярними. Впорядкованість в структуроутворенні визначається гнучкістю лінійних і розгалужених макромолекул, здатністю їх міняти форму, переміщатися по частинах; великий вплив чинять жорсткість ланцюга і сили міжмолекулярного тяжіння. Аморфні полімери однофазні і побудовані з ланцюгових молекул, зібраних в пачки. Пачка складається з багатьох макромолекул, розташованих послідовно одна за одною. Пачки здатні переміщатися відносно сусідніх елементів, оскільки вони є структурними елементами.

Деякі аморфні полімери можуть бути також побудовані із згорнутих в клубки ланцюгів, так званих глобул. Глобулярна структура полімерів дає невисокі механічні властивості (крихке руйнування по межах глобул). При знижених температурах глобула розгортається в лінійні утворення, сприяючи підвищенню механічних властивостей полімерів. Структури в цих полімерах флуктуаційні, термодинамічно нестабільні і характеризуються відносно невеликим часом життя.

Кристалічні полімери утворюються у тому випадку, якщо їх макромолекули досить гнучкі і мають регулярну структуру. Тоді

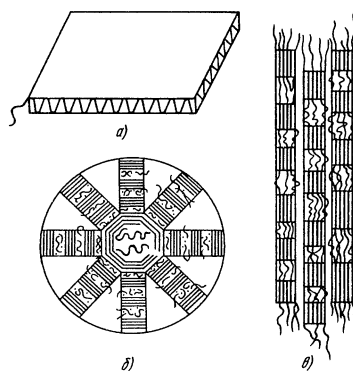
за відповідних умов можливим фазовий перехід усередині пачки і утворення просторових ґраток кристалів.

Гнучкі пачки складаються в стрічки шляхом багатократного повороту пачок на 180° . Потім стрічки, з'єднуючись одна з одною своїми плоскими сторонами, утворюють пластини (рис. 3.2, *а*). Ці пластини нашаровуються, внаслідок чого виходять правильні кристали.

У тому випадку, коли утворення з дрібніших структурних елементів правильних об'ємних кристалів ускладнена, виникають сфероліти (рис. 3.2, *б*). Сфероліти складаються з променів, утворених чергуванням кристалічних і аморфних ділянок. В процесі орієнтації гнучколанцюгових полімерів виходять фібрильні структури, що складаються з мікрофібрил (рис. 3.2, *в*). Між кристалітами знаходяться аморфні ділянки.

Кристалічні структури є дискретними, організованими, термодинамічно стабільними. При відсутності зовнішніх силових полів життєвий цикл прямує до нескінченності (поліетилен, поліпропілен, поліаміди та ін.).

Кристалізація відбувається в певному інтервалі температур. У звичайних умовах повної кристалізації не відбувається і структура виходить двофазною.



а - схема пластинчатого одиничного кристала; *б* - схема сфероліта; *в* - схема волокнин, що складаються з трьох мікрофібрил

Рисунок 3.2 - Надмолекулярні структури полімерів

Кристалічність надає полімеру велику жорсткість і твердість, а також теплостійкість. При тривалому зберіганні, експлуатації і переробці надмолекулярні структури можуть зазнавати зміни.

По полярності полімери підрозділяють на полярні і неполярні. Полярність визначається наявністю в їх складі диполів - роз'єднаних центрів розподілу позитивних і негативних зарядів. Першою умовою полярності є присутність в полімері полярних зв'язків (утрупувань - Cl, - F, -OH), другою, - несиметрія в їх структурі.

У неполярних полімерах дипольні моменти зв'язків атомів взаємно компенсуються.

Неполярні полімери (на основі вуглеводнів) є високоякісними високочастотними діелектриками, вони мають хорошу морозостійкість. Полярність надає полімерам жорсткість, теплостійкість, але морозостійкість у полярних матеріалів низька.

Усі полімери по відношенню до нагріву підрозділяють на термопластичні і термореактивні.

Термопластичні полімери при нагріві розм'якшуються, навіть плавляться, при охолодженні твердіють; цей процес обернений. Структура макромолекул таких полімерів лінійна.

Термореактивні полімери на першій стадії утворення мають лінійну структуру і при нагріві розм'якшуються, потім внаслідок протікання хімічних реакцій твердіють (утворюється просторова структура) і надалі залишаються твердими. Твердий стан полімеру називається термостабільним.

3.2 Залежність між будовою і властивостями полімерів

Особливості будови полімерів чинять великий вплив на їх фізико-механічні і хімічні властивості. Внаслідок високої молекулярної маси вони нездатні переходити в газоподібний стан, при нагріві утворювати низков'язкі рідини, а термостабільні навіть не розм'якшуються. З підвищенням молекулярної маси зменшується розчинність.

Полідисперсність, властива полімерам, призводить до значного розкиду показників при визначенні фізико-механічних

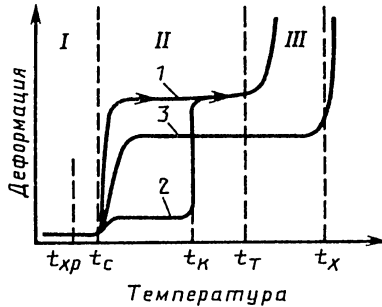
властивостей полімерних матеріалів. Механічні властивості полімерів (пружність, міцність) залежать від їх структури, фізичного стану, температури і т.п. Полімери можуть знаходитися в трьох фізичних станах: склоподібному, високоеластичному і в'язкотплинному.

Склоподібний стан - твердий, аморфний (атоми, що входять до складу молекулярного ланцюга, здійснюють коливальний рух біля положення рівноваги; руху ланок і переміщення макромолекул не відбувається).

Високоеластичний стан властивий тільки високополімерам, характеризується здатністю матеріалу до великих зворотних змін форми при невеликих навантаженнях (коливаються ланки і макромолекула набуває здатність згинатися).

В'язкотплинний стан нагадує рідкий стан, але відрізняється від нього дуже великою в'язкістю (рухлива уся макромолекула). Із зміною температури лінійний або розгалужений полімер може переходити з одного фізичного стану в інше.

Полімери з просторовою структурою знаходяться тільки в склоподібному стані. Рідкосітчаста структура дозволяє отримувати полімери в склоподібному і високоеластичному станах. Різні фізичні стани полімеру виявляються при зміні його деформації з температурою. Графічна залежність деформації, що розвивається за певний час при заданому напруженні, від температури називається термомеханічною кривою (рис. 3.3). На кривих є три ділянки, відповідні трьом фізичним станам. Середні температури перехідних областей називаються температурами переходу. Для лінійного полімеру, що не кристалізується (крива 1) область I - область пружних деформацій ($\epsilon = 2 - 5\%$), пов'язана із зміною відстані між частинками речовини. При температурі нижче t_{xp} полімер стає крихким. Руйнування відбувається в результаті розриву хімічних зв'язків в макромолекулі. У області II невелика напруга викликає переміщення окремих сегментів макромолекул і їх орієнтацію у напрямі діючої сили. Після зняття навантаження молекули в результаті дії міжмолекулярних сил набувають первинної рівноважної форми. Високоеластичний стан характеризується значними оборотними деформаціями (сотні відсотків). Біля точки t_t окрім пружної і високоеластичної деформації виникає і пластична.



t_c , t_k , t_T , t_x - температури склування, кристалізації, початку в'язкого плинну і початку хімічного розкладання відповідно; I-III - ділянки склоподібного, високоеластичного і в'язкоплинного станів

Рисунок 3.3 - Термомеханічні криві некристалічного лінійного (1), кристалічного (2) і рідкосітчастого (3) полімерів

Кристалічні полімери нижчі за температуру плавлення - кристалізації t_k - є твердими, але мають різну жорсткість (див. рис. 2.1, крива 2) внаслідок наявності аморфної частини, яка може знаходитися в різних станах. При t_k кристалічна частина плавиться і термомеханічна крива майже стрибкоподібно досягає ділянки кривої 1, відповідного високоеластичній деформації, як у некристалічного полімеру.

Рідкосітчасті полімери (типу гум) мають термомеханічну криву типу 3. Вузли сітки перешкоджають відносному переміщенню полімерних ланцюгів. У зв'язку з цим при підвищенні температури в'язкий плин не настає, розширюється високоеластична область і її верхньою межею стає температура хімічного розкладання полімеру (t_x).

Температурні переходи (t_c і t_T) є одними з основних характеристик полімерів. Залежність деформації від напруження для лінійних і сітчастих полімерів різна. Лінійні полімери в склоподібному стані мають деяку рухливість сегментів, тому полімери не так крихкі, як неорганічні речовини.

При дії великих напружень в склоподібних полімерах розвиваються значні деформації, які за своєю природою близькі до високоеластичних. Ці деформації були названі А. П. Александровим вимушено-еластичними, а саме явище - вимушеною еластичністю. Вимушено-еластичні деформації проявляються в інтервалі температур t_{xp} - t_c , а при нагріві вище t_c вони зворотні (рис. 3.4, а).

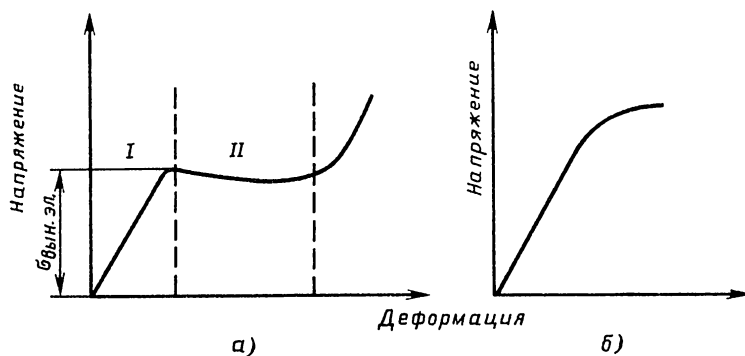


Рисунок 3.4 - Діаграми розтягування а - склоподібного полімеру; б - полімеру з щільною сітчастою структурою; I - область пружних деформацій; II - область високоеластичних деформацій

Максимум на кривій відповідає умові $d\sigma / d\varepsilon = 0$ і називається межею вимушеної еластичності. У полімерів з щільною сітчастою структурою під дією навантаження виникає пружна і високоеластична деформація, пластична деформація зазвичай відсутня (фенолоформальдегідна смола в стадії резит). В порівнянні з лінійними полімерами пружні деформації складають відносно велику частину, високоеластичних деформацій значно менше. Природа високоеластичної деформації, як і в лінійних полімерах, полягає в зворотній зміні конформації полімерної молекули, але максимальна деформація при розтягуванні зазвичай не перевищує 5-15%.

Для кристалічних полімерів залежність напруження від деформації виражається лінією з чіткими переходами (рис. 3.5).

На першій стадії (ділянка I) подовження пропорційно діючій силі. Потім несподівано на зразку виникає «шийка», після чого видовження зростає при постійному значенні сили до значної величини. На цій стадії шийка (ділянка II) видовжується за рахунок товщої частини зразка. Після того, як увесь зразок перетворився на шийку, процес переходить в третю стадію (ділянка III), що закінчується розривом.

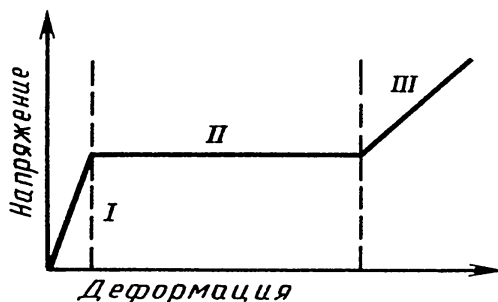


Рисунок 3.5 - Залежність напруження від деформації для кристалічного лінійного полімеру

По структурі і властивостям матеріал шийки відрізняється від структури і властивостей початкового зразка: елементи кристалічної структури орієнтовані в одному напрямі (відбувається рекристалізація). Залежність напруження від деформації при різних температурах і постійній швидкості розтягування для аморфного і кристалічного полімерів приведено на рис. 3.6. При $t < t_c$ криві напруження - деформація для кристалічного полімеру подібні до кривих для склоподібного полімеру.

Полімери як в кристалічному, так і в склоподібному стані можуть бути орієнтовані. Процес здійснюється при повільному розтягуванні полімерів, що знаходяться у високоеластичному або в'язкоплинному стані. Макромолекули і елементи надмолекулярних структур орієнтуються в силовому полі, набуваючи впорядковану структуру в порівнянні з неорієнтованими. Після того, як досягнута бажана міра

орієнтації, температура знижується нижче t_c і отримана структура фіксується.

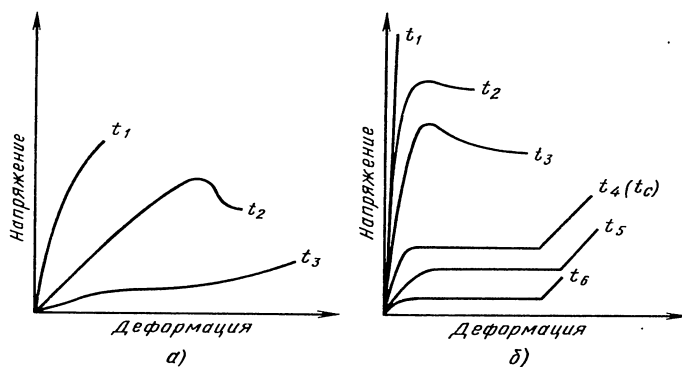


Рисунок 3.6 - Вплив температури на характер кривих напруження-деформація: *а* - аморфного термопласту ($t_1 < t_2 < t_3$); *б* - кристалічного полімеру ($t_1 < t_6$)

В процесі орієнтації зростає міжмолекулярна взаємодія, що призводить до підвищення t_c , зниження t_{xp} і особливо до підвищення міцності. Властивості матеріалу виходять анізотропними. Розрізняють лінійну орієнтацію, характерну для отримання волокон, плівок, труб, і багатовісну, проводиться одночасно в декількох напрямках (наприклад, в процесі отримання плівок). Міцність при розриві у напрямі орієнтації збільшується в 2-5 разів, в перпендикулярному напрямі міцність зменшується і складає 30-50% міцності початкового матеріалу. Модуль пружності у напрямі лінійної орієнтації збільшується приблизно в 2 рази. Висока міцність поєднується з достатньою пружністю, що характерно тільки для високополімерів.

Деякі властивості орієнтованих аморфних і кристалічних полімерів однакові, проте вони розрізняються фазовим станом, тому з часом у кристалічних полімерів покращується їх структура, а аморфні орієнтовані полімери найчастіше надалі дезорієнтуються (особливо при нагріві).

3.3 Закономірності зміни будови та властивостей полімерів при експлуатації

Механічні властивості полімерів залежать від часу дії і швидкості зміни навантажень. Це обумовлено особливостями будови макромолекул. Під дією прикладеного напруження відбувається як розпрямлення і розкручування ланцюгів (мінється їх конфігурація), так і переміщення макромолекул, пачок і інших надмолекулярних структур. Усе це вимагає певного часу і встановлення рівноваги (релаксація) досягається не відразу. Практичне значення мають випадки релаксації напружень при незмінному відносному видовженні і повзучість при постійному навантаженні в статичних умовах. Коли зразок миттєво доведений до якогось значення деформації, і вона підтримується постійною, то від перебудови структури спостерігається поступове падіння напружень в матеріалі, відбувається релаксація напружень.

Для лінійного полімеру в умовах дії зовнішнього зусилля відбувається переміщення макромолекул один відносно одного. Напруження поступово знижується і прагне до нуля. У сітчастих полімерах процес релаксації не може порушити міжмолекулярні хімічні зв'язки, тому напруження прагне не до нуля, а до якогось рівноважного значення. Величина релаксації залежить від щільності хімічно зшитих ланцюгів сітки

Під старінням полімерних матеріалів розуміється мимовільна незворотна зміна найважливіших технічних характеристик, що відбувається в результаті складних хімічних і фізичних процесів, що розвиваються в матеріалі при експлуатації і зберіганні. Причинами старіння є світло, теплота, кисень, озон і інші немеханічні чинники. Старіння прискорюється при багатократних деформаціях; менш істотно на старіння впливає волога. Розрізняють старіння теплове, світлове, озонне і атмосферне.

Випробування на старіння проводиться як в природних умовах, так і штучними прискореними методами. Атмосферне старіння проводиться в різних кліматичних умовах протягом декількох років. Теплове старіння відбувається при температурі на 50 °С нижче за температуру плавлення (розкладання)

полімеру. Тривалість випробування визначається часом, необхідним для зниження основних показників на 50% від початкових.

Суть старіння полягає в складній ланцюговій реакції, що протікає з утворенням вільних радикалів (рідше іонів), яка супроводжується деструкцією і структуризацією полімеру. Зазвичай старіння є результатом окислення полімеру атмосферним киснем. Якщо переважає деструкція, то полімер розм'якшується, виділяються леткі речовини (наприклад, натуральний каучук), при структуризації підвищуються твердість, крихкість, спостерігається втрата еластичності (каучук бутадієну, полістирол). При високих температурах (200 - 500 °C і вище) відбувається термічне розкладання органічних полімерів, причому піроліз полімерів, що супроводжується випаровуванням летких речовин, не є поверхневим явищем, а в усьому об'ємі зразка утворюються молекули, здатні випаровуватися.

Стабільні до термодеструкції полімери, що мають високу теплоту полімеризації (поліетилен, поліфеноли), полімери з полярними заміниками (фторополімери). Процеси старіння прискорюються під дією механічного напруження. Стійкі до озону кремнійорганічні з'єднання. У тропічній атмосфері стійкі поліетилен, політетрафторетилен, поліамідні волокна, нестійкі натуральний і синтетичні каучуки, віскоза, бавовняні волокна.

Для уповільнення процесів старіння в полімерні матеріали додаються стабілізатори (різні органічні речовини), антиоксиданти (аміни, феноли та ін.). Тривалість експлуатації стабілізованих матеріалів значно зростає. Термін настання крихкості поліетилену, стабілізованого сажею, складає понад 5 років. Труби з полівінілхлориду можуть працювати 10-25 років.

Радіаційна стійкість полімерів. Під дією іонізуючих випромінювань в полімерах відбуваються іонізація і збудження, які супроводжуються розривом хімічних зв'язків і утворенням вільних радикалів. Найбільш важливими є процеси зшивання або деструкції. При зшиванні збільшується молекулярна маса, підвищуються теплостійкість і механічні властивості. При деструкції навпаки, молекулярна маса знижується, підвищується розчинність, зменшується міцність. До полімерів, що структуруються, відносяться поліетилен, поліпропілен,

полістирол, фенолоформальдегідні і епоксидні смоли, полівінілхлорид, поліаміди, полікарбонат. Найбільш стійкі до радіації полімери, що мають бензолоне кільце у вигляді бічної групи (полістирол). Структура C_6H_6 - групи має велике число енергетичних рівнів, внаслідок чого поглинена енергія швидко розсіюється по усій молекулі, не викликаючи хімічної реакції.

Деструктуруються політетрафторетилен, нітроцелюлоза, поліметилметакрилат. Для підвищення радіаційної стійкості в полімери вводять антиради (ароматичні аміни, феноли, що дають ефект розсіяння енергії). Радіаційна стійкість полімерів виражається дозою поглиненого випромінювання.

Вакуумстійкість полімерів. Вакуум діє на полімерні матеріали по-різному. Погіршення їх властивостей пов'язане з виділенням з матеріалу різних добавок (пластифікаторів, стабілізаторів) і протіканням процесів деструкції. Наприклад політетрафторетилен у вакуумі в основному деполімеризується. Для гум на основі вуглеводневих каучуків прискорюються накопичення залишкової деформації і релаксації напружень, що зменшує їх працездатність. Для орієнтованих полімерів (поліаміди, поліетилен, поліпропілен) довговічність у вакуумі і на повітрі однакові.

Оцінка вакуумстійкості дається по газопроникності, по газовиділенню і часу збереження конструкційної вакуумщільності.

Газопроникність - технічна характеристика, що визначає потік газу або пари через ущільнювач (мембрани, діафрагми, герметичні прокладки). На газопроникність впливають склад, структура полімеру, а також природа газу і температура. Газопроникність менше у полярних лінійних полімерів, а за наявності гнучких макромолекул (каучуки) вона зростає. При введенні пластифікаторів газопроникність росте, а мінеральні наповнювачі її знижують. На газопроникність впливає вид газу: для азоту вона менша, ніж для кисню і особливо водню.

Абляція. Абляція полімерних матеріалів - це руйнування матеріалу, що супроводжується втратою його маси при дії гарячого газового потоку. В процесі абляції відбувається сумарна дія механічних сил, теплоти і агресивних середовищ потоку.

Разом з хімічними перетвореннями при деструкції полімерів важливу роль грають процеси тепло- і масообміну.

Абляційна стійкість визначається стійкістю матеріалу до механічної, термічної і термоокисної деструкції. На абляційну стійкість впливає також структура полімеру. Матеріали на основі полімерів лінійної будови мають низьку стійкість (відбувається деполімеризація і деструкція). Температура абляції не перевищує 900°C. Матеріали на основі термостійких полімерів сходинкової або сітчастої будови (фенолоформальдегідні, кремнійорганічні та ін.) мають більш високу стійкість до абляції. У них протікають процеси структуризації і зневуглицювання (карбонізації). Температура абляції може досягати 3000°C. Для збільшення абляційної стійкості вводять армуючі наповнювачі. Так скляні волокна оплаваються, при цьому витрачається багато теплоти. Теплопровідність пластиків в сотні разів менша, ніж теплопровідність металів, тому при короткочасній дії високої температури внутрішні шари матеріалу нагріваються до 200-350 °C і зберігають механічну міцність.

