Міністерство освіти, науки, молоді та спорту України
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології

ОСНОВИ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

для студентів напряму підготовки: 6.051301 “Хімічна технологія”
спеціальності “Хімічна технологія неорганічних речовин”
денної форми навчання

Київ НТУУ "КПІ" 2011

Основи матеріалознавства : Навчальний посібник. / Уклад.: Іваненко І.М. – К.: НТУУ «КПІ», 2011. – 190 с.

Гриф надано Методичною радою НТУУ «КПІ»
(Протокол № 10 від 16 червня 2011 р.)

Навчальне видання призначене для самостійної роботи студентів з дисципліни (кредитного модулю) "Основи матеріалознавства" денної форми навчання хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України "КПІ".

ЕЛЕКТРОННЕ НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

ОСНОВИ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

для студентів напряму підготовки: 6.051301 “Хімічна технологія”

спеціальності “Хімічна технологія неорганічних речовин”

денної форми навчання

Укладачі: *Іваненко Ірина Миколаївна, канд. хім. наук, старший викладач*.

Відповідальний редактор: *О.М. Сінюшкин, канд. техн. наук, доц.*

Рецензенти: *С.Ю. Загінайченко, д-р хім. наук, старш. наук. співр.,*
заст. зав. відділом №67 ІПМ НАНУ
Д.В. Щур, канд. хім. наук, старш. наук. співр.,
зав. відділом №67 ІПМ НАНУ

За редакцією укладачів

ЗМІСТ

ЗМІСТ 3
ВСТУП 5
1 ОСНОВИ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА 7
1.1 Структура матеріалів 7
1.1.1 Атом, молекула, хімічний зв'язок 7
1.1.2 Фазовий стан речовини 11
1.1.3 Газ і рідина 12
1.1.4 Тверде тіло 13
1.2 Основні властивості матеріалів 15
1.2.1 Механічні властивості 15
1.3 Класифікація матеріалів 18
Питання для самоконтролю 23
2 КОНСТРУКЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ, ЩО ЗАСТОСОВУЮТЬСЯ У ВИРОБНИЦТВІ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН 25
2.1 Метали і сплави 25
2.2 Сталі 36
2.2.1 Загальна класифікація сталей 36
2.2.2 Вуглецеві сталі 42
2.2.3 Леговані сталі 46
2.2.4 Галузі застосування сталей 56
2.3 Чавуни 58
2.3.1 Структура і класифікація чавунів 59
2.4 Кольорові метали та сплави 69
2.4.1 Алюміній та його сплави 69
2.4.2 Мідь та її сплави 74
2.4.3 Титан та його сплави 80
2.4.4 Магній та його сплави 83
2.4.5 Нікель і його сплави 84
2.4.6 Свинець 85
2.4.7 Цирконій. Ніобій 86
Питання для самоконтролю 87
3 КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ 93
3.1 Електрохімічна корозія 93
3.2 Хімічна корозія 97
3.3 Суцільна і локальна корозія 100
3.4 Корозійна стійкість металів і сплавів 102
3.5 Способи захисту апаратів від корозії 105
3.5.1 Плівкові захисні покриття 106
3.5.2 Листове покриття 110
3.5.3 Футерування апаратів штучними кислототривкими виробами 112
3.5.4 Методи катодного захисту і інгібування 114
Питання для самоконтролю 117
4 НЕМЕТАЛІЧНІ КОНСТРУКЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ, ЩО ЗАСТОСОВУЮТЬСЯ У ВИРОБНИЦТВІ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН 120
4.1 Неорганічні неметалічні матеріали 120

4.2 Кераміка 122
4.2.1 Склад, будова, властивості кераміки.....122
4.2.2 Кераміка на основі глини 127
4.2.3 Технічна кераміка.....129
4.2.3.1 Кераміка на основі чистих оксидів.....130
4.2.3.2 Безкиснева кераміка.....132
4.3 Полімерні матеріали 134
4.3.1 Класифікація, структура 134
4.3.2 Властивості полімерних матеріалів.....141
4.3.3 Орієнтаційні зміцнення та релаксація напруги у полімерах.....145
4.3.4 Старіння полімерів.....147
4.4 Пластичні маси 148
4.4.1 Склад, класифікація та властивості пластмас 149
4.4.2 Термопластичні пластмаси.....152
4.5 Силікати 166
4.5.1 Склад і будова силікатного скла.....166
4.5.2 Фізичні властивості скла 170
4.5.3 Хімічні властивості 177
4.6 Склокристалічні матеріали.....179
4.6.1 Ситал.....179
4.6.2 Технічне скло і скловолокнисті матеріали 182
Питання для самоконтолю 184
ОСНОВНА ЛІТЕРАТУРА.....188
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА 189