Адгезія. Адгезією називається злипання різнорідних тіл приведених в контакт. Адгезія обумовлена міжмолекулярною взаємодією. На здатності полімерів до адгезії засновано їх використання як плівкотвірних матеріалів (клеї, герметики, покриття), а також при отриманні наповнених і армованих полімерних матеріалів. Для створення адгезійного з'єднання один з матеріалів має бути пластичним, текучим (адгезив), а інший може бути твердим (субстрат).

Іноді при з'єднанні однакових матеріалів виникає самозлипанням (аутогезія). Кількісно адгезія оцінюється питомою силою руйнування з'єднання, яка називається адгезійною міцністю.

Для пояснення фізико-хімічної суті адгезійних явищ запропоновані наступні теорії: адсорбційна, електрична і дифузійна. Адсорбційна теорія розглядає адгезію як чисто поверхневий процес, аналогічний адсорбції; плівка утримується на поверхні матеріалу в результаті дії міжмолекулярних сил.

У основі електричної теорії (роботи Б. В. Дерягина і Н. А. Кротової) лежать електричні сили. Адгезія - результат дії електростатичних і Ван-дер-Ваальсових сил. Електростатичні

сили визначаються подвійним електричним шаром, що завжди виникає при контакті різнорідних тіл.

Дифузійна теорія, що розвивається С. С. Воюцким, припускає, що при утворенні зв'язку між неполярними полімерами електричний механізм адгезії неможливий і адгезія обумовлюється переплетенням макромолекул поверхневих шарів в результаті їх взаємодифузії. Для отримання високої адгезійної міцності необхідно, щоб адгезив був полярним з гнучкими макромолекулами. На міцність з'єднання впливають температура, тиск, час. Велике значення має змочування поверхні субстрату адгезивом.

3.4 Склад, класифікація та властивості пластмас

Обов'язковим компонентом пластмаси є зв'язуюча речовина. В якості зв'язуючої речовини для більшості пластмас використовують синтетичні смоли, рідше застосовують ефіри, целюлозу. Багато пластмас, головним чином термопластичних, складаються з однієї зв'язуючої речовини, наприклад поліетилен, органічне скло та ін.

Іншим важливим компонентом пластмас є наповнювач (порошкоподібні, волокнисті і інші речовини, як органічні, так і неорганічного походження). Після просочення наповнювача зв'язуючою отримують напівфабрикат, який спресовується в монолітну масу. Наповнювачі підвищують механічні властивості, знижують усадку при пресуванні і надають матеріалу ті або інші специфічні властивості. Для підвищення еластичності і полегшення обробки додають пластифікатори (олеїнову кислоту, стеарин, дибутилфталат та ін.). Нарешті початкова композиція може містити отверджувачі (аміни) або каталізатори (перекисні сполуки) процесу затвердіння термореактивних зв'язуючих, інгібітори, що оберігають напівфабрикати від їх мимовільного затвердіння, а також барвники.

Властивості пластмас залежать від складу окремих компонентів, їх поєднання і кількісного співвідношення, що дозволяє змінювати характеристики пластиків в досить широких межах.

За характером зв'язуючої речовини пластмаси підрозділяють на термопластичні (термопласти), отримувані на основі термопластичних полімерів, і термореактивні (реактопласти), отримувані на основі термореактивних смол. Термопласти зручні для переробки у виробі, дають незначну усадку при формуванні (1-3%). Матеріал відрізняється великою пружністю, малою крихкістю і здатністю до орієнтації. Зазвичай термопласти виготовляють без наповнювача. В останні роки стали застосовувати термопласти з наповнювачами у вигляді мінеральних і синтетичних волокон (органопласти).

Термореактивні полімери після затвердіння і переходу зв'язуючого в термостабільний стан крихкі, часто дають велику усадку (до 10-15%) при їх переробці, тому в їх склад вводять посилюючі наповнювачі.

По виду наповнювача пластмаси ділять на порошкові (карболіти) з наповнювачами у вигляді деревного борошна, графіту, тальку та ін.; волокнисті з наповнювачами у вигляді очосів бавовни і льону (волокнити), скляного волокна (скловолокнити), азбесту (асбоволокнити); шаруваті, такі, що містять листові наповнювачі (листи паперу в гетинаксі, бавовняні, скляні, асбестові тканини в текстоліті, склотекстоліті і азботекстоліті деревного шпона в деревошаруватих пластиках); газонаповнені (наповнювач - повітря або нейтральні гази).

По застосуванню пластмаси можна підрозділити на силові (конструкційні, фрикційні і антифрикційні, електроізоляційні) і несилові (оптично прозорі, хімічностійкі, електроізоляційні, теплоізоляційні, декоративні, ущільнювальні, допоміжні). Проте це ділення умовне оскільки одна і та ж пластмаса може мати різні властивості. Особливостями пластмас є мала щільність (1 - 2 тонни / м³); низька теплопровідність [0,1-0,3 Вт / (м×К)], значне теплове розширення, в 10-30 разів більше, ніж у сталі [(15-100) 10⁻⁶ °C⁻¹]; хороші електроізоляційні властивості; високу хімічну стійкість; фрикційні і антифрикційні властивості. Міцність силових пластиків порівнянна з міцністю сталі і вище. Пластмаси мають хороші технологічні властивості. Недоліками пластмас є невисока теплостійкість, низькі модуль пружності і ударна

в'язкість в порівнянні з металами і сплавами, а для деяких пластмас схильність до старіння.

Термопластичні пластмаси. У основі термопластичних пластмас лежать полімери лінійної або розгалуженої структури, іноді до складу полімерів вводять пластифікатори. Термопласти мають обмежену робочу температуру, понад 60-70 °С починається різке зниження фізико-механічних властивостей. Більше теплостійкі структури можуть працювати до 150-250 °С, а термостійкі з жорсткими ланцюгами і циклічні структури стійкі до 400-600 °С.

При тривалому статичному навантаженні з'являється вимушено-еластична деформація і міцність знижується. Зі збільшенням швидкості деформації не встигає розвиватися високоеластична деформація і з'являється жорсткість, іноді навіть крихке руйнування. Міцнішими і жорсткішими є кристалічні полімери. Границя міцності термопластів складає 10-100 МПа. Модуль пружності (1,8-3,5) 10³ МПа. Вони добре чинять опір втомі, їх довговічність вища, ніж у металів. Границя витривалості складає 0,2-0,3 границі міцності. При частотах навантаження понад 20 Гц відбуваються розігрівання матеріалу і зменшення міцності.

Термопласти ділять на неполярні і полярні. До неполярних відносяться поліетилен, поліпропілен, полістирол і фторопласт-4. Поліетилен(-CH₂-CH₂-)_n продукт полімеризації безбарвного газу етилену, що відноситься до тих полімерів, що кристалізуються. По щільності поліетилен підрозділяють на поліетилен низької щільності, який отримується в процесі полімеризації при високому тиску (ПЕВТ), що містить 55-65% кристалічної фази, і поліетилен високої щільності, що отримується при низькому тиску (ПЕНТ), що має кристалічність до 74 - 95%. Чим вище щільність і кристалічність поліетилену, тим вище міцність і теплостійкість матеріалу. Тривало поліетилен можна застосовувати при температурі до 60-100 °С. Морозостійкість досягає - 70 °С і нижче. Поліетилен хімічно стійкий і при нормальній температурі нерозчинний ні в одному з відомих розчинників.

Поліпропілен (-CH₂-CHCH₃-)_n є похідною етилену. Застосовуючи металоорганічні каталізатори, отримують

поліпропілен, що містить значну кількість стереорегулярної структури. Це жорсткий нетоксичний матеріал з високими фізико-механічними властивостями. В порівнянні з поліетиленом цей пластик більше теплостійкий: зберігає форму до температури 150 °С. Поліпропіленові плівки міцні і більше газонепроникні, чим поліетиленові, а волокна еластичні, міцні і хімічно стійкі. Нестабілізований поліпропілен схильний до швидкого старіння. Недоліком пропілену являється його невисока морозостійкість (від - 10 до - 20 °С). Поліпропілен застосовують для медичних конструкційних деталей приладів, холодильних апаратів корпусів насосів, різних ємностей та ін. Плівки використовують в тих же цілях, що і поліетиленові.

Полістирол $(-\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5-)_n$ твердий, жорсткий прозорий, аморфний полімер. Зручний для механічної обробки добре забарвлюється, розчинний у бензолі. Полістирол найбільш стійкий до дії іонізуючого випромінювання по порівнянню з іншими термопластами (присутність в макромолекулах фенільного радикала C_6H_5). Недоліками полістиролу є його невисока теплостійкість, схильність до старіння, утворення тріщин. Удароміцний полістирол є блоксополімер стирола з каучуком (УПС). Такий матеріал має в 3-5 разів більше високу ударну в'язкість і в 10 разів більш високе відносне видовження в порівнянні із звичайним полістиролом. Високоміцні АВС-пластики (акрилонітрилбутадієнстирольні) відрізняються підвищеною хімічною стійкістю. Проте такі сополімери мають нижчі діелектричні властивості в порівнянні з чистим полістиролом. З полістиролу виготовляють деталі для медичних електронних приладів, посудини для води і хімікатів.

Фторопласт (фторлон- 4) політетрафторетилен $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ є аморфно-кристалічним полімером. До температури 250 °С швидкість кристалізації мала і не впливає на його механічні властивості, тому тривало експлуатувати фторопласт- 4 можна до температури 250 °С. Руйнування матеріалу відбувається при температурі вище 415 °С. Аморфна фаза знаходиться у високоеластичному стані, що надає фторопласту- 4 відносну м'якість. При дуже низьких температурах (до - 269 °С) пластик не окрихчується. Фторопласт- 4 стійкий до дії розчинників, кислот, лугів, окисників. Практично він руйнується тільки під дією

розплавлених лужних металів і елементарного фтору, крім того, пластик не змочується водою. Політетрафторетилен малостійкий до опромінення. Це найбільш високоякісний діелектрик. Фторопласт- 4 має дуже низький коефіцієнт тертя ($f = 0,04$), який не залежить від температури (до $327\text{ }^{\circ}\text{C}$ коли починає плавитися кристалічна фаза).

Фторопласт- 4 застосовують для виготовлення труб, вентилів кранів, насосів, мембран, ущільнювачів, манжет сифонів, електрорадіотехнічних деталей, антифрикційних покриттів на металах (підшипники, втулки), що відрізняється формою і розміром частинок, меншою молекулярною масою. Це полегшує переробку матеріалу у виробі.

Полярні термопластичні пластмаси. Фторопласт- 3 (фторлон-3) - полімер трифторхлоретилену має формулу $(-\text{CF}_2-\text{CFCl}-)_n$. Введення атома хлору порушує симетрію ланок макромолекул, матеріал стає полярним, діелектричні властивості знижуються, але з'являється пластичність і полегшується переробка матеріалу у виробі.

Фторопласт- 3, повільно охолоджений після формування, має кристалічність близько 80-85%, а загартований - 30-40%. Інтервал робочих температур від -105 до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. При температурі $315\text{ }^{\circ}\text{C}$ починається термічне руйнування. Хладотекучість у полімеру проявляється слабкіше, ніж у фторопласта- 4. За хімічною стійкістю він поступається політетрафторетилену, але все таки володіє високою стійкістю до дії кислот, окисників, розчинів лугів і органічних розчинників.

Модифікований політрифторхлоретилен - фторопласт-3М має більшу теплостійкість (робоча температура $150 - 170\text{ }^{\circ}\text{C}$), він еластичніший і легше формується, ніж фторопласт- 3.

Органічне скло - це прозорий аморфний термопласт на основі складних ефірів акрилової і метакрилової кислот. Найчастіше застосовується поліметилметакрилат, іноді пластифікований дибутилфталатом. Матеріал більш ніж в 2 рази легше мінерального скла (1180 кг / м^3), відрізняється високою атмосферостійкістю, оптично прозорий (світлопрозорість 92%) пропускає 75% ультрафіолетового випромінювання (сілікатні - 0,5%). При температурі $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ органічне скло починає розм'якшуватися; при температурі $105-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ з'являється

пластичність, що дозволяє формувати з нього різні деталі. Критерієм, що визначає придатність органічного скла для експлуатації, являється не лише їх міцність, але і поява на поверхні і усередині матеріалу дрібних тріщин, так званого срібла. Цей дефект знижує прозорість і міцність скла. Причиною появи «срібла» є внутрішні напруження, що виникають у зв'язку з низькою теплопровідністю і високим коефіцієнтом розширення.

Органічне скло стійке до дії розбавлених кислот і лугів, вуглеводневих палив і мастильних матеріалів. Старіння органічного скла в природних умовах протікає повільно. Недоліком органічного скла є невисока поверхнева твердість. Збільшення термостійкості і ударної в'язкості органічного скла досягається орієнтуванням; при цьому збільшується у декілька разів ударна в'язкість і стійкість до «сріблення»; сополімеризацією або прищепленою полімеризацією поліметилметакрилата з іншими полімерами отримують частково зшити структуру (термостабільне скло).

З органічного скла виготовляють світлотехнічні деталі, оптичні лінзи та ін. На основі поліметилметакрилата отримують самоотверджувальні пластмаси: АСТ, стіракрил, АКР.

Полівінілхлорид є аморфним полімером з хімічною формулою $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$. Пластмаси мають хороші електроізоляційні характеристики, стійкі до хімікатів, не підтримують горіння, атмосферостійкі. Непластифікований твердий полівінілхлорид називається вініпластом.

Вініласти мають високу міцність і пружність. З вініпласта виготовляють труби, деталі вентиляційних установок, теплообмінників, захисні покриття для металевих ємностей. Недоліками цього матеріалу є низька тривала міцність і низька робоча температура (не вище 60-70 °С) під навантаженням, великий коефіцієнт лінійного розширення, крихкість при низьких температурах.

Поліуретани містять уретанову групу $(-\text{NH}-\text{COO}-)$. Кисень в молекулярному ланцюзі надає полімерам гнучкість, еластичність; має високу атмосферостійкість і морозостійкість (от —60 до —70 °С).

Поліетилентерефталат - складний полієфір, ще відомий під назвою лавсан, за кордоном - майлар, терилен.

Поліетилентерефталат є кристалічним полімером; при швидкому охолодженні розплав можна отримувати аморфний полімер, який при нагріві понад 80 °С починає кристалізуватися. Присутність кисню в основному ланцюзі надає гарну морозостійкість (- 70 °С). Бензолове кільце підвищує теплостійкість.

Полікарбонат - складний полієфір вугільної кислоти; випускається під назвою дифлон. Це кристалічний полімер, якому при плавленні і подальшому охолодженні можна надати аморфну структуру. Такий матеріал стає склоподібним і прозорим. Властивості полікарбонатів своєрідні - їм поритаманні гнучкість і одночасно міцність і жорсткість. По міцності при розриві матеріал близький до вініпласту і відрізняється високою ударною в'язкістю, він нехладотекучий. При тривалому нагріві, аж до температури розм'якшення, зразки зберігають свої розміри і залишаються еластичними при низьких температурах.

Полікарбонат хімічно стійкий до розчинів солей розбавлених кислот і лугів, олій; руйнується концентрованими лугами; витримує світлотепловакуумне старіння і теплові удари, тропікостійкий. Полікарбонат має обмежену стійкість до дії іонізуючого випромінювання.

Пентапласт є хлорованим простим полієфіром, відноситься до полімерів, що повільно кристалізуються. Пентапласт більше стійкий до нагріву в порівнянні з полівінілхлоридом. Міцність пентапласта близька до міцності вініпласта, але він витримує температуру 180 °С і добре формується, нехладотекучий, стійкий до стирання. Пентапласт, являючись речовиною полярною, має задовільні електроізоляційні властивості. Крім того, він водостійкий. За хімічною стійкістю займає проміжне положення між фторопластом і вініпластом.

З пентапласта виготовляють труби, клапани, деталі насосів і точних приладів, ємності медичного призначення.

Поліформальдегід - простий полієфір - лінійний полімер, що має в ланцюзі кисень $(-CH_2-O-)_n$. Підвищена кристалічність (75%) і надзвичайно щільна упаковка кристалів дають поєднання таких властивостей, як жорсткість і висока ударна в'язкість та пружність.

Температурний інтервал застосування полімеру від - 40 до 130°C; він водостійкий, стійкий до мінеральних олій і бензину.

Термостійкі пластики. У цих полімерах феноленові ланки чергуються з гнучкими ланками (амідними, сульфідними та ін.). Температура експлуатації їх до 400 °С. Окрім полімерів з гнучкими ланками створюється новий клас полімерів з жорсткими ланцюгами, в які вводяться стійкі гетероцикли. Циклічні структури стійкі до 600 °С і вище. Практичний інтерес представляють ароматичні поліаміди, поліфеніленоксид, полісульфон і гетероциклічні полімери.

Ароматичний поліамід - фенолон - містить фенольні радикали, з'єднанні групами, - NH-CO-. Це лінійний гетероланцюговий полімер, здатний кристалізуватися, який може тривало працювати при температурі 250-260 °С (Тпл = 430°C), морозостійкий (навіть при температурі рідкого азоту) має підвищену стійкість до радіації і хімічну стійкість. В порівнянні з капроном фенолон має більш високий опір втомі і зносостійкість.

Арилокс-поліфеніленоксид - простий ароматичний полієфір, аморфний, важко кристалізується, по термічній стабільності поступається фенолону. Тривало його можна застосовувати при температурі до 130-150 °С; має хімічну стійкість, низьке водопоглинання, має хороші фізико-механічні характеристики.

Полісульфон - простий ароматичний полієфір в макромолекулах якого між феноленовими групами є ланки - SO₂ - (підвищують стійкість до нагріву), групи -O-, -C(CH₃)₂ - (зменшують жорсткість). Це аморфний, полімер котрий важко кристалізується. Матеріал термічно стабільний хімічно стійкий, за міцністю близький до поліфеніленоксиду.

Полісульфон застосовують у виді покриттів для експлуатації при температурах від - 100 до 175 °С (у інертній атмосфері до 400 °С). З нього виготовляють деталі електротехнічних виробів та інше.

Поліаміди - ароматичні гетероциклічні полімери. Ланцюг макромолекул містить імідні цикли і ароматичні ядра, сполучені гнучкими зв'язками -O-, -CO-. В залежності від структури поліаміди можуть бути термопластичними і термореактивними. Найбільше практичне застосування отримали лінійні поліаміди. Поліаміди відрізняються високими механічними і

електроізоляційними властивостями, широким діапазоном робочих температур (від -200 до 300 °С), стійкістю до радіації. На основі поліімідів отримують плівки, по міцності, що не поступаються лавсановим. Полііміди стійкі до дії розчинників, олій, слабких кислот і лугів; руйнуються при тривалій дії киплячої води і водяної пари; можуть тривало працювати в глибокому вакуумі при високих температурах.

Полібензімідазоли мають високу термостійкість (температура розкладання на повітрі 300-600 °С); хорошими показниками міцності; високими діелектричними властивостями. Волокна вогнетривкі і термостійкі. Композиції на основі полібензімідазолу можуть використовуватися як абляційні термозахисні матеріалів. Антифрикційні матеріали -АСП-пластики мають гарну термостійкість.

Полібензімідазоли застосовують у вигляді плівок, волокон, тканин для спеціальних костюмів; з АСП-пластиків виготовляють підшипники, шестерні. Полібензімідазоли можуть використовуватися як єднальні для армованих пластиків.

Термопласти з наповнювачами. Як полімерні матриці (зв'язуючі) застосовують різні термопласти. У якості армуючих наповнювачів можна використати скляне волокно, азбест, органічні волокна і тканини. Волокнисті наповнювачі утворюють в полімері каркас, і цим зміцнюють матеріал. У промисловому масштабі застосовують поліаміди і полікарбонат, наповнені подрібненим скловолокном. По порівнянню з ненаповненими полімерами скловолонкнити володіють підвищеними міцністю, теплостійкістю, опором втомі і зносостійкістю, невеликою повзучістю. Інтервал робочих температур від -60 до 180 °С.

Термопласти з наповнювачами у вигляді синтетичних волокон (пропиленове волокно, капрон, лавсан, вііол) являються перспективними.

Термореактивні пластмаси. Як зв'язуючі речовин застосовують термореактивні смоли, в які іноді вводяться пластифікатори, прискорювачі або уповільнювачі, розчинники. Основними вимогами до зв'язуючої речовин є висока склеювальна здатність (адгезія), висока теплостійкість, хімічна стійкість і технологічність переробки, невелика усадка і

відсутність токсичності. Смола склеює як окремі шари наповнювача так і елементарні волокна і сприймає навантаження одночасно з ними, тому зв'язуюча речовина після затвердіння повинна мати достатню міцність на відрив при розшаровуванні матеріалу. Для забезпечення високої адгезії зв'язуюче має бути полярним. Необхідно, щоб температурні коефіцієнти лінійного розширення зв'язуючого і наповнювача були близькі за величиною. У виробництві пластмас широко використовують фенолоформальдегідні, кремнійорганічні, епоксидні смоли і їх різні модифікації. Більш високою адгезією до наповнювача мають епоксидні зв'язуючі, які дозволяють отримувати армовані пластики з високою механічною міцністю.