ВСТУП

Дисципліна (кредитний модуль) ”Основи матеріалознавства” належить до циклу дисциплін ”Професійна та практична підготовка” напряму підготовки Хімічна технологія та інженерія. Дисципліна (кредитний модуль) ”Основи матеріалознавства” являється базисним для профілюючих дисциплін в навчальному плані підготовки спеціалістів професійного спрямування 6.051301 – Хімічна технологія неорганічних речовин.

Предмет матеріалознавства займає важливе місце у формуванні світогляду сучасного фахівця з технології неорганічних речовин. Навчальний матеріал дисципліни (кредитного модуля) ”Основи матеріалознавства” базується на знаннях курсів фізики, загальної та неорганічної хімії, а також формує базу для подальшого вивчення таких більш глибоких профілюючих дисциплін як Хімічна технологія неорганічних речовин: 1) Технологія мінеральних кислот і солей; 2) Технологія зв’язаного азоту і хімічних добрив, Устаткування галузі та основи проектування.

Дисципліна (кредитний модуль) ”Основи матеріалознавства” має своєю метою вивчення теоретичних основ матеріалознавства на основі загальних зв’язків внутрішньої будови матеріалу і його властивостей. Це дозволяє визначити області застосування нових (і розширення традиційних) конструкційних матеріалів із заданими властивостями, зокрема у галузі виробництва неорганічних речовин.

Після вивчення дисципліни (кредитного модулю) ”Основи матеріалознавства” студент повинен знати основні властивості та умови роботи традиційних та новітніх конструкційних матеріалів. Освоєння курсу надає можливість вміти в практичній роботі ефективно підбирати та

раціонально використовувати традиційні та нові конструкційні матеріали для даного виробничого процесу.

Основні задачі, що стоять перед студентом під час вивчення навчальної дисципліни ”Основи матеріалознавства” такі:

- ознайомитися з природою конструкційних матеріалів, законами, за якими змінюються їх будова і властивості в залежності від складу, а також хімічного, механічного та інших видів впливу;
- засвоїти взаємозв’язок між хімічним складом, внутрішньої будовою та фізико-хімічними властивостями основних конструкційних матеріалів, що застосовуються у хімічній промисловості;
- навчитися обирати конструкційні матеріали для конкретних виробничих цілей, базуючись на їх фізичних, хімічних, механічних та технологічних властивостях;
- навчитися розрізняти види корозії, оцінювати корозійну стійкість металів і сплавів, а також опанувати способи їх захисту від корозії.

1 ОСНОВИ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА

1.1 Структура матеріалів

Технічне значення матеріалів залежить від будови і виражається в їх властивостях. Будову матеріалів характеризує структура – сукупність стійких зв'язків матеріалу, що забезпечує його цілісність і збереження основних властивостей при зовнішніх і внутрішніх змінах. Структура матеріалів визначається безліччю факторів: будовою атомів, іонів, молекул, розподілом в них електронів, типом зв'язків між частками тощо. У матеріалознавстві прийнято розглядати три рівня будови матеріалів: атом – молекула – фаза.

1.1.1 Атом, молекула, хімічний зв'язок

Всяка речовина не є чимось суцільним, а складається з окремих дуже маленьких часток. Відмінності між речовинами зумовлені відмінністю між їх частками; частинки однієї речовини однакові, частинки різних речовин різні. За всіх умов частинки речовини знаходяться в русі; чим вище температура тіла, тим інтенсивніший цей рух. Для більшості речовин частинки являють собою молекули. Молекули в свою чергу, складаються з атомів. *Молекула* – найменша частка речовини, що володіє його хімічними властивостями. *Атом* – найменша частка хімічного елемента, що володіє його хімічними властивостями. До складу молекули може входити різне число атомів. При цьому атоми можуть з'єднуватися один з одним не тільки в різних співвідношеннях, але й різним чином. Тому при порівняно невеликому числі хімічних елементів число різних речовин дуже велике.