Важливою властивістю неграничних поліефірів і епоксидних смол являється їх здатність до затвердіння не лише при підвищеній, але і при нормальній температурі без виділення побічних продуктів з мінімальною усадкою. З пластмас на їх основі можна отримувати великогабаритні вироби. Залежно від форми частинок наповнювача термореактивні пластмаси можна підрозділити на наступні групи: порошкові, волокнисті і шаруваті.

Пластмаси з порошковими наповнювачами. Мінеральні наповнювачі надають пластмасі водостійкість, хімічну стійкість, підвищені електроізоляційні властивості, стійкість до тропічного клімату. Композиції на основі епоксидних смол широко застосовують в медичному машинобудуванні для виготовлення різного інструментального оснащення, корпусів різних агрегатів.

Пластмаси з волокнистими наповнювачами. До цієї групи пластмас відносяться волокнити, асбоволокнити, стекловолокнити.

Волокнити є композиції з волокнистого наповнювача у вигляді очосів бавовни, просоченого фенолоформальдегідним зв'язуючим. В порівнянні з прес-порошками вони мають дещо підвищену ударну в'язкість. Застосовують для деталей загального призначення, працюючих на згин і кручення (рукава, фланці, втулки, шків, крутні і т. п.).

Асбоволокнити містять наповнювач азбест. Зв'язуючим служить в основному фенолоформальдегідная смола. Перевагою

асбоволокнитів є підвищена теплостійкість (понад 200 °С) стійкість до кислих середовищ і високі фрикційні властивості.

Скловолокнити - це композиція, що складається з синтетичної смоли, що є зв'язуючою, і скловолокнистого наповнювача. Міцність скловолокна різко зростає зі зменшенням його діаметру (внаслідок впливу неоднорідностей і тріщин, що виникають в товстих перерізах). Для практичних цілей використовують волокно діаметром 5-20 мкм. Властивості скловолокна залежать також від вмісту в його складі лугу; кращі показники у безлугового скла алюмо-боросилікатного складу.

Неорієнтовані скловолокнити містять в якості наповнювача коротке волокно. Це дозволяє пресувати деталі складної форми, з металевою арматурою. Матеріал виходить з ізотропними характеристиками міцності, набагато більш високими, чим у прес-порошків і навіть волокнитів.

Представниками такого матеріалу є скловолокнити АГ-4В а також ДСВ (скловолокнити, що дозуються), які застосовують для виготовлення силових електротехнічних деталей, золотників, ущільнення насосів і т. п..

Орієнтовані скловолокнити мають наповнювача у виді довгих волокон, розташованих орієнтовано окремими пасмами, що ретельно склеюються зв'язуючим. Це забезпечує більш високу міцність склопластика.

Скловолокнити можуть працювати при температурах від -60 до 200 °С, а також в тропічних умовах, витримувати великі інерційні перевантаження. При старінні впродовж двох років коефіцієнт старіння $K_s = 0,5-0,7$. Іонізуючі випромінювання мало впливають на їх механічні і електричні властивості. З них виготовляють деталі високої точності, з арматурою і різцю.

Шаруваті пластмаси. Шаруваті пластмаси являються силовими конструкційними матеріалами. Листові наповнювачі, укладені шарами, надають пластику анізотропії. Матеріали випускають у вигляді листів, плит, труб, заготовок з яких механічною обробкою отримують різні деталі.

Гетинакс отримують на основі модифікованих фенольних, аніліноформальдегідних и карбамідних смол та різних сортів паперу.

Текстоліт (зв'язуюче - термореактивні смоли, наповнювач - бавовняні тканини) серед шаруватих пластиків має найбільшу здатність поглинати вібраційні навантаження, добре чинити опір розколюванню. Залежно від призначення текстоліти ділять на конструкційні (ПТК, ПТ, ПТМ), електротехнічні, графітовані, гнучкі для прокладок.

Деревошаруваті пластики (ДШП) складаються з тонких листів деревного шпону, просочених феноло- і крезольно-формальдегідними смолами та спресовані у вигляді листів і плит. Деревошаруваті пластики мають високі фізико-механічні властивості, низький коефіцієнт тертя і з успіхом замінюють текстоліт, а також кольорові метали і сплави. Шестерні з ДШП довговічні, при роботі їх в парі з металевими помітно знижується шум. Підшипники з ДШП не утворюють задирів на поверхні металевого валу, що треться. Недоліком ДШП являється чутливість до вологи. З ДШП виготовляють шківни, втулки, корпуси насосів, підшипники для медичних приладів.

Азботекстоліт містить 38-43% зв'язуючого, решта азбестова тканина. Азботекстоліт є конструкційним фрикційним і термоізоляційним матеріалом. Найбільш високу теплостійкість має матеріал на кремнійорганічному зв'язуючому (300 °С), а механічна міцність вище ніж у фенольних азбопластиків.

У склотекстолітах застосовують в якості наповнювача скляні тканини. На основі нетканих орієнтованих матеріалів (нитки в яких не перегинаються) отримують склотекстоліти (типу ВПР-10), що мають ті ж показники, що і у склотекстоліту на основі склотканини, а собівартість їх нижче на 20%.

Склотекстоліт на фенолоформальдегідному зв'язуючому (типу КАСТ) недостатньо вібростійкий, зате в порівнянні із звичайним текстолітом він більше теплостійкий і має більш високі електроізоляційні властивості. Склотекстоліти на основі кремнійорганічних смол (СТК, СК-9Ф, СК-9А) мають відносно невисоку механічну міцність, але відрізняються високою теплостійкістю і морозостійкістю, мають стійкість до окисників і інших хімічно активних реагентів, не викликають корозію металів.

Матеріал СВМ є скловолокнистий анізотропний матеріал, в якому скляні нитки відразу після виходу з фільтр склеюються між собою у вигляді скляного шпону і потім укладаються як у фанері. Зв'язуючі можуть бути різними. Найвнність пор викликає різке зниження міцності матеріалу. Дефектність значно впливає на міцність при міжшаровому зрушенні і подовжньому стискуванні. Механічні властивості склопластиків залежать від кута між напрямом дії розтягуючої сили і напрямом армуючих волокон.

Застосовуються в авіаційній і ракетній техніці. Тривала міцність склопластиків залежить від їх складу і зовнішніх умов. Кращі властивості мають матеріали на основі епоксидних і фенолоформальдегідних смол. Працездатність склопластиків вище, ніж працездатність металів. Деякі склотекстоліти мають витривалість при вигині до- $1,5 \times 10^7$ циклів.

Склопластики мають високу демпфуючу здатність, добре працюють при вібраційних навантаженнях. Недоліком склопластиків є невисокий модуль пружності: $E = 20000-58000$ МПа. Проте по питомій жорсткості (E / ρ) вони не поступаються сталям, алюмінієвим сплавам і титану, а по питомій міцності (σ / ρ) при розтягуванні перевершують метали.

Таким чином, склопластики є конструкційними матеріалами, що використовуються для силових виробів в різних галузях медичної техніки: корпуси машин, кожухи, захисні огороження, вентиляційні труби, контейнери та ін.

Газонаповнені пластмаси. Газонаповнені пластмаси є гетерогенні дисперсні системи, що складаються з твердої і газоподібної фаз. Структура таких пластмас утворена твердим, рідше еластичним полімером - зв'язуючим, яке будує стінки елементарних осередків або пор з розподіленою в них газовою фазою - наповнювачем. Така структура пластмас обумовлює деяку спільність їх властивостей, а саме - надзвичайно малу масу і високі теплозвукоізоляційні характеристики. У залежності від фізичної структури газонаповнені пластмаси ділять на пінопласти, поропласти і сотопласти.

Полімерні зв'язуючі можуть бути як терморективними, так і термопластичними. Для термопластичних пінопластів найбільш

небезпечні температури, близькі до температури плинності, коли значно знижується міцність матеріалу і надмірний тиск газу усередині осередків може зруйнувати пінопласт. Для отримання еластичних матеріалів вводять пластифікатори.

Пінопласти - матеріали з комірчастою структурою, в яких газоподібні наповнювачі ізольовані один від одного і від довкілля тонкими шарами полімерного зв'язуючого. Об'ємна маса пінопластів коливається від 20 до 300 кг / м³. Замкнуто-комірчаста структура забезпечує хорошу плавучість і високі теплоізоляційні властивості. Коефіцієнт теплопровідності низький - від 0,003 до 0,007 Вт / (м×К). Міцність пінопластів невисока і залежить від густини матеріалу.

Термореактивні на основі фенолоформальдегідної смоли (ФФ) і фенолокаучукові (ФК) пінопласти працюють до температури 120-160 °С. Введенням до їх складу алюмінієвої пудри (ФК-20-А- 20) вдається підвищити робочу температуру пінопласту до 200-250 °С. Термостійкий і термостабільний пінопласт К-40 на кремнійорганічному зв'язуючому, який короткочасно витримує температуру 300 °С.

Матеріалами, що самовспінуються є пінополіуретан (ППУ) і пінополієпоксиди (ПЭ), що відрізняються хімічною стійкістю, високими електроізоляційними властивостями, низьким водопоглинанням. Пінопласти застосовують для теплоізоляції контейнерів, приладів, холодильників, рефрижераторів, труб і т. п. Пінополіуретани і пінополієпоксиди використовують для заливки деталей електронної апаратури медичних пристроїв.

Поропласти (губчасті матеріали) з відкритопористою структурою, внаслідок чого присутні в них газоподібні включення вільно сполучаються один з одним і з оточуючим середовищем. Їх густина змінюється від 25-60 до 130 - 500 кг / м³. Поропласти випускаються еластичними, наприклад ППУ-Э (на основі складного поліефіру). На основі полівінілформалей випускається поропласт ТПВФ, що володіє водопоглинанням 400-700% за 2 г.

Сотопласти виготовляють з тонких листових матеріалів яким надається спочатку вигляд гофри, а потім листи гофри склеюють у вигляді бджолиних сотів. Матеріалом для сотопластов служать

різні тканини, які просочуються різним зв'язуючим (фенолоформальдегідним, поліімідним та ін.). Сотопласти використовують як заповнювачі в тришарових панелях, що складаються з шарів сотопласта і приклеєної до них обшивки. Така конструкція забезпечує високу жорсткість і оберігає від втрати стійкості. Для сотопластів характерні досить високі теплоізоляційні, електроізоляційні властивості і радіопрозорість. Сотопласти застосовують у вигляді заповнювачів багат шарових панелей різних конструкцій; при створенні зовнішнього теплозахисту і теплоізоляції. Сотопласти з поліетилентерефталатної плівки знаходять застосування для теплоізоляції посудин в криогенній техніці.

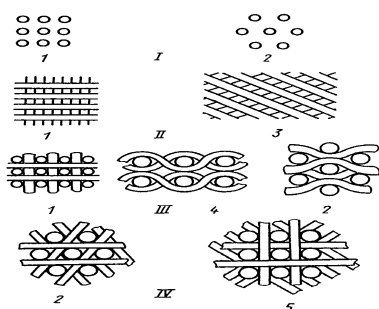
Композиційні матеріали з неметалічною матрицею знайшли широке застосування. В якості неметалічних матриць використовують полімерні, вуглецеві і керамічні матеріали. З полімерних матриць найбільше поширення отримали епоксидна, фенолоформальдегідна і поліімідна. Вугільні матриці коксовані або піровуглецеві отримують з синтетичних полімерів, підданих піролізу. Матриця зв'язує композицію, надаючи їй форми. Зміцнювачами служать волокна: скляні, вуглецеві, борні, органічні, на основі ниткоподібних кристалів (оксидів, карбідів, боридів, нітридів та ін.), а також металеві (дроти), такі, що мають високу міцність і жорсткість.

Властивості композиційних матеріалів залежать від складу компонентів, їх поєднання, кількісного співвідношення і міцності зв'язку між ними. Армуючі матеріали можуть бути у виді волокон, джгутів, ниток, стрічок, багат шарових тканин. Вміст зміцнювача в орієнтованих, матеріалах складає 60-80 %, у неорієнтованих (з дискретними волокнами і ниткоподібними кристалами) - 20-30 %. Чим вище міцність і модуль пружності волокон, тим вище міцність і жорсткість композиційного матеріалу.

За видом зміцнювача композиційні матеріали класифікують на стекловолкнити, карбоволкнити з вуглецевими волокнами, бороволкнити і органоволкнити. У шаруватих матеріалах волокна, нитки, стрічки, просочені зв'язуючим, укладаються паралельно один одному в площині укладання. Площинні шари

збираються в пластини. Властивості виходять анізотропними. Для роботи матеріалу у виробі важливо враховувати напрям діючих навантажень. Можна створювати матеріали як з ізотропними, так і з анізотропними властивостями. Можна укладати волокна під різними кутами варіюючи властивості композиційних матеріалів. Від порядку укладання шарів по товщині пакету залежать згинальні і крутні жорсткості матеріалу.

Застосовується укладання зміцнювача з трьох, чотирьох і більше ниток (рис. 3.7). Найбільше застосування має структура з трьох взаємно перпендикулярних ниток. Зміцнювачі можуть розташовуватися в осьовому, радіальному і коловому напрямках.



I- однонаправлена; II- двонаправлена; III –трихнаправлене;
 IV- чотири направлена; 1-5 укладання волокон (1 – прямокутна;
 2- гексагональна; 3- косокутна; 4 – з викривленими волокнами; 5
 – система з n ниток)

Рисунок 3.7 – Схеми армування композиційних матеріалів

Тривимірні матеріали можуть бути будь-якої товщини у виді блоків, циліндрів. Об'ємні тканини збільшують міцність на відрив і опір зрушенню в порівнянні з шаруватими. Система з чотирьох ниток передбачає розташування зміцнювача по діагоналям куба. Структура з чотирьох ниток рівноважна, має підвищену жорсткість при зрушенні в головних площинах. Проте створення чотирьохспрямованих матеріалів складніше, ніж триспрямованих.

Карбоволокнити (вуглепласти) є композиції, що складаються з полімерної (матриці) і зміцнювачів у вигляді вуглецевих волокон (карбоволокон).

Висока енергія зв'язку С-С вуглецевих волокон дозволяє їм зберігати міцність при дуже високих температурах (до 2200 °С) а також при нижчих температурах. Від окислення поверхні волокна оберігають захисними покриттями (піролітичними). На відміну від скляних волокон карбоволокна погано змочуються зв'язуючим (низька поверхнева енергія), тому їх піддають травленню. При цьому збільшується міра активування вуглецевих волокон за змістом карбоксильної групи на їх поверхні. Міжшарова міцність при зрушенні вуглепластиків збільшується в 1,6-2,5 разів. Застосовується вискеризація ниткоподібних кристалів TiO_2 , AlN і Si_3N_4 , що дає збільшення міжшарової жорсткості в 2 рази і міцності в 2,8 рази.

Зв'язуючими служать синтетичні полімери (полімерні карбоволокнити); синтетичні полімери, піддані піролізу (коксовані карбоволокнити); піролітичний вуглець (піровуглецеві карбоволокнити).

Епоксифенольний карбоволокнит КМУ-1Л, зміцнений вуглецевою стрічкою і КМУ-1У на джгуті, вискеризований ниткоподібними кристалами, можуть тривало працювати при температурі до 200 °С.

Карбоволокнити КМУ-3 і КМУ-3л отримують на епоксидноформальдегідному зв'язуючому, їх можна експлуатувати при температурі до 100 °С, вони найбільш технологічні.

Карбоволокнити КМУ-2 і КМУ-2Л на основі поліімідного зв'язуючого можна застосовувати при температурі до 300 °С.

Карбоволокнити відрізняються високим статичним і динамічним опором втомі, зберігають цю властивість при нормальній і дуже низькій температурі (висока теплопровідність волокна запобігає саморозігріву матеріалу за рахунок внутрішнього тертя). Вони водо- і хімічно стійкі. Після дії на повітрі рентгенівського випромінювання міцність при згині і модуль пружності майже не змінюються.

Теплопровідність вуглепластиків в 1,5-2 рази вища, ніж теплопровідність склопластиків.

Карбоволокнити з вуглецевою матрицею. Коксовані матеріали отримують із звичайних полімерних карбоволокнитів підданих піролізу в інертній або відновній атмосфері.

При температурі 800-1500 °С утворюються карбонізовані при 2500-3000 °С графітовані карбоволокнити. Для отримання піровуглецевих матеріалів зміцнювач викладається за формою виробу і поміщається в піч, в яку пропускається газоподібний вуглеводень (метан). При певному режимі (температурі 1100 °С і залишковому тиску 2660 Па) метан розкладається і піролітичний вуглець, що утворюється, осідає на волокнах зміцнювача, зв'язуючи їх. Що утворюється при піролізі з'єднувача кокс має високу міцність зчеплення з вуглецевим волокном. У зв'язку з цим композиційний матеріал має високі механічні і абляційні властивості, стійкість до термічного удару.

Карбоволокнит з вуглецевою матрицею типу КУП-ВМ за значеннями міцності і ударної в'язкості в 5-10 разів перевершує спеціальний графіт; при нагріві в інертній атмосфері і вакуумі він зберігає міцність до 2200 °С, на повітрі окислюється при 450 °С і вимагає захисного покриття. Коефіцієнт тертя одного карбоволокнита з вуглецевою матрицею по іншому високий (0,35-0,45), а знос малий (0,7-1 мкм на гальмування). Високомодульні карбоволокнити застосовують для виготовлення деталей апаратури, в рентгенівському устаткуванні та ін.

Бороволокнити - композити з полімерного зв'язуючого і зміцнювача - борних волокон. Бороволокнити відрізняються високою міцністю при стискуванні і зрізі, низькою повзучістю, високими твердістю і модулем пружності, теплопровідністю і електропровідністю.

Комірчаста мікроструктура борних волокон забезпечує високу міцність при зрізі на межі розділу з матрицею. Окрім безперервного борного волокна застосовують комплексні боросклонитки, в яких декілька паралельних борних волокон обплітаються склониткою, надаючи формостійкість.

Бороволокнити КМБ-1 і КМБ-1К призначені для тривалої роботи при температурі 200 °С; КМБ-3 і КМБ-3к не вимагають

високого тиску при переробці і можуть працювати при температурі понад 100 °С; КМБ-2К працездатний при 300 °С. Бороволокнити мають високі опори втомі, вони стійкі до дії радіації, води, органічних розчинників і паливомастильних матеріалів. Оскільки борні волокна є напівпровідниками то бороволокнити мають підвищену теплопровідність і електропровідність

Органоволокнити є композиційними матеріали, що складаються з полімерного зв'язуючого і зміцнювача (наповнювачів) у вигляді синтетичних волокон. Такі матеріали мають малу густину, порівняно високою питомою міцністю і жорсткістю, стабільні при дії знакозмінних навантажень і різкій зміні температури. Для синтетичних волокон втрати міцності при текстильній переробці невеликі; вони малочутливі до ушкоджень.

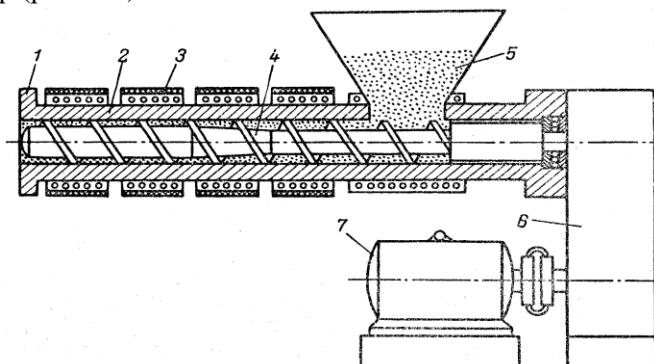
У органоволокнитах значення модуля пружності і температурних коефіцієнтів лінійного розширення зміцнювача і зв'язуючого близькі. Відбувається дифузія компонентів зв'язуючого у волокно і хімічну взаємодію між ними. Структура матеріалу бездефектна. Пористість не перевищує 1-3% (у інших матеріалах 10-20%). Звідси стабільність механічних властивостей органоволокнитів при різкому перепаді температур, дії ударних і циклічних навантажень. Ударна в'язкість висока (400-700 кДж / м²). Недоліком цих матеріалів є порівняно низька міцність при стискуванні і висока повзучість (особливо для еластичних волокон). Органоволокнити стійкі в агресивних середовищах і у вологому тропічному кліматі; діелектричні властивості високі, а теплопровідність низька. Більшість органоволокнитів можуть тривало працювати при температурі 100-150 °С, а на основі поліімідного зв'язуючого і поліоксадіазольних волокон - при 200-300 °С.

3.5 Методи переробки пластмас

В промисловості використовуються різні методи переробки пластмас, які дозволяють отримати як готові вироби так і

напівфабрикати, які потім використовують при виготовленні конструкцій за допомогою зварювання або інших методів з'єднання конструкційних елементів. Розглянемо найбільш поширені.

Екструзія уявляє собою технологічний процес, який полягає в продавлюванні полімерного розплаву крізь калібрувальний отвір, що має профіль, який відповідає профілю виробу. Процес безперервний, продуктивний, забезпечує високу якість виробів. Основним пристроєм агрегату для екструзії є черв'ячний екструдер (рис. 3.8).

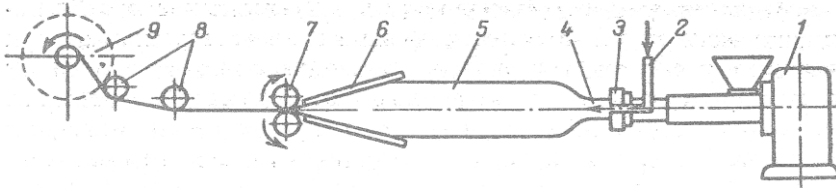


- 1 – фланець для кріплення головки, що формує; 2 – корпус; 3 – нагрівальні елементи; 4 – черв'як; 5 – бункер для завантажування сировини; 6 – редуктор; 7 – електродвигун головного приводу

Рисунок 3.8 – Схема одночерв'ячного екструдера

Полімерний матеріал у вигляді гранул поступає із бункера 5 в циліндр екструдера і черв'яком 4 проштовхується в зону нагрівання 3. Після розплавлення матеріал нагнітається у формувальну головку, що кріпиться до фланця 1. Формувальна головка уявляє собою інструмент, який надає струменю полімеру потрібного профілю, наприклад, труби.

Плівки виготовляють екструзією рукава наступними способами: роздуванням; поливанням заготовки на холодний барабан або валки; заливанням у водяну ванну. Схему отримання плівки роздуванням наведено на рис. 3.9



1 – екструдер; 2 – подача стиснутого повітря; 3 – кільце повітряного охолодження; 4 – тонкостінна труба; 5 – рукав; 6 – напрямні щоки; 7 – валки для стискання мішка із плівки; 8 – ролики, що натягують плівку; 9 – намотувач.

Рисунок 3.9 – Схема отримання плівки за допомогою екструдера

За цим методом для отримання рукава використовують екструдер з кільцевим формувальним каналом із якого видавлюється розплав полімеру у вигляді тонкостінної труби 4. Далі її піддають розтягу внаслідок нагнітання в неї повітря через пристрій 2 в результаті чого утворюється рукав 5. Для складання рукава служать щоки 6. Запирання повітря в рукаві здійснюють валками 7. Через валки 7 і ролики 8 рукав подається на намотувальний пристрій 9.

Задані товщина і ширина плівки забезпечуються регулюванням поздовжньої витяжки внаслідок зміни частоти обертання стискувальних валків і ступеню роздування рукава. Товщина плівок поліетилену складає 20...350 мкм, а ширина – 2...3 м. На виробництво плівки витрачається 75% всього виробляемого поліетилену.

Поливання заготовки, що піддається екструзії, на холодний барабан або валки здійснюється за допомогою екструдера з плоскою щільною голівкою з шириною робочої частини до 1800 мм. Розплав, що виходить з голівки, потрапляє на хромовані і поліровані валки. Валки охолоджуються водою, що приводить до швидкого твердіння плівки. Далі плівка проходить крізь вимірювач товщини, пристрій для обрізання кромки і потрапляє на намотувальний пристрій. Цей метод дозволяє отримати більш прозорі плівки, ніж рукавний.

Якість плоских плівок значно покращується при застосуванні способу поливання у водяну ванну. В цьому випадку розплавлена плівка, що виходить з формувальної головки, рухається вертикально вниз і потрапляє в водяну ванну, де швидко охолоджується. З метою підвищення властивостей плівки її піддають одновісній або двовісній витяжці для отримання спрямованої структури.

При виробництві багатошарових плівкових матеріалів комбінують спосіб екструзії з нанесенням клеїв, і різних дисперсій іншими методами. Наприклад, на плівку спочатку наносять тонкий шар клею, а потім після його сушіння товстий шар дисперсії полівінілхлориду. Для підвищення адгезії полімеру до підкладки останній підігрівають, обробляють підкладку коронним розрядом або ультрафіолетовим світлом. За принципом двошарових листів виготовляють лінолеум на основі полівінілхлориду. Для цього використовують декілька черв'ячних пресів і спеціальні формувальні головки. Для різання використовують гільйотинні ножиці і дискові фрези.

Труби виготовляють на агрегатах з одно- або двочерв'ячними екструдерами, які обладнані кільцевими формувальними головками. В середині головки розташований дорн. Для забезпечення заданого діаметра труби через дорн подається стиснуте повітря.

Методом екструзії виготовляють листи, рулонний листовий матеріал, монолітні листи товщиною більше 20 мм, монолітні блоки, багатошарові листи, листи з наповнювачем. Як матеріал для їх виготовлення частіше за все використовують полівінілхлорид, удароміцний полістирол, АБС-пластик, поліметилметакрилат, полікарбонат.

Листи з термопластів використовують для формування крупногабаритних виробів: корпусів човнів, кузовів автомобілів, ємностей для рідин.

Для отримання заготовок даним методом використовують машини, які називаються термопластавтоматами. Матеріал в такій машині засипається в бункер, звідкілья безперервно захоплюється черв'ячним дозатором – пластифікатором, нагрівається, пластифікується і проштовхується в передню зону нагрівального циліндра. Після розплавлення матеріал періодично

впорскується в порожнину попередньо зімкнутої форми. При цьому відбувається заповнення порожнини форми. Заповнена форма деякий час витримується під тиском матеріалу, що заповнює її порожнину. При цьому відформований виріб охолоджується і твердіє. Потім поршень з черв'яком відводиться і форма розмикається на дві частини. Виріб виштовхується з порожнини форми. Тривалість ливарного циклу складає від декількох секунд до 2 хв. Для зняття внутрішніх напружень вироби піддають термообробці. Одночасно отримують декілька виробів. Розмір партій обмежується терміном придатності ливарних форм. Як матеріал використовують поліолефіни, полістирол і поліметилметакрилат. На автоматах з декількома циліндрами – пластифікаторами, що містять матеріал різного кольору, виготовляють багатокольорові вироби. Для виготовлення багатокольорових виробів також застосовують метод вставок.

Вальцювання дозволяє виконувати перемішування, перетирання, подрібнення полімерної композиції. Для надання однорідності матеріал багатократно пропускають у зазор між валками, що мають різну лінійну швидкість, внаслідок чого матеріал роздавлюється, стирається і переміщується. Для змішування окремих компонентів їх додають поступово в певній послідовності після того, як основна маса стала м'якою.

Каландрування – однократне пропускання матеріалу крізь зазори декількох паралельно розташованих валків. При цьому утворюється нескінченна стрічка певної товщини і ширини, наприклад, полівінілхлориду, поліетілену, ефірів целюлози. Каландрування, як правило, заключний етап процесу формування, який використовують сумісно з вальцюванням і екструзією.

Ротаційним формуванням виготовляють порожнисті вироби з термопластів. За цим методом матеріал завантажують у форму, герметично закривають її та нагрівають до температури плавлення і одночасно проводять обертання в одній або двох взаємно перпендикулярних площинах. Це приводить до рівномірного розподілення і вирівнювання складу матеріалу по всій внутрішній поверхні форми. Після цього форма охолоджується і відформований виріб виймається. Для

нагрівання форми використовують газове полум'я, гаряче повітря, інфрачервоне випромінювання або розплав нітридів натрію і калію, що розбризкується на форму, яка обертається. Цим методом виготовляють корпуси акумуляторів, паливні баки. Як матеріал використовують полістірол, поліпропілен, полікарбонат. Об'єм ємностей може досягати 7 м³.

При ротаційному формуванні поліамідів у форму завантажують мономер і каталізатор і в процесі формування відбувається полімеризація вказаного матеріалу.

Штампуння (рис. 3.10) включає розігрівання листа 3 до температури розм'ягчення, закріплення його в притискувальній рамі 4 і наступне стискання між матрицею 1 і пуансоном 2.

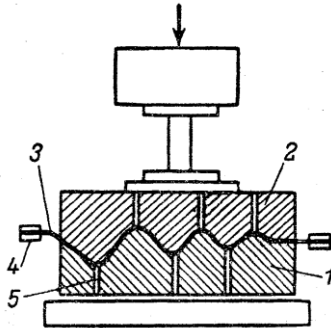
Якщо температура листа нижча температури розм'ягчення, то метод перетворюється в метод холодної витяжки або холодного формування.

Пневмоформування відбувається під дією тиску підігрітого газу або повітря на закріплений по контуру і нагрітий до високопластичного стану лист.

Вакуумоформування відбувається внаслідок різниці між атмосферним тиском і розрідженням, яке забезпечується відкачуванням повітря з порожнини між листом і поверхнею прес-форми. Цим методом переробляються поліметілметакрилат, полістірол і його сополімери, поліетилен, полівінілхлорид, полікарбонат, поліетілен-терафтолат.

Зварювання це процес утворення монолітного матеріалу між заготовками, що з'єднують. Монолітність забезпечується, якщо між поверхневими молекулами заготовок виникнуть сили взаємодії і відбудеться їх взаємне переміщення із однієї заготовки в іншу, наприклад, внаслідок дифузії.

Відповідно до теорії дифузії для отримання з'єднання необхідно, щоб відбулося повне зливання (коалісценція). У випадку не рідин, а полімерів, одного контакту поверхонь для коалісценції недостатньо. Внаслідок проявлення сил міжмолекулярної взаємодії і дифузії в об'ємах, що контактують, повинен відбутися плин і перемішування розплаву.



1 – матриця; 2 – пуансон; 3 – лист термопласта; 4 – притискувальна рама; 5 – отвір для виходу повітря

Рисунок 3.10 - Схема штампування

При цьому видаляються повітряний прошарок і інші включення, а розплав видавлюється із зони зварювання. Очевидно, що чим менша в'язкість розплаву і чим більший температурний інтервал в'язкоплиного стану $T_{пл} - T_{хім. розкл.}$, де $T_{пл}$ – температура в'язкого плинину, $T_{хім. розкл.}$ – температура початку хімічного розкладання, тим легше утворення високоякісного зварного з'єднання. Відповідно до цього термопласти, у яких температурний інтервал $T_{хім. розкл.} - T_{пл} > 50^{\circ}\text{C}$, при нагріванні переходять у в'язкоплинний стан без термодеструкції, при цьому якщо в'язкість розплаву не перевищує 10^5 Па·с може бути забезпечена швидка і повна коалісценція при невисоких навантаженнях, що забезпечує монолітність з'єднаних зготовок. Такі термопласти добре зварюються плавленням (наприклад, поліолефіни).

Термопласти з вузьким інтервалом ($T_{хім. розкл.} - T_{пл} < 10^{\circ}\text{C}$) потребують дотримання оптимальних температурних режимів зварювання (полівінілхлорид, пентапласт, полікарбонат, поліетілен-терафтолат), оскільки навіть невисоке перегрівання призводить до деструкції матеріалу зготовок. Термопласти, у яких інтервал $T_{хім. розкл.} - T_{пл} < 0$, тобто у яких енергія активації в'язкого плинину перевищує енергію хімічного зв'язку, не можуть знаходитися у в'язкоплинному стані тому, що навіть при

температурі, нижчій за температуру переходу у в'язкоплинний стан, у них починає відбуватися термодеструкція. Їх зварювання можливе тільки за механізмом дифузії з тривалою витримкою під тиском, який дорівнює границі вимушеної еластичності при температурі, що не перевищує температури початку реакції деструкції. Прискорення дифузійного зварювання таких полімерів можливе застосуванням розчинників, які підвищують рухомість молекул. Нагрівання при зварюванні виконують нагрітим газом, інструментом (для трубопроводів), інфрачервоним випроміненням, лазером.

3.6 Гумові матеріали

Гумою називається продукт спеціальної обробки (вулканізація) суміші каучуку і сірки з різними добавками. Гума, як технічний матеріал, відрізняється від інших матеріалів високими еластичними властивостями, які притаманні каучуку - головному початковому компоненту гуми. Вона здатна до дуже великих деформацій (відносно подовження досягає 1000%), які майже повністю оборотимі. При нормальній температурі гума знаходиться у високоеластичному стані і її еластичні властивості зберігаються в широкому діапазоні температур.

Модуль пружності лежить в межах 1-10 МПа, він в тисячі і десятків тисяч разів менше, ніж для інших матеріалів. Особливістю гуми є її мала стисливість (для інженерних розрахунків гуму вважають нестискуваною); коефіцієнт Пуассона 0,4-0,5, тоді як для металу ця величина складає 0,25-0,30. Іншою особливістю гуми як технічного матеріалу являється релаксаційний характер деформації. При нормальній температурі час релаксації може складати 10^{-4} с і більше. При роботі гуми в умовах багатократних механічних навантажень частина енергії, що сприймається виробом, втрачається на внутрішнє тертя (у самому каучуку і між молекулами каучуку і частинками добавок); це тертя перетворюється у теплоту і є причиною гістерезисних втрат. При експлуатації товстостінних деталей (наприклад, шин) внаслідок низької теплопровідності матеріалу наростання температури у масі гуми знижує її працездатність.

Окрім відмічених особливостей для гумових матеріалів характерні висока стійкість до стирання, газо- і водонепроникність, хімічна стійкість, електроізолюючі властивості і невелика щільність.

Склад і класифікація гум. Основою всякої гуми служить каучук натуральний (НК) або синтетичний (СК), який і визначає основні властивості гумового матеріалу. Для поліпшення фізико-механічних властивостей каучуків вводяться різні добавки (інгредієнти). Таким чином, гума складається з каучуку і інгредієнтів, розглянутих нижче.

1. Вулканізуючі речовини (агенти) беруть участь в утворенні просторово-сіткової структури вулканізату. Зазвичай в якості таких речовин застосовують сірку і селен, для деяких канчуків перекису. Для гуми електротехнічного призначення замість елементарної сірки (яка взаємодіє з міддю) застосовують органічні сірчисті сполуки – тіурам (тіурамові гуми).

Прискорювачі процесу вулканізації: полісульфиди, оксиди свинцю, магнію і інші впливають як на режим вулканізації так і на фізико-механічні властивості вулканізаців.

Прискорювачі проявляють свою найбільшу активність в присутності оксидів деяких металів (цинку та ін.), тому їх називають у складі гумової суміші активаторами.

2. Протистаріючі (антиоксиданти) уповільнюють процес старіння гуми, який веде до погіршення її експлуатаційних властивостей. Існують противостаріючі хімічної і фізичної дії. Дія перших полягає в тому, що вони затримують окислення каучуку в результаті окислення їх самих чи за рахунок руйнування перекисів каучуку, що утворюються (застосовуються альдоль, неозон Д та ін.). Фізичні противостаріючі (парафін, віск) утворюють поверхневі захисні плівки, вони застосовуються рідше.

3. Пом'якшувальні засоби (пластифікатори) полегшують переробку гумової суміші, збільшують еластичні властивості каучуку підвищують морозостійкість гуми. У якості пом'якшувальника вводять парафін, вазелін, стеаринову кислоту, бітуми, дибутилфталат, рослинні олії. Кількість пом'якшувальних засобів складає 8-30% маси каучуку.

4. Наповнювачі по дії на каучук підрозділяють на активні (що посилюють) і неактивні (інертні). Активні наповнювачі (вуглецева сажа і біла сажа – кремнекислота, оксид цинку та ін.) підвищують механічні властивості гум : міцність, опір стиранню, твердість. Неактивні наповнювачі (крейда, тальк, барит) вводяться для здешевлення вартості гуми.

Часто до складу гумової суміші вводять регенерат - продукт переробки старих гумових виробів і відходів гумового виробництва. Окрім зниження вартості регенерат підвищує якість гуми, знижуючи її схильність до старіння.

5. Барвники мінеральні або органічні вводять для забарвлення гум. Деякі фарбувальні речовини (білі, жовті, зелені) поглинають короткохвильову частину сонячного спектру і цим захищають гуму від світлового старіння.

Переважає більшість каучуків є неграничними високополімерними (карболоанціогеновими) зв'язаннями з подвійною хімічним зв'язком між вуглецевими атомами в елементарних ланках макромолекули. (Деякі каучуки отримують на основі насичених лінійних полімерів.) Молекулярна маса каучуків обчислюється в 400 000-450 000. Структура макромолекул лінійна або слабозвинена і складається з окремих ланок які мають тенденцію згорнутися в клубок, зайняти мінімальний об'єм, але цьому перешкоджають сили міжмолекулярної взаємодії, тому молекули каучуку звивисті (зигзагоподібні). Така форма молекул і є причиною виключно високій еластичності каучуку (під невеликим навантаженням відбувається випрямлення молекул, змінюється їх конформація).

За властивостями каучуки нагадують термопластичні полімери. Наявність в молекулах каучуку неграничних зв'язків дозволяє за певних умов переводити його в термостабільний стан. Для цього за місцем подвійного зв'язку приєднується двовалентна сірка (чи інша речовина), яка утворює у поперечному напрямі як би «містки» між ниткоподібними молекулами каучуку, внаслідок чого отримується просторово-сітчаста структура, властива гумі (вулканізату).

Процес хімічної взаємодії каучуків з сіркою в техніці називається вулканізацією. Залежно від кількості сірки, що вводиться, виходить різна частота сітки полімеру. При введенні

1-5% S утворюється рідкісна сітка і гума виходить високоеластичною, м'якою. Зі збільшенням відсоткового вмісту сірки сітчаста структура стає усе більш частою, гума твердішою, і при максимально можливому (приблизно 30%) насиченні каучуку сіркою утворюється твердий матеріал, що називається ебонітом.

При вулканізації змінюється молекулярна структура полімеру (утворюється просторова сітка), що спричиняє за собою зміну його фізико-механічних властивостей: різко зростає міцність при розтягуванні і еластичність каучуку, а пластичність майже повністю зникає (наприклад, натуральний каучук має $\sigma_b = 1,0 - 1,5$ МПа, після вулканізації $\sigma_b = 35$ МПа); збільшуються твердість, опір зносу. Багато каучуків розчинні в розчинниках, гуми тільки набрякають в них і більше стійкі до хімікатів. Гуми мають більш високу теплостійкість (НК розм'якшується при температурі 90 °С, гума працює при температурі понад 100 °С). На зміну властивостей гуми впливає взаємодія каучуку з киснем, тому при вулканізації одночасно відбуваються два процеси: структуризація під дією вулканізуючого агента і деструкція під впливом окислення і температури.

Переважання того або іншого процесу позначається на властивостях вулканізату. Це особливо характерно для гум з НК. Для синтетичних каучуків (СК) процес вулканізації доповнюється полімеризацією: під дією кисню і температури утворюються міжмолекулярні вуглецеві зв'язки, що зміцнюють термостабільну структуру, що дає підвищення міцності.

Термічна стійкість вулканізату залежить від характеру зв'язків, що утворюються в процесі вулканізації. Найбільш міцні, а отже, термостійкі, зв'язки -C-C-, найменша міцність у полісульфідного зв'язку -C-S-C.

Сучасна фізична теорія зміцнення каучуку пояснює підвищення його міцності наявністю сил зв'язку(адсорбції і адгезії), що виникають між каучуком і наповнювачем, а також утворенням безперервної сітчастої для ланцюжка структури наповнювача внаслідок взаємодії між частинками наповнювача. Можлива і хімічна взаємодія каучуку з наповнювачем. За об'ємом світового споживання НК складає 30%, решта СК, яких

відомо 250 видів. За призначенням гуми підрозділяють на гуми загального і спеціального призначення.

Гуми загального призначення. До групи гум загального призначення відносять вулканізати неполярних каучуків - НК, ВКВ, СКС, СКИ.

НК - натуральний каучук є полімером ізопрена (C_5H_8). Він розчиняється в жирних і ароматичних розчинниках (бензині, бензолі, хлороформі, сірковуглеці та ін.) утворюючи в'язкі розчини, котрі використовуються в як клеї. При нагріві вище 80-100 °С каучук стає пластичним і при 200 °С починає розкладатися. При температурі - 70 °С НК стає крихким. Зазвичай НК аморфний. Проте при тривалому зберіганні можлива його кристалізація. Кристалічна фаза виникає також при розтягуванні каучуку, що значно збільшує його міцність. Для отримання гуми НК вулканізують сіркою. Гуми на основі НК відрізняються високою еластичністю, міцністю, водо- і газонепроникністю, високими електроізоляційними властивостями: $\rho_v = 3 \times 10^{14} - 23 \times 10^{18} \text{ Ом} \times \text{см}$; $\epsilon = 2,5$.

СКБ - синтетичний каучук бутадієновий (дивінільний) отримують по методу С. В. Лебедева. Формула полібутадієну (C_4H_6). Він є каучуком, що не кристалізується, і має низьку межу міцності при розтягуванні, тому в гуму на його основі необхідно вводити посилюючі наповнювачі.

Морозостійкість каучуку бутадієну невисока (від - 40 до - 45 °С). Він набрякає в тих же розчинниках, що і НК. Стереорегулярний дивінільний каучук СКД за основними технічними властивостями наближається до НК. Дивінільні каучуки вулканізуються сіркою аналогічно натуральному каучуку.

СКС - бутадієнстирольний каучук отримують при спільній полімеризації бутадієну (C_4H_6) і стиролу ($CH_2 = CH-C_6H_5$). Це найпоширеніший каучук загального призначення. Залежно від відсоткового вмісту стиролу каучук випускають декілька марок: СКС-10, СКС- 30, СКС- 50. Властивості каучуку залежать від вмісту стиролових ланок. Так наприклад, чим більше стиролу, тим вище міцність, але нижче морозостійкість. З найбільш поширеного каучуку СКС-30 отримують гуми з хорошим опором старінню і котрі добре працюють при багатократних деформаціях. По газонепроникності і діелектричним властивостям вони

рівноцінні гумама на основі НК. Каучук СКС- 10 можна застосовувати при низьких температурах (від -74 до -77 °С). При підборі відповідних наповнювачів можна отримати гуми з високою механічною міцністю.

СКІ - синтетичний каучук ізопреновий - продукт полімеризації ізопрена (C_5H_8). Отримання СКІ стало можливим у зв'язку із застосуванням нових видів каталізаторів. За будовою хімічними і фізико-механічними властивостями СКІ близький до натурального каучуку. Промисловістю випускаються каучуки СКІ- 3 і СКІ-3П, найбільш близькі за властивостями до НК; каучук СКІ-3Д призначений для отримання електроізоляційних гум, СКІ-3В - для вакуумної техніки.

Гуми загального призначення можуть працювати в середовищі води, повітря, слабких розчинів кислот і лугів. Інтервал робочих температур складає від - 35 до 130 °С. З цих гум виготовляють ремені, рукави, ізоляцію кабелів, різні гумотехнічні вироби.

Гуми спеціального призначення. Спеціальні гуми підрозділяють на декілька видів: маслобензостійкі, теплостійкі, світлоозоностійкі, зносостійкі, електротехнічні, стійкі до гідралічних рідин.

Маслобензостійкі гуми отримують на основі каучуків хлоропренового (наїрит), СКН і тіоколу. Наїрит є вітчизняним хлоропреновим каучуком.

Хлоропрену відповідає формула $CH_2 = CCl-CH = CH_2$. Вулканізація може проводитися термообробкою навіть без сірки, оскільки під дією температури каучук переходить в термостабільний стан. Гуми на основі наїрита володіють високою еластичністю, вібростійкістю, озоностійкістю, стійкі до дії палива і олій, добре чинять опір тепловому старінню. (Окислення каучуку сповільнюється екрануючою дією хлору на подвійні зв'язки.) За температуростійкістю і морозостійкістю (від -35 до -40 °С) вони поступаються як НК, так і іншим СК. Електроізоляційні властивості гуми на основі полярного наїрита нижче, ніж у гуми на основі неполярних каучуків. (За кордоном поліхлоропреновий каучук випускається під назвою неопрен, пербуан-С та ін.).

СКН - бутадиєннітрильний каучук - продукт спільної полімеризації бутадиєну з нітрилом акрилової кислоти : $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCN}-$. Залежно від складу каучук випускають наступних марок: СКН- 18, СКН- 26, СКН- 40. (Зарубіжні марки: хайкар, пербунан, буна- N та ін.). Присутність в молекулах каучуку групи CN надає йому полярні властивості. Чим вище полярність каучуку, тим вище його механічні і хімічні властивості і тим нижче морозостійкість (наприклад, для СКН- 18 від -50 до -60 °С, для СКН-40 від -26 до -28 °С). Вулканізують СКН за допомогою сірки. Гуми на основі СКН мають високу міцність ($\sigma_b \approx 35$ МПа), добре чинять опір стиранню, але за еластичністю поступаються гумам на основі НК, перевершують їх по стійкості до старіння і дії розбавлених кислот і лугів. Гуми можуть працювати в середовищі бензину, палива, олій в інтервалі температур від -30 до 130 °С. Гуми на основі СКН застосовують для виробництва ременів, конвеєрних стрічок, рукавів, маслобензостійких гумових деталей (ущільнювачів, манжет і т. п.).

Полісульфідний каучук, або тіокол, утворюється при взаємодії галоїдопохідних вуглеводнів з багатосірністими з'єднаннями лужних металів. Тіокол вулканізується перекисами. Присутні в основі ланцюги макромолекули сірки надає каучуку полярність внаслідок чого він стає стійким до палива і олій, до дії кисню, озону, сонячного світла. Сірка також надає тіоколу високу газонепроникність (вище, ніж у НК) тому тіокол - хороший герметик.

Теплостійкі гуми отримують на основі каучуку СКТ.

СКТ - синтетичний каучук теплостійкий, представляє собою кремнійорганічне (полісилоксанове) з'єднання. Каучук вулканізується перекисами і вимагає введення посилюючих наповнювачів (біла сажа). Присутність в основному молекулярному ланцюгу міцного силоксанового зв'язку надає каучуку високу теплостійкість. Оскільки СКТ слабо полярний, він має хороші діелектричні властивості. Діапазон робочих температур СКТ складає від -60 до 250 °С. Низька адгезія властива кремнійорганічним з'єднанням (внаслідок їх слабкої полярності), робить СКТ водостійким і гідрофобним (наприклад, застосовується для захисту від обмерзання). У розчинниках і

оліях він набрякає, має низьку механічну міцність, високу газопроникність, погано чинить опір стиранню.

При заміні метанних груп (CH_3) іншими радикалами отримують інші види силосанових каучуків. Каучук з вініловою групою (СКТВ) стійкий до теплового старіння і має меншу плинність при стискуванні, температура експлуатації від -55 до 300 °С. Вводячи фенільну групу (C_6H_5), отримують каучук (СКТФВ), що має підвищену морозостійкість (від -80 до -100 °С) і опір до дії радіації. Можна поєднувати різні радикали, що обрамляють силосановий зв'язок.

Так, фенілвінілсилосановий каучук має підвищені механічні властивості. Якщо ввести у бічні групи макромолекули СКТ атоми F або групу CN, отримується стійкість до палива і олій. Введення в основний ланцюг атомів бору, фосфору дає можливість підвищити теплостійкість гум до $350-400$ °С і збільшити їх склеювальну здатність. Силосанові гуми згорають при $600-700$ °С, а впродовж декількох секунд витримують 3000 °С.

Морозостійкими є гуми на основі каучуків, що мають низькі температури склування. Наприклад, гуми на основі СКС- 10 і СКД можуть працювати при температурі до -60 °С; ПК, ВКВ, СКС- 30, СКН - до -50 °С, СКТ - нижче -75 °С.

Світлоозоностійкі гуми виробляють на основі насичених каучуків — фторвмістних (СКФ), етиленпропіленових (СКЭП), бутил каучуків.

СКЭП - сополімер етилену з пропіленом - представляє собою білу каучукоподібну масу, яка має високу міцність і еластичність, дуже стійка до теплового старіння, має хороші діелектричні властивості. Окрім СКЭП випускають потрібні сополімери СКЭПТ (за кордоном близькі за властивостями каучуки - вісталом і дутрал). Гуми на основі фторкаучуків і етиленпропілена стійкі до дії сильних окисників (HNO_3 , H_2O_2 та ін.), застосовуються для виробів ущільнювачів, діафрагм, гнучких шлангів і т. д., не руйнуються при роботі в атмосферних умовах.

Хлорсульфополіетилен (ХСПЭ) є насиченим полімером. Його вулканізація базується на взаємодії з групами SO_2Cl і Cl . Вулканізати ХСПЭ мають високу міцність ($\sigma_{\text{в}} = 16 - 26$ МПа),

відносне видовження $\varepsilon = 280 - 560\%$. Вони мають підвищений опір стиранню при нагріві, озono-, масло- і бензостійкі, хороші діелектрики. Інтервал робочих температур від -60 до 215 °С. Застосовують ці гуми як конструкційний і захисний матеріал від дії випромінення.

Бутилкаучук (БК) отримують спільною полімеризацією ізобутилену з невеликою кількістю ізопрена (2-3%). У бутилкаучука мало ненасичених зв'язків, внаслідок чого він має стійкість до кисню, озону і інших хімічних реагентів. Каучук кристалізується, що дозволяє отримувати матеріал з високою міцністю (хоча еластичні властивості низькі). Каучук має високий опір стиранню і високі діелектричні характеристики. За температуростійкістю поступається іншим гумам, перевершуючи їх за газо- і паронепроникністю.

Бутилкаучук - хімічно стійкий матеріал. У зв'язку з цим він в основному призначений для роботи у контакті з концентрованими кислотами і іншими хімікатами. Зносостійкі гуми отримують на основі поліуретанових каучуків СКУ. Поліуретанові каучуки мають високу міцність, еластичність, опір стиранню, маслобензостійкість.

У структурі каучуку немає ненасичених зв'язків, тому він стійкий до кисню і озону, його газонепроникність в 10-20 разів вище, ніж у НК. Робочі температури гум на його основі складають від -30 до 130 °С. На основі складних полієфірів виробляють каучуки СКУ- 7,

СКУ- 8, СКУ- 50; на основі простих полієфірів - СКУ-ПФ, СКУ-ПФЛ. Останні відрізняються високою морозостійкістю (для СКУ-ПФ до -75 °С) і гідролітичною стійкістю. Уретанові гуми стійкі до дії радіації. Зарубіжні назви уретанових каучуків - вулколлан, адіпрен, джентан, урепан.

Електротехнічні гуми включають електроізоляційні і електропровідні гуми. Електроізоляційні гуми використовують для ізоляції струмопровідної жили дротів і кабелів, для спеціальних рукавичок і взуття, виготовляють тільки на основі неполярних каучуків НК, СКБ; СКС, СКТ і бутилкаучука. Для них $\rho_v = 1011 - 1015$ Ом×см, $\varepsilon = 2,5 - 4$, $\text{tg } \delta = 0,005 - 0,01$.

Електропровідні гуми для екранованих кабелів отримують з каучуків НК, СКН, наїрита, особливо з полярного каучуку СКН-26 з введенням до їх складу вуглецевої сажі і графіту (65-70%). Для них $\rho_v = 10^2 - 10^4 \text{ Ом} \times \text{см}$.

Гуму, стійку до дії гідравлічних рідин, використовують для ущільнення рухливих і нерухомих з'єднань гідросистем, рукавів, діафрагм, насосів; для роботи в олії застосовують гуму на основі каучуку СКН, набрякання якої в рідині не перевищує 1-4%. Для кремнійорганічних рідин застосовні неполярні гуми на основі каучуків НК, СКМС- 10 та ін.

Вплив чинників експлуатації на властивості гум. В процесі експлуатації гумові вироби піддаються різним видам старіння (світлове, озонне, теплове, радіаційне, вакуумне та ін.), що знижує їх працездатність; зміна властивостей може бути безповоротною. Стійкість гум при старінні залежить від міри ненасиченості каучуку, гнучкості макромолекул. Міцність каучуків (НК, бутил каучук, хлоропрен, СКІ), що кристалізуються, навіть без наповнювачів складає 20-30 МПа.

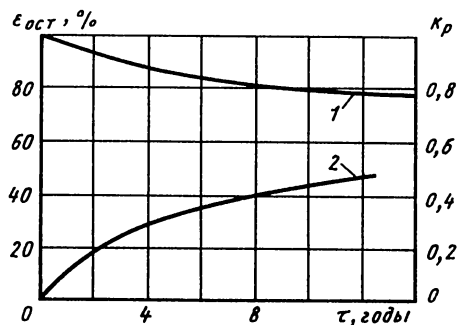
Працездатність, довговічність гум при динамічному навантаженні визначаються втомною міцністю. Під дією атмосферних умов, озону відбувається розтріскування напружених гум з ненасичених каучуків (НК, БНК, БСК); стійкі до озонного старіння насичені каучуки (СКФ, СКТ, ЕП). Світло викликає фотоокислення каучуків, яке залежить від наявності в них подвійних зв'язків.

По убаванню швидкості фотоокислення каучуки можливо розташувати в ряд: НК, СКБ > СКС > БК. Світлостійкі гуми із СКФ і СКТ.

Швидкість старіння гум в напруженому стані вища, ніж у вільному стані (рис. 3.11). Підвищення озоностійкості досягається введенням до них інгредієнтів і нанесенням захисної плівки (з поліуретану).

Терміни служби або зберігання виробів з гуми визначаються по зміні залишкової деформації стискування $\epsilon_{ост}$ яка для матеріалів ущільнювачів допускається до 80%, і релаксації напружень 0,2.

Для прогнозування термінів збереження властивостей гуми застосовують комбінований метод, що поєднує експлуатаційні випробування полімерного матеріалу з прискореними.



- 1 — зміна коефіцієнта старіння;
2 — накопичення залишкової деформації стиснення

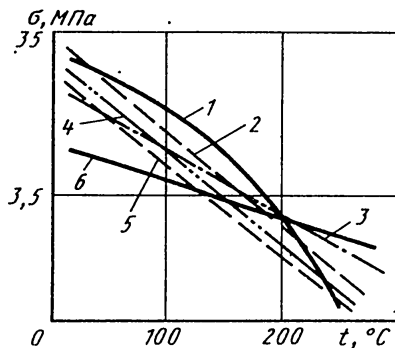
Рисунок 3.11 – Зміна коефіцієнта старіння при розтягу і залишкової деформації при стисненні гуми на основі СКН-18 + наїрит в процесі природнього старіння

Приймається наступне співвідношення: $(t_1 / T_1) + (t_2 / T_2) = 1$, де t_1 - час, впродовж якого виріб експлуатується (зберігається); воно складає невелику частину від T_1 - повного терміну служби виробу; t_2 - час досягнення визначених значень вибраних показників при прискореному старінні; T_2 - час досягнення граничних значень тих же показників для виробів, що піддавалися прискореному старінню.

Термічна стійкість. Міцність хімічних зв'язків в макромолекулах і їх структура визначають термічну стійкість полімерів. По збільшенню термічної стійкості каучуки розташовуються таким чином: тіюкол < НК < БНК, БСК < СКЭП < СКФ < СКТ.

При підвищених температурах (150 °С) органічні гуми втрачають міцність після 1-10 г. нагріву, гуми на основі СКТ можуть при цій температурі працювати тривало. Міцність силіконових гуми при нормальній температурі менше, ніж

міцність органічних гум, при 200°C їх міцності однакові, а при температурі 250-300 °С вона навіть вище (рис. 3.12).



1 — НК; 2 — хлоропрен; 3 — бутилкаучук; 4 — СКС;
5 — СКН; 6 — СКТ

Рисунок 3.12 – Залежність міцності різних гум від температури

Особливо цінні гуми на основі СКТ при використанні їх в умовах тривалого нагріву. При підвищених температурах протікає деструкція макромолекул, виділяються рідкі і газоподібні продукти, утворюються циклічні і ароматичні структури, що мають високу термостійкість. При температурі в сотні і тисячі градусів термічна стійкість визначається по втраті половини маси полімеру за 30 хв. (наприклад, для НК, СКІ це 330 °С для СКД - 410 °С).

При низьких температурах знижуються і навіть повністю втрачаються високоеластичні властивості, відбувається перехід в склоподібний стан і зростає жорсткість гуми.

Найменша швидкість старіння у гум на основі ПК, СКІ- 3, СКЭП. Деструктують гуми з бутилкаучуку. У фторкаучуки відбувається зшивання лінійних макромолекул, при цьому ростуть твердість і модуль пружності, а σ знижується трохи. В порядку підвищення відносної радіаційної стійкості гум каучуки розташовуються в наступному ряду: бутилкаучук < фторвмістні

каучуки < силіконовий каучук < хлоропреновий < акрилатний < бутадієн-нітрильний < бутадієн-стирольний < натуральний < етиленпропіленовий < уретановий. Найбільш стійкими до старіння є уретанові гуми (у макромолекулах каучуку містяться фенільні кільця). Стійкість гум до радіації може змінюватися залежно від модифікації каучуку інгредієнтів, виду і кількості захисних добавок (антирадів). Гуми на основі каучуків СКН і НК широко застосовують для ущільнювачів гумотехнічних деталей.

Гумові ущільнювачі можуть працювати у вакуумі при різних температурах, в агресивних середовищах, під високим тиском. Проте недоліками гуми є газопроникність, газовиділення, термоокислюємість. Оцінка вакуумстійкості робиться по втраті маси і залежить від типу каучуку.

По вакуумстійкості каучуки умовно розділяють на три групи:

1 – стійкі, у вакуумі (термовакuumна стійкість вища термоокислювальної) – СКІ 3, СКД, СКМС- 10, СКЭП, СКФ- 26 СКТФ- 50, СКТФТ- 100;

2 – стійкі, у вакуумі (термовакuumна стійкість нижча термоокислювальної) - СКТ, СКТВ- 1, СКТФВ- 803;

3 - нестійкі у вакуумі - СКУ, ПХП, СКН- 40, СКФ- 32. У промисловості в основному використовуються гуми на основі каучуків НК, СКІ- 3, СКН- 26, СКФ- 26.

3.7 Клеї та герметики

Клеї та герметики відносяться до плівкоутворюючих матеріалів і мають багато спільного із ними.

Це розчини або розплави полімерів і неорганічних речовин, які наносяться на поверхню. Після висихання (застигання) формується міцна плівка, що гарно прилипає до різних матеріалів.

Клеї та герметики можуть бути у вигляді рідини, пасти, замазки, плівок. Ці матеріали включають наступні компоненти: плівкоутворюючий матеріал, утворюючі агенти (в основному терморективної смоли, каучуки), який визначає адгезію, когезійні властивості і основні фізико-механічні властивості; розчинники (алкоголь, бензин тощо), які створюють в'язкість; пластифікатори для ліквідації усадкових явищ та підвищує її пружність; каталізаторів для преводу речовини в

термостабільний стан; наповнювачі у вигляді порошку мінералу, які підвищують міцність, зменшують термоусадку плівки. Для поліпшення теплоопору є порошки Al_2O_3 , SiO_2 , токопровідності - срібло, мідь, нікель, графіт.

Залежно від мети плівкоформуючі матеріали поділяються на клеї, для склеювання використовують різні матеріали, і ущільнювачі, для герметизації і ущільнення швів.

Клейові з'єднання в порівнянні з іншими типами нероз'ємних з'єднань (зварні, заклепки, тощо) мають ряд переваг: можливість з'єднання різних матеріалів (металів і сплавів, пластмаси, скла, кераміки, тощо.), як між собою, так і в різних поєднаннях; атмосферостійкість і корозійна стійкість клейового шва; герметичність; можливість з'єднання тонких матеріалів; скорочення витрат на виробництво; зниження коштовності виробництва та істотного спрощення автоматизації технології виготовлення виробів.

Недоліки клейових з'єднань: є відносно низька довгострокова термостійкість (до $350^{\circ}C$), через властивості характер плівкоутворюючої речовини; низька міцність склеювання при нерівномірному відриві; часто необхідно у підігрівання; схильність до старіння.

Однак, є кілька прикладів довгострокової експлуатації клейових з'єднань. Нові клеї на основі кремнійорганічних і неорганічних полімерів забезпечують роботу клейового шва при температурі до $1000^{\circ}C$ і вище, але більшість з них не мають достатньої еластичності плівки.

Довговічність склеювання залежить від явищ адгезії, когезії та механічного зчеплення плівки з поверхнею матеріалів, що склеюються.

Адгезія може бути поліпшена за рахунок механічного склеювання самоклеючих плівок з грубою поверхнею матеріалу; часто поверхні перед наклеюванням великих деталей фрезерують.

На процес склеювання впливають на властивості матеріалів. Так, наприклад полярні матеріали вимагають використання полярних клеїв.

Клеї класифікуються за рядом ознак. Існують наступні клеї: за плівкоутворюючою речовиною - смоляні і гумові; за адгезійними властивостями — універсальний, склеювання різних матеріалів (наприклад клеї БФ) і з селективною адгезією (білкові, гумові); по відношенню до нагріву - зворотні (термопластичні) і незворотні плівки (термостабільні); по відношенню до умов затвердіння – холодного та гарячого склеювання; за зовнішнім виглядом - рідкі, пастоподібні і плівкові; за цільовим призначенням — конструкційні силові і несилові. Найчастіше використовують класифікацію за плівкоутворюючою речовиною. Смоляні клеї можуть бути термореактивні або термопластичні. Термореактивні смоли забезпечують міцну, жаростійку плівку, застосовують для склеювання силових металів і неметалічних матеріалів. Клеї на основі термопластичних смол (полівінілхлоридні, ацетат тощо) мають низьку міцність, особливо при підігріві і застосовуються для несилових з'єднань неметалічних матеріалів.

Гумові клеї, в яких основним чином плівкоутворюючою речовиною є каучук, відрізняються високою еластичністю і застосовуються для склеювання гуми з гумою або гуми з металами.

Смоляні клеї. В якості плівкоутворюючих речовин цієї групи клеїв застосовують термореактивні смоли, які затвердівають у присутності каталізаторів і отверджувачів при нормальній або підвищеній температурах. Клеї холодного склеювання, як правило, мають недостатню міцність, особливо при підвищених температурах. При гарячому склеюванні відбувається повніше затвердіння смоли і клейове з'єднання набуває міцність і теплостійкість. Теплостійкість підвищують також введенням мінеральних наповнювачів. Термостійкі клеї отримують на основі ароматичних полімерів, гетеро-, що містять цикли (полібензimidазол, поліімідів), а також на основі карбонвмістних полімерів. Карборани є бороорганічні з'єднання, за властивостями вони близькі до ароматичних систем. Зараз створені карборанвмістні фенольні, епоксидні, кремнійорганічні і інші клеї.

Розглянемо основні види клеїв. Клеї можуть бути отримані на основі чистих смол, наприклад, резольної, але враховуючи, що

резит, що утворюється при склеюванні, крихкий, смолу поєднують каучуком, термопластами та ін.

Клеї на основі модифікованих фенолоформальдегідних смол. Ці клеї застосовують переважно для склеювання металевих силових елементів, конструкцій із склопластиків і т. п.

Фенолокаучукові композиції є еластичними теплостійкими плівками з високою адгезією до металів. До цього виду відносяться клеї ВК- 32-200, ВК- 3, ВК- 4, ВК- 13 та ін. Клейові з'єднання теплостійкі, добре витримують циклічні навантаження завдяки еластичності плівки забезпечується міцність з'єднання при нерівномірному відриві. Клеї водостійкі і можуть використовуватися в різних кліматичних умовах.

Фенолополівінілацетатні композиції найширше використовують в клеях БФ. Клеї БФ- 2 і БФ- 4 це розчини фенолоформальдегідної смоли, поєднаної з полівінілбутиралем (бутваром). Клеї БФ- 2 і БФ- 4 застосовують для склеювання металів, пластмас, кераміки і інших твердих матеріалів. Теплостійкість клейових з'єднань невисока водостійкість задовільна. Більш теплостійкий клей ВС-10Т, який відрізняється високими характеристиками тривалої міцності, витривалості і термостабільності при склеюванні металів і теплостійких неметалічних матеріалів.

Фенолкремнійорганічні клеї містять як наповнювачі азбест, алюмінієвий порошок та ін. Клеї являються термостійкими, вони стійкі до води і тропічного клімату, володіють хорошою вібростійкістю і тривалою міцністю. Клеї ВК- 18 і ВК-18М здатні працювати при температурі 500-600 °С. Клей ВК-18М застосовують для склеювання інструментів. Він дозволяє збільшити стійкість інструменту в 1,5-4 рази.

Клеї на основі епоксидних смол. Затвердіння клеїв відбувається за допомогою отверджувачів без виділення побічних продуктів, що майже не дає усадкових явищ в клейовій плівці. Затвердіння смол можна вести як холодним, так і гарячим способом. В результаті полярності епоксидні смоли володіють високою адгезією до усіх матеріалів. До клеїв холодного затвердіння відносяться Л- 4, ВК- 9, КЛН- 1, ВК- 16, ЭПО. Епоксидні клеї гарячого затвердіння ВК-32-ЕМ, К- 153, ФЛ-4С, ВК- 1 і інші є конструкційними силовими клеями. Їх

застосовують для склеювання металів, склопластиків, феритів, кераміки. Клеї ВК- 1 і ФЛ-4С використовують в клеєзварних з'єднаннях.

Епоксидно-кремнійорганічні клеї ТКМ- 75, Т- 73 застосовують для приклеювання різальних частин при виготовленні інструментів. Для усіх епоксидних клеїв характерна хороша механічна міцність, атмосферостійкість, стійкість до палива і мінеральним оліям, високі діелектричні властивості. Клеї УП- 5-140 і УП- 5-140-2 холодного затвердіння використовують для склеювання великих вертикальних площин з металів і пластмас з різними коефіцієнтами теплового розширення. Клей УП- 5-177 склеює у воді метали і склопластики служить для усунення вм'ятин, раковин, тріщин обладнання. Швидкозатвердівачий клей УП-5-207М стійкий до зміни температур, вологості, вібрації, старіння, клей УП- 5-213 призначений для дерево-пластмасових виробів, стійкий до ударів, вібрації, вологи. Клеї можуть працювати при температурі від - 60 до 40 °С.

Поліуретанові клеї. Композиції можуть бути холодного і гарячого затвердіння. До складу клею входять поліефіри, полізоціанати і наповнювач (цемент). При змішуванні компонентів відбувається хімічна реакція, в результаті якої клей твердіє. Клеї мають універсальну адгезію (полярні групи NHCO), хорошою вібростійкістю і міцністю при нерівномірному відриві, стійкістю до нафтових палив і олій. Представниками поліуретанових клеїв є ПУ- 2, ВК- 5, ВК-П, лейкопат, вилад. Ці клеї токсичні.

Клеї, модифіковані карборанвмістними з'єднаннями мають високу термостійкість. Клей ВК- 20 витримує тривало температуру 350-400 °С і короткочасно 800 °С, має високу тривалу міцність.

Клей циакрин на основі цианоакрилатів марок ЭО № 87 і ЭО № 170 не схильний до старіння, і при зберіганні міцність його зростає.

Клеї на основі кремнійорганічних з'єднань. Ці клеї теплостійкі. Кремнійорганічні полімери не володіють високими адгезійними властивостями внаслідок блокування полярних ланцюгів Si. Про органічними неполярними радикалами, тому

часто ці з'єднання поєднують з іншими смолами. Багато клеїв містять мінеральних наповнювачі. Клеї ВК- 2, ВК- 8, ВК- 15 і інші твердіють при високій температурі. Клеї стійкі до олії, бензину, мають високі діелектричні властивості, не викликають корозії металів і застосовуються для склеювання легованих сталей, титанових сплавів, скло- і азбопластиків, графіту, неорганічних матеріалів. Клеї на основі полікарборансилоксанів мають стійкість до термоокислюваної деструкції, здатні тривало працювати при температурі 600 °С, короткочасно при 1200 °С, мають високу адгезію до різних матеріалів.

Клеї на основі гетероциклічних полімерів. Полібензимидазольні і поліімідні клеї мають добру міцність, високу стійкість до термічної, термоокислювальної і радіаційної деструкції, хімічно стійкі. Клейові з'єднання можуть працювати впродовж сотень годин при температурі 300 °С, а також при криогених температурах. Полібензимидазольний клей випускають під маркою ПБИ-1К, поліімідний - СП- 6. Цими клеями можна склеювати корозійностійкі сталі, титанові сплави, склопластики і різні композиційні матеріали.

Гумові клеї. Гумові клеї призначені для склеювання гуми з гумою і для кріплення гуми до металу, скла та ін. Гумові клеї є розчини каучуків або гумових сумішей в органічних розчинниках. До складу клеїв гарячої вулканізації входить вулканізуючий агент. Склеювання проводять при температурі вулканізації 140-150 °С. З'єднання виходить міцним, часом дещо поступається міцністю цілому матеріалу. При введенні до складу клейової композиції активаторів і прискорювачів отримують клей (процес вулканізації протікає при нормальній температурі), що самовулканізується. Для збільшення адгезії вводять синтетичні смоли (приклад такої композиції клей 88НП). З'єднання виходить досить міцне, стійке до дії морської води. У разі потреби склеювання теплостійких гум на основі кремнійорганічного каучуку і приклеювання їх до металу застосовують клеї, що містять у своєму складі кремнійорганічні смоли (клей КТ- 15, КТ- 30, МАС-1В). Клейові з'єднання можуть працювати при температурах від - 60 до 200-300 °С.

Неорганічні клеї є високотемпературними. Клеї (зв'язки) можуть бути у виді концентрованих водних розчинів

неорганічних полімерів; у вигляді твердих порошоків, які спочатку плавляться, а потім тверднуть, і у вигляді дисперсій. Останні тверднуть або внаслідок хімічної дії порошку і рідини (клеї-цемент), або без хімічної взаємодії при висиханні (клеї-пасти). Застосовують наступні види неорганічних клеїв : фосфатні, керамічні, силікатні. Фосфатні клеї є розчинами фосфатів. Часто до складу клеїв вводять наповнювачі інертні чи активні. Порошки металів утворюють аморфні кислі фосфати. Клей АХФС (на алюмохромфосфатній зв'язці) затвердіває при різних температурах (від 20 до 250 °С); має $\rho = 1520 \text{ кг / м}^3$, $\sigma_{\text{в}} = 3 - 10 \text{ МПа}$, водо- і кислотостійкий, має хорошу адгезію; застосовується для склеювання різних металів, графіту та ін. Клей АФС - алюмофосфатна зв'язка з наповнювачами ZrO_2 і порошком Ti , після термообробки ($t = 600 \text{ °С}$) має $\sigma_{\text{ст}} = 250 \text{ МПа}$.

Керамічні клеї (фрити) є тонкими суспензіями оксидів лужних металів (MgO , Al_2O_3 , SiO_2 та ін.) у воді. Такі клеї наносяться на склеювані поверхні, підсушуються, а потім при невеликому тиску нагріваються до температури плавлення компонентів і витримуються впродовж 15-20 хв. Міцність з'єднання зберігається при температурі 500-1000 °С.

Силікатні клеї. Рідке скло має склеювальну здатність, ним можна склеювати скло, кераміку, скло з металом, азбест. Алюмосилікатна зв'язка (АСС) з різними наповнювачами утворює клеї, що твердіють при 120 °С за 1-2 ч.

Клейові з'єднання найефективніше працюють на зрушення. У клейових з'єднаннях можуть відбуватися рівномірний і нерівномірний відрив і віддирання (відшарування) плівки біля кромки шва. У разі нерівномірного відриву міцність з'єднання у декілька разів менше, ніж при рівномірному відриві. При стискуванні міцність клеїв більша у 10-100 разів, чим при розтягуванні.

Міцність склеювання істотно залежить від температури, причому великий вплив робить вид клею і характер напруженого стану. Теплостійкість клеїв різна. Фенолокаучукові і епоксидні клеї працюють тривало (до 30 000 ч) при температурі 150 °С і вище. Поліароматичні і елементоорганічні клеї витримують

температуру 200-400 °С впродовж 2000 ч; карборанвмістні клеї - до 600 °С впродовж сотень годин.

Склеювальні матеріали з часом «старіють». В умовах експлуатації і при зберіганні склеєних виробів настає окрихчування, яке протікає тим швидше, чим вище температура. Збільшення жорсткості клею викликає зростання концентрації напружень, внаслідок чого міцність падає.

Найбільш високу термостабільність мають поліімідні і полібензімідазольні клеї. Деякі клеї при дії змінних температур втрачають 8-20% міцності. Витривалість - число циклів до руйнування клейового шва - залежить від виду клею. В середньому при несиметричному циклі навантаження число циклів до руйнування складає 106-107. Стійкість клейових з'єднань до тривалої дії навантажень може бути підвищена при армуванні клею волокнистими наповнювачами.

Герметики застосовують для ущільнення і герметизації клепаних, зварних і болтових з'єднань, паливних відсіків і баків, різних металевих конструкцій, приладів агрегатів. Тіколові герметики отримують на основі полісульфідного каучуку. Сірка, що входить до складу основного молекулярного ланцюга, надає плівці високу газо- і паронепроникність. У них висока адгезія до металів, деревини, бетону. Вони стійкі до палива і олій. Промисловістю випускаються тіколові герметики У-ЗОМ і УТ-31. Термін служби герметиків 25 років.

Анаеробні герметики отримують на основі поліакрилатів. Ці герметики випускаються під назвами анатерм і унігерм за кордоном вони називаються локтайдами. При затвердінні вони не дають усадки і не вимагають великих тисків. Плівка герметиків стійка до вібрації і ударів, вони можуть працювати в агресивних середовищах і при високих тисках, тривало при температурі від -200 до 200 °С, короткочасно до температури 300 °С. Міцність з'єднання при зрушенні у разі використання анатерма складає 6-17,5 МПа.

Анаеробні герметики застосовують для герметизації мікрodefектів в зварних з'єднаннях, для контрення болтів, різьбових з'єднань, герметизації трубопроводів та ін. Недоліком цих герметиків є висока вартість.

Кремнійорганічні герметики відрізняються підвищеною теплостійкістю. Представниками їх є віксінт і еластосіл. Віксінт застосовується для поверхневої герметизації металевих з'єднань, електро-, радіоапаратури, для внутрішньошовних клепаних і зварних з'єднань; може працювати при температурі від - 60 до 250 °С; стійкий в різних кліматичних умовах; витримує вібрацію і удари.

Еластосіл застосовується для герметизації металів органічних і силікатних стекел, кераміки.

Герметик УП-5-197С застосовується в судових конструкціях, УП- 6-103 в шахтній апаратурі, УП- 5-105-2 в електрорадіотехнічних виробках. УП-5-122АТ стійкий до палива і олій. Герметики холодного затвердіння можуть працювати тривало при температурі від - 60 до 75 °С, гарячого затвердіння при температурі від - 60 до 140 °С.

Фторкаучукові герметики тепло-, масло-, тпаливостійкі, працюють в агресивних середовищах. Основою їх служать низько- і середньомолекулярні каучуки (Ф-4Д, СКФ- 26 та ін.), у них виключно високі герметизуючі властивості, кислото- і паростійкість. Тривало вони можуть працювати при температурі 250 °С, а 100-200 годин при температурі 300 °С; негорючі; застосовуються марки СКФ-260НМ, СКФ-260НМ-2 та ін. Недоліками цих герметиків являються незадовільна морозостійкість (- 22 °С) хоча вони не розтріскуються при температурі до - 60 °С, окрім того, вони нестійкі до більшості гальмівних рідин; недостатньо пластичні, мають високу вартість.

З поліуретанових герметиків застосовують вилад-13-2М, з поліефирних - ПН- 33, герметик холодного затвердіння використовуваний для герметизації металевих деталей медичного обладнання.

3.8 Вуглеграфітові матеріали

Графіт є одним з алотропічних різновидів вуглецю. Це полімерний матеріал кристалічно пластинчастої будови. Він утворений паралельними шарами гексагональних сіток (площин) (рис. 3.13). У вузлах кожного осередку розташовуються атоми вуглецю. Міжатомна відстань дорівнює 0,143 нм. Між атомами

діють сили міцного ковалентного зв'язку. Окремі площини розташовані на відстані 0,335 нм і пов'язані між собою Ван-дер-Ваальсовими силами. Шарувата структура графіту і слабкий зв'язок між сусідніми площинами обумовлюють анізотропію усіх властивостей кристалів графіту у взаємно перпендикулярних напрямках. Між окремими пластинками в ґратках графіту є вільні електрони, що забезпечують графіту електро- і теплопровідність, металевий блиск. Графіт не плавиться при атмосферному тиску, а при 3700°C сублімує (випаровується), міняючи стадію плавлення, з витратою значної теплової енергії на цей процес (рідкий стан вуглецю може бути досягнуто лише при 4000 °C і тиску вище 10 МПа).

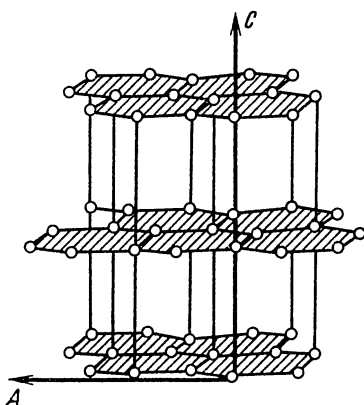


Рисунок 3.13 – Кристалічна ґратка графіту

Графіт зустрічається в природі, а також отримується штучно. Якості природного графіту невисокі, він містить багато домішок, пористий, властивості майже ізотропні. Тому його застосовують лише як антифрикційний матеріал і в електротехніці. Штучні види графіту : технічний і піролітичний (пірографіт). Ці види графіту мають досконалу кристалічну структуру, високу анізотропією властивостей і є високотемпературними конструкційними матеріалами.

Як вхідні матеріали при виробництві технічного графіту застосовують нафтовий кокс і кам'яно-вугільний пек в якості з'єднувальної речовини. Заготовки формуються в процесі

пресування або протяжки. Процес графітизації здійснюється нагріванні заготовок (обпалених при 1200 °С) до 3000 °С. Технічний графіт має ступінь анізотропії фізико-механічних властивостей 3: 1.

Піролітичний графіт отримується з газоподібної сировини. Він є продуктом піролізу вуглеводнів (метану), який осідає на нагрітих до 1000-2500 °С поверхнях форми з технічного графіту або кераміки. Отриманий пірографіт можна відокремити від підкладки і отримати деталь або наносити його у вигляді покриття на різні матеріали з метою захисту їх від дії високих температур. Пірографіт характеризується мірою анізотропії, рівної 100 (і більше):1.

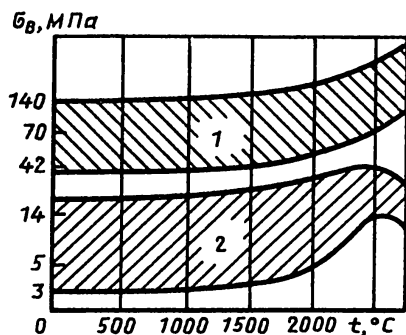
Для підвищення якості технічного графіту застосовується рекристалізація при обтисканні під тиском до 50 МПа і температурі понад 2500 °С, цим підвищуються щільність і міцність графіту. Обробка парами кремнію дає сіліційований графіт, який можна використати при високих температурах і ерозії.

Фізико-механічні властивості штучного графіту. Властивості графіту залежать від природи сировини, технології отримання, щільності, міри орієнтації кристалів та ін. Графіт легко розщеплюється по площині спаяності. Твердість його невелика. Щільність пористого графіту складає 200 - 1200 кг / м³, конструкційного - 1500-1850 кг / м³, пірографіта 1950-2200 кг / м³. Пористість може сягати 80% і більше.

Промисловістю випускаються наступні марки графіту : ПРОГ на основі нафтового коксу, ПГ- 50 - пористий і пірографіт. Графіт є дуже крихким матеріалом. Його міцність при стискуванні вище, ніж при вигині і розтягуванні. Для графіту характерно збільшення міцності і модуля пружності при нагріві. До температури 2200 - 2400 °С міцність технічного графіту підвищується на 40-60% і лише при подальшому нагріві міцність втрачається (рис 3.14)

При температурі вище 1700 °С проявляється повзучість, яка має невелику швидкість при 2300-2900°С і напруженні 30-40 МПа. Питома міцність графіту зберігається високою при нагріві. Графіт добре проводить теплоту. У площині зерен пірографіт має коефіцієнт теплопровідності $\lambda = 372 \text{ Вт / (м К)}$, а в

перпендикулярному напрямі $\lambda = 1,16$ -г- $3,5$ Вт / (м К). Тому його можна використати і як провідник теплоти, і як теплоізолятор. Коефіцієнт лінійного розширення α низький і з підвищенням температури росте незначно. Графіт стійкий до дії теплових ударів. Поєднання особливих властивостей графіту робить його перспективним матеріалом високої жароміцності і теплозахисним матеріалом, працюючим за принципом абляції.



1- пірографіт; 2 – технічний графіт

Рисунок 3.14 – Залежність межі міцності штучних видів графіту при розтязі в поздовжньому напрямі від температури

В умовах застосування графіту при високих температурах коли тепловіддача випромінюванням є вирішальним чинником теплообміну, велике значення має міра чорноти поверхні матеріалу. Міра чорноти графітових матеріалів складає 0,7-0,9, вона зростає при підвищенні температури і шорсткості поверхні.

Графіт має хороші антифрикційні властивості ($f = 0,28$)тому він застосовується в якості антифрикційних матеріалів, основною перевагою яких є здатність працювати без змащування в умовах високих або низьких температур, великих швидкостей, агресивних середовищ і т. п.

Недоліком графіту є схильність його до окислення починаючи від температур 400-800 °С, з виділенням газоподібних продуктів. Тому поверхню графіту захищають введенням легувальних добавок (Nb, Ta, Si), які роблять структуру графіту дрібнозернистою, підвищують його твердість і міцність, або

нанесенням захисних покриттів. Застосовують силіціювання графіту обробкою його поверхні парами кремнезему (при цьому на поверхні графіту утворюється карбід кремнію, що має високу твердість і міцність) або нанесення покриття з кераміки(найчастіше наноситься Al_2O_3).

Графіт застосовують в високонагрітих конструкціях медичного обладнання і у вигляді вуглеграфітових волокнистих виробів.

3.9 Керамічні матеріали

Кераміка - неорганічний матеріал, що отримується з відформованих мінеральних мас в процесі високотемпературного випалення. В результаті випалення (1200-2500 °С) формується структура матеріалу (спікання), і виріб набуває необхідні фізико-механічні властивості.

Технічна кераміка включає штучно синтезовані керамічні матеріали різного хімічного і фазового складу; вона має специфічні комплекси властивостей. Така кераміка містить мінімальну кількість або зовсім не містить глини. Основними компонентами технічної кераміки являються оксиди і безкисневі з'єднання металів. Будь-який керамічний матеріал є багатофазною системою. У кераміці можуть бути присутніми кристалічна, скловидна і газова фази. Кристалічна фаза є визначеною хімічною сполукою або твердим розчином. Ця фаза складає основу кераміки і визначає значення механічної міцності, термостійкості і інших її основних властивостей.

Скловидна фаза знаходиться в кераміці у вигляді прошарків скла, що зв'язують кристалічну фазу. Зазвичай кераміка містить 1-10% склофази, яка знижує механічну міцність і погіршує теплові показники. Проте склоутворюючі компоненти (глинисті речовини) полегшують технологію виготовлення виробів.

Газова фаза є газами, що знаходяться в порах кераміки; по цій фазі кераміку підрозділяють на щільну, без відкритих пор і пористих. Наявність навіть закритих пір небажано, оскільки знижується механічна міцність матеріалу. Більшість видів спеціальної технічної кераміки має щільну структуру, що

спеклася, полікристалічної будови, для її отримання застосовують специфічні технологічні прийоми.

Враховуючи, що більшість керамічних матеріалів мають низьку в'язкість і пластичність і відповідно низьку тріщиностійкість для атестації виробів застосовують методи механіки руйнування з визначенням коефіцієнта інтенсивності напружень K_{Ic} . Одночасно будують діаграму, що покаже кінетику зростання дефекту.

Кількісно в'язкість руйнування кристалічної кераміки і скла складає близько $1-2 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$, тоді як для металів значення K_{Ic} значно вище (більше $40 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$). Міцність хімічних міжатомних зв'язків, завдяки якій керамічні матеріали мають високу твердість, хімічну і термічну стійкість, одночасно обумовлює їх низьку здатність до пластичної деформації і схильність до крихкого руйнування. Можливі два підходи до підвищення в'язкості руйнування керамічних матеріалів. Один з них традиційний, пов'язаний з вдосконаленням способів подрібнення і очищення порошоків, їх ущільнення і спікання. Другий підхід полягає в гальмуванні зростання тріщин під навантаженням. Існує декілька способів вирішення цієї проблеми. Один з них ґрунтований на тому, що в деяких керамічних матеріалах, наприклад, в діоксиді цирконію ZrO_2 , під тиском відбувається перебудова кристалічної структури. Початкова структура тетрагону ZrO_2 переходить в моноклинну, таку, що має на 3-5% більший об'єм.

Розширюючись, зерна ZrO_2 стискають тріщину, і вона втрачає здатність до поширення (рис. 3.15, *a*). При цьому опір крихкому руйнуванню зростає до $15 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$. Другий спосіб (рис. 3.15, *б*) полягає в створенні композиційного матеріалу шляхом введення в кераміку волокон з міцнішого керамічного матеріалу, наприклад карбіду кремнію SiC . Тріщина, що розвивається, на своєму шляху зустрічає волокно і далі не поширюється. Опір руйнуванню склокераміки з волокнами SiC зростає до $18-20 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$, істотно наближаючись до відповідних значень для металів.

Третій спосіб полягає в тому, що за допомогою спеціальних технологій увесь керамічний матеріал пронизують мікротріщинами (рис. 3.15, в).

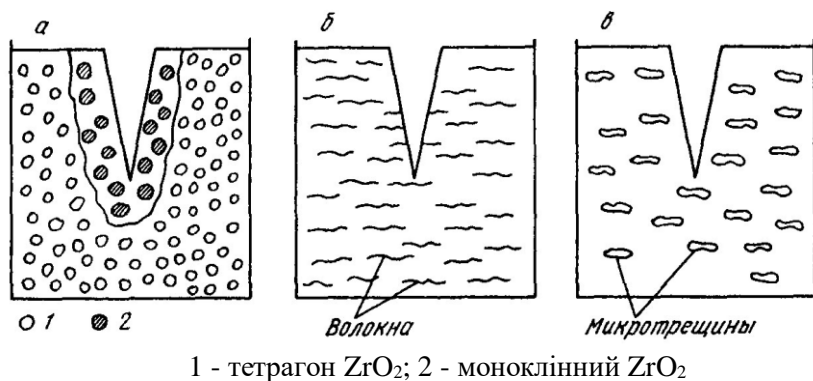


Рисунок 3.15 – Схема зміцнення конструкційної кераміки включеннями ZrO₂(а), волокнами (б) і дрібними тріщинами (в)

При зустрічі основної тріщини з мікротріщиною кут у вістрі тріщини зростає, відбувається затуплення тріщини і вона далі не поширюється. Певний інтерес представляє фізико-хімічний спосіб підвищення надійності кераміки. Він реалізований для одного з найбільш перспективних керамічних матеріалів на основі нітриду кремнію Si₃N₄. Спосіб ґрунтований на утворенні певного стехіометричного складу твердих розчинів оксидів металів в нітриді кремнію, що дістали назву сіалонів. Прикладом високоміцної кераміки, що утворюється в цій системі, є сіалони складу Si_{6-x}Al_xN_{8-x}O_x; де x - число заміщених атомів кремнію, азоту в нітриді кремнію, складник від 0 до 4,2. Важливою властивістю сіалонітової кераміки є стійкість до окислення при високих температурах, значно більш висока, ніж у нітриду кремнію.

Необхідність виготовлення виробу з непластичних матеріалів привела до розробки методів формування штучних, в основному кристалічних, матеріалів. Основні методи формування : литво з водних суспензій в пористі форми; пресування порошкоподібних мас в різних варіантах; обточування заготовок, що відпресували з

пластифікованих мас; литво гарячих шлікерів під тиском; екструзія пластифікованих мас; пресування при високих температурах (гаряче пресування), плівкове литво.

Окрім цих основних методів розроблені інші методи спеціально для виготовлення виробів певної форми і розмірів. Такими методами є, наприклад, електрофоретичне осадження, плазмове напилення, осадження плівок з газового середовища. Проте ці методи мають обмежене застосування для виготовлення деяких видів керамічних виробів. Вибір того або іншого методу залежить головним чином від форми, потрібної точності розмірів виробів, їх властивостей, масштабу виробництва, а іноді і від інших технологічних і економічних чинників. Універсального методу виготовлення виробів немає. Для виготовлення будь-якого виробу найбільш раціональний і економічний завжди буде який-небудь один метод.

Литво з водних суспензій в пористі форми використовують головним чином для виготовлення тонкостінних виробів (наприклад, тиглів) з чистих оксидів - Al_2O_3 , ZrO_2 та ін. Застосовують головним чином гіпсові, а також полівінілхлоридні, металеві і керамічні форми.

Ливарні шлікери, утворені глинистими мінералами і оксидними кристалічними фазами, відрізняються один від одного будовою і властивостями. Для досягнення ливарної в'язкості водної суспензії мас, що глино-вмістних, потрібно високу (приблизно 50- 60%) вологість. Тільки при введенні електроліту, що викликає ефект так званого розрідження, ливарну вологість знижують до 31-35% і литво в гіпсові форми стає практично можливим і доцільним.

Ливарні шлікери чистих оксидів є системою, що складається з тонкодисперсних частинок оксиду розміром 0-5 мкм, що знаходяться в зваженому стані в дисперсійному середовищі. Для запобігання осідання частинок їх слід диспергувати тим більше, чим більше їх щільність. Великий розмір частинок може привести до швидкого і небажаного розшарування шлікера.

Для надання оксидним суспензіям стійкості вводять найчастіше кислоти, особливо HCl , що не залишає після випалення мінерального залишку. HCl утворює на поверхні окисних частинок оксихлориди, які і є стабілізаторами.

Приготування ливарних шлікерів з оксидних матеріалів найчастіше є продовженням процесу відмивання від заліза мелених в сталевому млині оксидних порошоків. Відмиту від домішок заліза суспензію доводять до необхідної вологості (30-35%) і кислотності додаванням чистих H_2O і HCl . Для надання необхідної механічної міцності відлитим і висушеним виробам в суспензію рекомендується вводити до 5% органічних склеювальних добавок, наприклад сечовиноформальдегідну смолу та ін.

Пресування порошкоподібних мас -один з найбільш поширених способів виготовлення виробів з технічної кераміки. Цим способом виготовляють головним чином дрібні деталі порівняно простої геометричної форми з висотою значно меншою, ніж діаметр або довжина і ширина (гідравлічний діаметр).

Маси, вживані для виготовлення виробів технічної кераміки, дуже різноманітні за складом і, що особливо важливо для процесу пресування, за вмістом в них пластичних єднальних глин. Маси, що містять єднальні глини, при незначному зволоженні (до 8-10%) отримують після пресування достатню міцність за рахунок пластичних і єднальних властивостей глин і не вимагають спеціальних прийомів зміцнення.

Велика кількість мас не містить глини і позбавлена властивостей пластичності. Для поліпшення властивостей пресування таких порошоків, підвищення міцності виробів, що відпресували, в порошки вводять тимчасові технологічні зв'язки, наприклад розчини полівінілового спирту і декстрину, парафін, віск, різні смоли і інші органічні сполуки.

Тривала практика показала, що виготовлення виробів пресуванням з тонко дисперсних порошоків зв'язане з великими труднощами. Для усунення їх нині широко застосовується так звана грануляція порошоків. Гранули є конгломератом окремих найдрібніших частинок, пов'язаних в єдиний ущільнений агрегат. Грануляція тонкодисперсних порошоків переслідує наступні цілі: отримання гранул, позбавлених повітряних пор, тобто попереднє ущільнення порошку; поліпшення сипучості пресс-порошка, що досягається за рахунок усунення в процесі грануляції тонких фракцій; підвищення повітропроникності пресс-порошка,

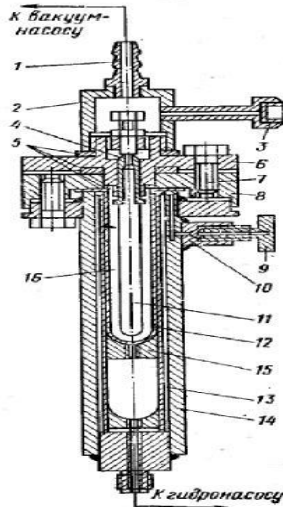
внаслідок чого видалення повітря при пресуванні полегшується. Гранульований прес-порошок має (завдяки майже повному видаленню повітря з гранул) більшу щільність, хороші властивості пресування.

Пластичність порошку визначається кількістю введеної технологічної зв'язки. При малій її кількості пори між зернами заповнюються лише частково і в порошок або гранулах залишається повітря. Пластична деформація таких гранул ускладнена, особливо якщо вони заздалегідь спресовані при високому тиску. Коли зв'язка складає 25-40% за об'ємом, тобто практично наближається або навіть дещо перевершує теоретичну пористість, прес-порошок набуває здатність до пластичної деформації під впливом прикладеного тиску. У таких порошках контакт між твердими частинками здійснюється через плівки зв'язки, що заповнює простір пор. Газова фаза в таких гранулах майже відсутня. Високопластичні прес-порошки використовують головним чином для так званого штампування при відносно низькому тиску (10-20 МПа).

Вироби пресують на пресах механічних, у тому числі ударної дії, або гідравлічних. Преси для пресування деяких виробів автоматизовані. Режим пресування залежить від форми і розміру виробу, властивостей прес-порошків і особливостей пресу.

Тиск пресування коливається в дуже широких межах - від 50 до 250 МПа залежно від перерахованих чинників. Для малопластичних мас з малим змістом глини або іншої технологічної зв'язки такий тиск має бути більш високим, ніж для пластичних мас.

Останнім часом у виробництві керамічних виробів знайшов застосування метод гідростатичного пресування (рис. 3.16), що є різновидом загального методу пресування. Цей метод ґрунтований на рівномірному обтиску порошку, поміщеного в гумову еластичну форму, рідиною (водою, оліями, гліцерином), що знаходиться під тиском. В цьому випадку тиск рівномірно передається по усіх напрямках, і виріб, що відпресований, набуває таку рівну щільність, яка не може бути досягнута при спрямованому пресуванні виробів уздовж якої-небудь однієї осі виробу.



1 – штуцер для підключення вакуумної системи; 2 – ковпак; 3-штуцер для підключення вакуумметра; 4 – втулка поглинача; 5-прокладка; 6 – кришка; 7 – болт; 8 – кільце; 9 – вентуз; 10 – втулка; 11- рол; 12 – сорочка; 13 – обмежувач; 14 – камера пресування; 15 – піддон, що переміщується; 16 – порошок, що пресується

Рисунок 3.16 – Схема гідростатичного пресування

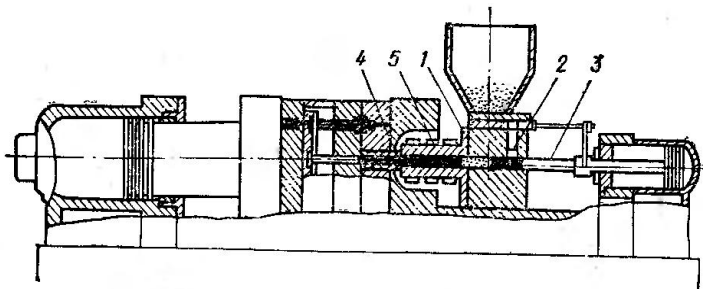
При гідростатичному пресуванні відносна щільність пресовок зазвичай вище, ніж при інших способах формування. Тому в деяких видах виробництва проміжні заготовки допресовують методом гідростатичного пресування. Для отримання виробів, що рівномірно відпресували, необхідно, щоб порошок був ретельно і рівномірно розподілений між стінками гумової форми. Це досягається застосуванням гранульованих і фракціонованих пластифікованих пресс-порошків. Крім того, має бути хороша дегазація форми і пресс-порошка, що запобігає запресування повітря у виріб. При виготовленні виробів складної конфігурації форму піддають вібрації, що забезпечує однорідне і повне її заповнення. Тиск гідростатичного пресування залежить від форми і розмірів виробу, необхідної щільності, але головним

чином від властивостей пресс-порошка і його зв'язність і складає від декількох десятків до декількох сотень МПа. Зі збільшенням тиску пресування збільшується металоємність форми і ускладнюється конструкція. Глиновмістні порошки пресують при досить низьких тисках (10-30 МПа), а малопластичні оксидні матеріали, пластифіковані органічними зв'язками, необхідно пресувати при тиску 200-500 МПа.

Існують два методи литва під тиском, що відрізняються один від одного головним чином видом тимчасової зв'язки і методом її введення, властивостями і температурою її плавлення, а також принципом дії і облаштування машин, що формують, способами видалення органічної зв'язки і випалення. Ці відмінності істотно міняють увесь технологічний процес по кожному методу.

Перший метод ґрунтований на застосуванні термореактивних органічних смол, а в деяких випадках на комбінації термореактивних і термопластичних речовин.

Особливість методу: попередня пластифікація порошоків при температурі 150-200 °С залежно від властивостей термореактивної смоли; грануляція пластифікованої і охолодженої маси; застосування формувальних ливарних машин поршневої дії (рис. 3.17), подібних до машин для литва виробів з пластичних мас.



1 – камера, що підігрівається; 2 – дозатор; 3 – плунжер;
4 – сопло; 5 - нагрівачі

Рисунок 3.17 – Схема формувальної ливарної машини

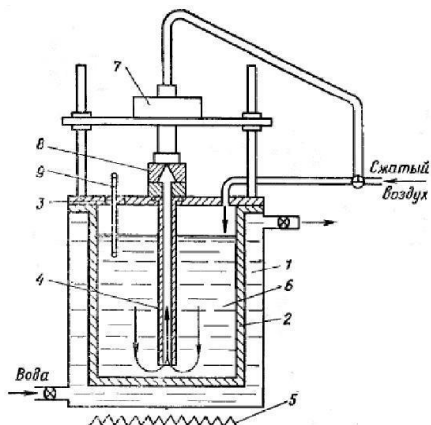
Другий метод виробництва виробів литвом під тиском, розроблений П. О. Грибовским і широко вживаний у виробництві

технічної кераміки, ґрунтований на застосуванні термопластичного органічного пластифікатора. Литво виробів роблять на спеціальних литних машинах, передавальний тиск стислим повітрям. Зв'язка видаляється з виробу в спеціальних засипках при 700-1200 °С. В якості термопластичної технологічної зв'язки застосовують головним чином парафін.

В результаті змішування керамічного порошку з термопластичним пластифікатором при температурі дещо більш високій, ніж температура його плавлення, утворюється так званий ливарний шлікер. Шлікер є структурованою дисперсною системою, яку можна охарактеризувати пластичною в'язкістю і граничною напруженям зрушення. Значення цих показників залежить від властивостей дисперсійного середовища і дисперсної керамічної фази, а також від їх можливої взаємодії.

Литво під тиском полягає в нагнітанні гарячого шлікера в холодну або охолоджувану металеву форму прикладанням тиску 0,2-0,4 МПа в термостатований резервуар (рис. 3.18). Заповнену шлікером форму витримують під тиском впродовж часу, достатнього для твердіння відливок певних розмірів. Цей час коливається від декількох секунд для дрібних виробів до декількох хвилин для великих. При охолодженні шлікера відбувається скорочення його об'єму, тому у форму додають шлікер до повного її об'єму. Витримують і охолоджують форму з виробом під тиском. На якість і структуру відливок впливають раніше розглянуті властивості шлікера, а також режим литва. Певний вплив може здійснити конструкція форми. Ливник розташовують так, щоб шлікер в ньому застиг в останню чергу. Усі перераховані умови взаємозв'язані, бо властивості шлікера визначають деякі технологічні параметри. На якість відливань впливає передусім температурний режим лиття і перегрівання шлікера веде до появи великих усадок, зниження щільності, збільшення тривалості твердіння і інших небажаних явищ. Зазвичай оптимальна температура шлікера при литті 65-70°С. Форму охолоджують до 10- 20°С залежно від конфігурації виробів. Охолодження рекомендується вести від периферії до отвору ливника. Тиск при відливанні і охолодженні зазвичай підтримують 0,2-0,4 МПа. Збільшення тиску не приводить до підвищення щільності відливок.

При конструюванні форм для литва мають бути правильно визначені розмір, переріз і місце розташування ливників, передбачені повітряна каналізація форми, найбільш сприятливі умови охолодження шликера і відведення теплоти і найпростіше вирішено питання про роз'єм форми і витягування відливої заготовки. Особливо складні ці питання при конструюванні багатомісної форми.



1- термостатний бак з рідиною, що підігрівається; 2 – бак для шликера; 3- вікно для завантаження; 4 – ливарна трубка; 5 – електропідігрівач; 6- шликер; 7 – притискний пристрій; 8 – ливарна форма; 9 - термометр

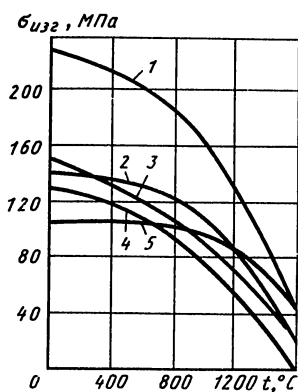
Рисунок 3.18 – Принципова схема ливарного апарату

Останнім часом розроблений метод отримання пористих матеріалів з пористістю 30-40% з сферичних частинок, що спеціально виготовляються, так званих мікросфер діаметром 5 - 102 мкм. При застосуванні порожнистих мікросфер загальна пористість виробу може бути доведена до 70%. Сфероїдизація частинок з оксидів або інших сполук здійснюється: за одним способом - різким охолодженням у воді розпорошеного розплаву цієї речовини; за іншим способом речовину плавлять із застосуванням низькотемпературної плазми і подальшим розпиленням. Найдрібніші частинки-краплі розплаву під дією сил

поверхневого натягнення набувають сферичної форми, яка і зберігається при охолодженні.

3.10 Властивості та застосування кераміки в медицині

Кераміка на основі чистих оксидів. У виробництві оксидної кераміки використовують в основному наступні оксиди: Al_2O_3 (корунд), ZrO_2 , MgO , CaO , BeO , ThO_2 , UO_2 . Структура кераміки однофазна полікристалічна. Окрім кристалічної фази може міститися невелика кількість газів (пори) і скловидної фази, яка утворюється в результаті наявності домішок у початкових матеріалах.



1 – ZrO_2 (стабілізований MgO); 2 – шпінель ($MgO \cdot Al_2O_3$); 3- Al_2O_3 (корунд); 4- BeO ; 5 – MgO .

Рисунок 3.19 – Залежність границі міцності при згині спеченої оксидної кераміки від температури

Температура плавлення чистих оксидів перевищує $2000\text{ }^\circ\text{C}$, тому їх відносять до класу високовогнетривких. Як і для інших неорганічних матеріалів, оксидна кераміка має високу міцність при стискуванні в порівнянні з міцністю при розтягуванні або вигині; міцнішими є дрібнокристалічні структури, оскільки при крупнокристалічній будові на межі між кристалами виникають значні внутрішні напруження.

З підвищенням температури міцність кераміки знижується (рис. 3.19). При використанні матеріалів в області високих температур важливою властивістю є окислюваність. Кераміка з чистих оксидів, як правило, не схильна до процесу окислення.

Кераміка на основі Al_2O_3 (корундова) має високу міцність, яка зберігається при високих температурах, хімічно стійка, відмінний діелектрик. Термічна стійкість корунду невисока. Кераміку з щільною структурою використовують як вакуумну, пористу - як термоізоляційний матеріал. У корундових тиглях проводять плавлення різних металів, оксидів, шлаків. Корундовий матеріал мікроліт (ЦМ- 332) за властивостям перевершує інші інструментальні матеріали, його густина до 3960 кг / м^3 , $\sigma_{ст}$ до 5000 МПа, твердість 92-93 HRA і червоностійкість до $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. З мікроліта виготовляють різні пластинки, філь'єри, насадки, матриці та ін.

Особливістю оксиду цирконію (ZrO_2) є слабокислотна чи інертна природа, низький коефіцієнт теплопровідності. Рекомендовані температури застосування кераміки з ZrO_2 $2000 - 2200 \text{ }^\circ\text{C}$; вона використовується для виготовлення ізоляції печей, як покриття на металах для захисту останніх від дії температур.

Кераміка на основі оксидів магнію і кальцію стійка до дії основних шлаків різних металів, у тому числі і лужних. Термічна стійкість їх низька. Оксид магнію при високих температурах летючий, оксид кальцію здатний до гідратації навіть на повітрі. Їх застосовують для виготовлення, пірометричної апаратури, медичних приборів і т. д.

Кераміка на основі оксиду берилію відрізняється високою теплопровідністю, що надає їй високу термостійкість. Характеристики міцності матеріалу невисокі. Оксид берилію здатен розсіювати іонізуюче випромінювання високих енергій, має високий коефіцієнт уповільнення теплових нейтронів.

Кераміка на основі оксидів торію і урану має високу температуру плавлення, але має високу густину і радіоактивна. Безкиснева кераміка. До тугоплавких безкисневих сполук відносяться сполуки елементів з вуглецем (MeC) - карбіди, з бором (MeB) - бориди, з азотом (MeN) - нітриди з кремнієм ($MeSi$) - силіциди і з сіркою (MeS) - сульфіди. Ці сполуки відрізняються високими вогнетривкістю ($2500-3500 \text{ }^\circ\text{C}$), твердістю (іноді як у

алмазу) і зносостійкістю по відношенню до агресивних середовищ. Матеріали мають високу крихкість. Опір окисленню при високих температурах (окалиностійкість) карбідів і боридів складає 900-1000 °С дещо нижче воно у нітриду. Силіциди можуть витримувати температуру 1300-1700 °С (на поверхні утворюється плівка кремнезему).

Карбіди. Широке застосування отримав карбід кремнію – карборунд (SiC). Він має високу жаростійкість (1500 - 1600 °С), високу твердість, стійкий до кислот і нестійкий до лугів; застосовується для нагрівальних стрижнів, захисних покриттів графіту.

Бориди. Ці з'єднання мають металеві властивості їх електропровідність дуже висока ($\rho_v = (12 - 57) 10^{-1}$ Ом м). Вони зносостійкі, тверді, стійкі до окислення. У техніці отримали поширення дибориди тугоплавких металів (TiB₂, ZrB₂ та ін.). Їх легують кремнієм або дисиліцидами, що робить їх стійкими до температури їх плавлення. Диборид цирконію стійкий в розплавах алюмінію, міді, чавуну, стали та ін. Його використовують для виготовлення термопар, працюючих при температурі понад 2000 °С в агресивних середовищах, труб, ємностей, тиглів. Покриття з бориду підвищують твердість, хімічну стійкість і зносостійкість виробів.

Нітриди. Нітриди являються високотермостійкими матеріалами, мають низькі теплопровідність і електропровідність. При звичайній температурі це ізолятори, а при високих температурах - напівпровідники. З підвищенням температури коефіцієнт лінійного розширення і теплоємність збільшуються. Твердість і міцність нітриду менші, ніж твердість і міцність карбідів і бориду. У вакуумі при високих температурах вони розкладаються. Вони стійкі до окислення, дії металевих розплавів. Нітрид бору α - BN - «білий графіт» - має гексагональну, графітоподібну структуру. Це м'який порошок стійкий до нейтральної і відновної - атмосфері використовується як вогнетривкий, мастильний матеріал, вироби з нього термостійкі. Спечений нітрид бору хороший діелектрик при 1800 °С у безкисневому середовищі. Найбільш чистий нітрид бору застосовується в якості матеріалу електронного

устаткування обладнання. Іншою модифікацією являється β - BN - алмазоподібний нітрид бору з кубічною структурою, званий ельбором. Його отримують при високому тиску і температурі 1360 °C у присутності каталізатора. Густина ельбору 3450 кг / м³, температура плавлення 3000 °C. Він є заміником алмазу, стійким до окислення до 2000 °C (алмаз починає окислюватися при температурі 800 °C).

Нітрид кремнію (Si₃N₄) стійкіший на повітрі і в окислювальній атмосфері до 1600 °C. По питомій міцності при високих температурах Si₃N₄ перевершує всі конструкційні матеріали, а за вартістю він дешевший за жароміцні сплави у декілька разів. Нітрид кремнію міцний зносостійкий, жароміцний матеріал. Він стійкий до корозії і ерозії, не боїться перегрівання теплонавантажених деталей.

Силіциди відрізняються від карбідів і бориду напівпровідниковими властивостями, окалиностійкістю, вони стійкі до дії кислот і лугів. Їх можна застосовувати при температурі 1300 - 1700 °C, при 1000 °C вони не реагують з розплавленим свинцем оловом і натрієм. Дисиліцид молібдену (MoSi₂) використовується найбільш широко в якості стабільного електронагрівача в печах при температурі 1700 °C впродовж декількох тисяч годин. Із спеченого MoSi₂ виготовляють лопатки газових турбін, соплові вкладиші двигунів; його використовують як твердий мастильний матеріал для підшипників, для захисних покриттів тугоплавких металів від високотемпературного окислення.

Сульфіди. З сульфідів знайшов практичне застосування тільки дисульфід молібдену (MoS₂), що має високі антифрикційні властивості. Його застосовують в якості сухого вакуумстійкого мастильного матеріалу. Робочі температури на повітрі від - 150 до 435 °C, у вакуумі до 1100 °C, в інертному середовищі до 1540 °C. Дисульфід молібдену електропровідний, немагнітний, стійкий до радіації, води, інертних олій, кислот, окрім концентрованих HCl, HNO₃ і царській горілки. При температурі вище 400 °C починається процес окислення з утворенням оксидної плівки, а при 592 °C утворюється MoO₃, що є абразивом.

3.11 Неорганічне скло та склокристалічні матеріали

Неорганічне скло слід розглядати як особливого виду затверділий розчин - складний розплав високої в'язкості кислотних і основних оксидів.

Склоподібний стан є різновидом аморфного стану речовини. При переході скла з розплавленого рідкого стану в тверде аморфне в процесі швидкого охолодження і наростання в'язкості неупорядкована структура властива рідкому стану, як би «заморожується». У зв'язку з цим неорганічне скло характеризується невпорядкованістю і неоднорідністю внутрішньої будови.

Склоутворюючий каркас скла має неправильну просторову сітку з кремнійкисневими тетраедрами. При частковому ізоморфному заміщенні кремнію в тетраедрах, наприклад на алюміній або бор, утворюється структурна сітка алюмосилікатного або боросилікатного скла. Іони лужних (Na, K) і лужноземельних (Ca, Mg, Ba) металів називаються модифікаторами; у структурній сітці скла вони розташовуються в проміжках угруповань тетраедрів. Введення Na_2O або інших модифікаторів розриває міцні зв'язки Si-O-Si і знижує міцність, термо- і хімічну стійкість скла, одночасно полегшуючи технологію його виробництва. Більшість видів скла мають рихлу структуру з внутрішньою неоднорідністю і поверхневими дефектами.

До складу неорганічного скла входять склоутворюючі оксиди кремнію, бору, фосфору, германію, миш'яку, що утворюють структурну сітку і модифікуючі оксиди натрію, калію, літію, кальцію, магнію, барію, змінюючи фізико-хімічні властивості скломаси. Крім того, до складу скла вводять оксиди алюмінію, заліза, свинцю, титану, берилію та ін., які самостійно не утворюють структурний каркас, але можуть частково заміщати склоутворюючі оксиди і надавати склу потрібні технічні характеристики. У зв'язку з цим промислові видискла є складними багатокомпонентними системами.

Скло класифікують за рядом ознак: за склоутворюючою речовиною, за вмістом модифікаторів і за призначенням. Залежно від хімічної природи склоутворюючої речовини скла

підрозділяють на силікатні, алюмосилікатні, боросилікатні, алюмоборосилікатні, алюмофосфатні та ін. За вмістом модифікаторів скло буває лужним (що містять оксиди Na_2O , K_2O), безлужними і кварцевими. За призначенням усі види скла підрозділяють на технічні (оптичні, світлотехнічні, електротехнічні, хіміко- лабораторні, приладові, трубні); будівельні (віконні, вітринні, армовані, склоблоки) і побутові (склотара; посудні, побутові дзеркала і т. п.).

Технічне скло у більшості відносяться до алюмоборосилікатної групи і відрізняються різноманітністю оксидів, що входять в їх склад. Випускаються промисловістю у вигляді готових виробів, заготовок або окремих деталей.

Загальні властивості скла. При нагріві скло плавиться в деякому температурному інтервалі, який залежить від складу. Густина скла коливається від 2200 до 6500 кг / м³(для скла з оксидами свинцю або барію вона може досягати 8000 кг / м³). Механічні властивості скла характеризуються високим опором стискуванню (500-2000 МПа), низькою границею міцності при розтягуванні (30-90 МПа) і вигині (50-150 МПа). Модуль пружності високий(45-100 МПа), коефіцієнт Пуассона 0,184 - 0,26. Твердість скла, як і інших неорганічних матеріалів, часто визначається наближеним методом дряпання за мінералогічною шкалою Мооса і дорівнює 5-7 одиницям (за 10 одиниць прийнята твердість алмазу, за одиницю - тальку). Ударна в'язкість скла низька (1,5-2,5 кДж / м²), воно крихке. Більш високі механічні характеристики мають скла безлужного складу і кварцеві.

Найважливішими специфічними властивостями скла є їх оптичні властивості: світлопрозорість, відображення, розсіяння, поглинання і заломлення світла. Звичайне незабарвлене листове скло пропускає до 90%, відбиває приблизно 8% і поглинає близько 1% видимого і частково інфрачервоного світла; ультрафіолетове випромінювання поглинається майже повністю. Кварцеве скло є прозорим для ультрафіолетового випромінювання.

Коефіцієнт заломлення скла складає 1,47-1,96, коефіцієнт розсіяння (дисперсії) знаходиться в інтервалі 20-71. Скло з великим змістом PbO поглинає рентгенівське випромінювання. Коефіцієнт лінійного розширення скла складає від

$5,6 \times 10^{-7} \text{ c}^{-1}$ (кварцеве) до $90 \times 10^{-7} \text{ c}^{-1}$ (будівельне), коефіцієнт теплопровідності $0,7-15 \text{ Вт / (м К)}$. Для більшості видів скла термостійкість коливається від 90 до $170 \text{ }^\circ\text{C}$, а для кварцевого скла вона складає $800-1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Механічна міцність і термостійкість скла можуть бути підвищені гартуванням і термічним зміцненням.

Гартування полягає в нагріві скла до температури вище температури склування і подальшому швидкому і рівномірному охолодженні в потоці повітря або в олії. При цьому опір статичним навантаженням збільшується в 3-6 разів, ударна в'язкість в 5-7 разів. При гартуванні підвищується також термостійкість скла.

Термохімічне зміцнення ґрунтоване на глибокій зміні структури скла і властивостей його поверхні. Скло піддається гартуванню в підігрітих кремнійорганічних рідинах, в результаті чого на поверхні матеріалу утворюються полімерні плівки; цим створюється додаткове, в порівнянні з результатом звичайного гартування, зміцнення. Підвищення міцності і термостійкості можна отримати травленням загартованого скла плавиковою кислотою, внаслідок чого усуваються поверхневі дефекти, що знижують його якість.

Силікатні триплекси є двома листами загартованого скла (завтовшки 2-3 мм), склеєні прозорою еластичною полімерною плівкою. При руйнуванні триплексу утворюються негострі осколки які утримуються на полімерній плівці. Триплекси бувають плоскими і гнутими.

Термопан - тришарове скло, що складається з двох листів стекол і повітряного проміжку між ними. Цей повітряний прошарок забезпечує теплоізоляцію.

Застосування технічного скла. Оптичне скло, вживані в оптичних приладах і інструментах, підрозділяють на крони, що відрізняються малим заломленням, і флінти - з високим вмістом оксиду свинцю і великими значеннями коефіцієнта заломлення. Важкі флінти не пропускають рентгенівське випромінення.

Кварцеве скло внаслідок високої термічної і хімічної стійкості застосовують для виготовлення, чаш, труб, наконечників, лабораторного посуду. Близьке за властивостями

до кварцевого скла, але технологічніше, кварцодне (кремнеземне) скло використовують для електроколб і т. д.

Такі види скла, як електропровідні (напівпровідникові): халькогенідні і оксидні ванадієві, знаходять широке застосування в якості термісторів, фотоопорів.

Теплозвукоізоляційні скловолкнисті матеріали. Ці матеріали мають рихловолкнисту структуру з великим числом повітряних прошарків, волокна в них розташовуються безладно. Така структура надає матеріалу малу об'ємну масу (20-130 кг / м³), низьку теплопровідність 0,030 - 0,0488 Вт / (м К). Різновидами скловолкнистих матеріалів є скловата, застосування якої обмежене її крихкістю; скломати - матеріали АСИМ, АТИМС, АТМ- 3, що складаються із скловолкна, розташованого між двома шарами склотканини чи склосітки, прострочених склонитками. Вони застосовуються у інтервалі температур від - 60 до 600 °С. Іноді скловолкно поєднують з термореактивною смолою, що надає матам більш стійку рихлу структуру (матеріал АТИМСС), вони працюють при температурі до 150 °С. Матеріали, що виробляються з короткого волокна і синтетичних смол, називаються плитами. Коефіцієнт звукопоглинання плит при частоті 200-800 Гц рівний 0,5; при частоті 8000 Гц - 0,65. Скловату, мати, плити застосовують для теплозвукоізоляції, в медичній холодильній техніці ними ізолюють різні трубопроводи, автоклави і т. д.

Ситали отримують на основі неорганічного скла шляхом при повній або частково керованій кристалізації. Термін «ситали» утворений від слів: скло і кристали. За кордоном їх називають склокерамікою, пірокерамікою. По структурі і технології отримання ситали займають проміжне положення між звичайним склом і керамікою. Від неорганічного скла вони відрізняються кристалічною будовою, а від керамічних матеріалів - більш дрібнозернистою і однорідною мікрокристалічною структурою (рис. 3.20).

Ситали отримують шляхом плавлення скляної шихти спеціального складу з добавкою нуклеаторов (каталізаторів) охолодження розплаву до пластичного стану і формування з його виробів методами скляної технології і подальшої ситалізації

(кристалізації). Ситалові виробу отримують також порошковим методом спікання.

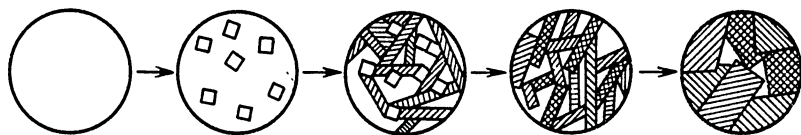


Рисунок 3.20 – Схема кристалізації скла при утворенні ситалів з використанням каталізаторів

До складу скла, вживаного для отримання ситалів, входять оксиди Li_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO та ін.; каталізатори кристалізації (нуклеатори). До числа останніх відносяться солі світлочувливих металів Au , Ag , Cu , які являються колоїдними барвниками і знаходяться в склі у вигляді найдрібніших колоїднодисперсних частинок, а також фтористі і фосфатні з'єднання, TiO_2 і інші, глушники, що розподіляються в склі у вигляді погано розчинних частинок. Нуклеатори мають кристалічну решітку, подібну кристалічним фазам, що виділяються із скла, і здатні в певних умовах утворювати центри кристалізації, приводячи до рівномірної кристалізації усієї маси скла.

Ситали підрозділяють на фотоситали, термоситали і шлакоситали. Фотоситали отримують із скла літєвої системи з нуклеаторами - колоїдними барвниками. Фотохімічний процес протікає при опроміненні скла ультрафіолетовими або рентгенівськими променями, при цьому зовнішній вигляд скла не змінюється. Процес кристалізації відбувається при повторному нагріванні виробів.

Термоситали виходять із стекол систем $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ і інших з добавкою TiO_2 , FeS і т. п. нуклеаторів. Кристалічна структура ситалу створюється тільки в результаті повторної термообробки заздалегідь відформованих виробів.

Структура ситалів багатозерна, складається із зерен одної чи декількох кристалічних фаз, скріплених між собою скловидним прошарком. Частка кристалічної фази коливається від 30 до 95%.

Розмір кристалів зазвичай не перевищує 1-2 мкм. На вигляд ситали можуть бути непрозорими і прозорими (кількість склофази до 40%).

Шлакоситали отримують на основі доменних шлаків і каталізаторів (сульфати, порошки заліза та ін.); вводяться сполуки фтору для посилення ситалізації. На відміну від звичайного скла, властивості якого визначаються в основному його хімічним складом, для ситалів вирішальне значення мають структура і фазовий склад. Причина цінних властивостей ситалів полягає в їх винятковій дрібнозернистості, майже ідеальній полікристалічній структурі.

Властивості ситалів ізотропні. У них абсолютно відсутня всяка пористість. Усадка матеріалу при його переробці незначна. Велика абразивна стійкість робить їх малочутливими до поверхневих дефектів. Густина ситалів лежить в межах 2400 - 2950 кг/м³.

Міцність ситалу залежить від температури: до температури 700-780 °С міцність матеріалу зменшується трохи, при більш високих температурах швидко падає. Жароміцність ситалів під навантаженням складає 800-1200 °С.

Склокристалічні матеріали мають високу хімічну стійкість до кислот і лугів, не окислюються навіть при високих температурах. Вони газонепроникні і володіють нульовим водопоглинанням. Хороші діелектрики. Застосування ситалів визначається їх властивостями. З ситалів виготовляють підшипники, оболонки вакуумних електронних приладів, деталі радіоелектроніки медичних приладів.

ВИКОРИСТОВАНА ТА РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Інженерне матеріалознавство: підручник / О. М. Дубовий, Ю. О. Казимиренко, Н. Ю. Лебедева, С. М. Самохін. – Миколаїв: НУК, 2009. – 444 с.
2. **Попович В. В.** Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство : підручник / В. В. Попович, В. В. Попович. – Львів: Світ, 2006. – 624 с.
3. **Пахолук А. П.** Основи матеріалознавства та конструкційних матеріалів: посібник / А. П. Пахолук, О. А. Пахалук. – Львів: Світ, 2005. – 172 с.
4. **Бялік О. М.** Металознавство: підручник / О. М. Бялік, В. С. Черненко, В. М. Писаренко, Ю. Н. Москаленко. – К.: ІВЦ «Політехніка», 2001. – 375 с.
5. Кольорові метали і сплави: Навчальний посібник /В. Л. Грешта, О. В. Климов, О. В. Лисиця, Л. П. Степанова. – Запоріжжя : ЗНТУ, 2015. – 336 с.
6. **Лахтин Ю.М.** Материаловедение/ Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева.– М.: Машиностроение, 1980. – 493с.
7. **Гуляев А. П.** Металловедение/ Гуляев А. П. – М.: Металлургия, 1977. – 648 с.
8. Основы материаловедения/ Под ред. И. И.Сидорина. – М.: Машиностроение, 1976. – 436с.
9. Материаловедение / [Арзамасов Б. Н., Сидорин И. И., Косолапов Г.Ф. и др.]; под ред. Б. Н. Арзамасова – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.
10. **Гольдштейн М. И.** Специальные стали / Гольдштейн М. И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. – М.: Металлургия, 1985. – 408с.
11. Конструкционные материалы: справочник/ под общ. ред. Арзамасова Б. Н. – М.: Машиностроение, 1990. – 688 с.
12. **Натапов Б. С.** Термическая обработка металлов / Натапов Б. С. – К.: Вища школа, 1980. – 288 с.
13. **Колачев Б. А.** Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Колачев Б. А., Елагин В. И., Ливанов В. А. – М.: МИСИС, 1999 – 416с.
14. **Лахтин, Ю. М.** Материаловедение: [Текст]: учебник для вузов / Ю. М., Лахтин, В. П. Леонтьева; под общ. ред. Ю. М.,

Лахтина – Изд 3-е, перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1990. – 504 с.

15. **Тростянской, Е. В.** Термопласты конструкционного назначения [Текст] / Е. В. Тростянской. - М.: Химия, 1975. - 240 с.

16. **Черниш І. Г.** Неметалеві матеріали: Навчальний посібник [Текст]/ І. Г. Черниш, П. І. Лобода, С. І. Черниш – К., 2008. – 406 с.

17. **Пилиповский, Ю. Л.** Композиционные материалы в машиностроении [Текст] / Ю. Л. Пилиповский, Т. В. Грудина, А. Б. Сапожникова – К.: Техніка, 1990.- 141 с.

18. **Пинчук, Л. С.** Материаловедение и композиционные материалы [Текст] / Л. С. Пинчук., В. А. Струк, Н. К. Мишкин – М.: Высшая школа, 1989.- 461 с.