Атом, вступивши у взаємодію з атомами іншої простої речовини, порушує свою стабільну будова і втрачає хімічні властивості вихідної простої речовини. Він утворює з іншими атомами молекулу нової хімічної речовини з новим комплексом хімічних та фізичних властивостей. Молекули складних речовин складаються з різних атомів, що вступили в хімічну взаємодію. Молекули простих речовин складаються виключно з атомів одного хімічного елементу і також взаємодіють між собою. Не у всіх випадках частинки, що утворюють речовину, представляють собою молекули. Багато речовин у твердому і рідкому стані, наприклад, більшість солей, мають не молекулярну, а іонну структуру. Багато простих речовин мають атомну будову, тобто складаються не з молекул, а з атомів.

До таких простих речовин відносяться інертні гази і метали. У речовинах, що мають іонну або атомну будову, носієм хімічних властивостей є не молекули, а ті комбінації іонів і атомів, які утворює дана речовина. До утворення стійких багатоатомних систем (молекул, молекулярних іонів, кристалів) призводить хімічний зв'язок між атомами, який може виникати при їх взаємодії. Атом являє собою складну систему з негативно заряджених електронів і позитивно зарядженого ядра. Завдяки взаємодії електричних полів, які створюються електронами і ядрами атомів, що беруть участь в утворенні молекули або кристала, виникає хімічний зв'язок [1,2].

Ковалентний хімічний зв'язок утворюється двома електронами, причому ця електронна пара належить двом атомам. Утворення хімічного зв'язку між атомами є результатом взаємопроникнення («перекривання») електронних хмар, яке відбувається при зближенні взаємодіючих атомів. Внаслідок такого взаємопроникнення щільність негативного електричного заряду в між'ядерному просторі зростає. Позитивно заряджені ядра атомів притягуються до області перекривання електронних хмар, що і призводить

до утворення стійкої молекули. Ковалентний зв'язок тим міцніше, чим більшою мірою перекриваються електронні хмари. Якщо двохатомна молекула складається з атомів одного і того ж елемента, як, наприклад, молекули H_2, Cl_2 і т.п., то кожна електронна хмара, що утворена спільною парою електронів і здійснює ковалентний зв'язок, розподіляється в просторі симетрично щодо ядер обох атомів. У подібному випадку ковалентний зв'язок називається *неполярним*. Якщо двохатомна молекула складається з атомів різних елементів, то загальна електронна хмара зміщена у бік одного з атомів, так що виникає асиметрія в розподілі заряду. У таких випадках ковалентний зв'язок називається *полярним*. Наприклад, в молекулі HCl загальна електронна пара зміщена в бік атома хлору. Отже, молекула хлористого водню є полярною молекулою.

Полярність молекул має вплив на властивості утворених ними речовин. Речовини, що утворені полярними молекулами, володіють, як правило, більш високими температурами плавлення і кипіння, ніж речовини, молекули яких неполярні.

Іонний зв'язок здійснюється в результаті взаємного електростатичного притягнення протилежно заряджених іонів. Під час хімічних реакцій атоми приєднують електрони атомів інших елементів або віддають електрони іншим атомам. Атоми, які віддали частину електронів, набувають позитивний заряд і стають позитивно зарядженими іонами. Атоми, що приєднали електрони, перетворюються в негативно заряджені іони. Різнойменно заряджені іони утримуються один біля одного силами електростатичного притягнення.

Електричне поле іона має сферичну симетрію і однаково убуває з відстанню в будь-якому напрямку. Тому два різнойменних іона, притягнувшись один до одного, зберігають здатність електростатично взаємодіяти з іншими іонами. Даний іон може координувати навколо себе

ще деяке число іонів протилежного знака. Іонні молекули здатні з'єднуватися один з одним. Так, кристал хлориду натрію представляє собою поєднання величезної кількості іонів Na^+ і Cl^-, певним чином орієнтованих відносно один одного.

Речовини з іонним зв'язком у молекулі характеризуються високими температурами плавлення і кипіння, в розплавленому стані та в розчинах вони дисоціюють на іони, внаслідок чого проводять електричний струм.

Металічний зв'язок – це зв'язок, в якому електрони кожного окремого атома належать усім атомам, що перебувають у контакті. При цьому валентні електрони здатні вільно переміщатися в об'ємі кристала. Металічний зв'язок характерний для металів, їхніх сплавів та інтерметалічних сполук. Металевий стан виникає в комплексі атомів, коли при їх зближенні зовнішні електрони втрачають зв'язок з окремими атомами, стають загальними, тобто колективізуються і вільно переміщуються між позитивно зарядженими періодично розташованими іонами. Стійкість металу, що представляє собою, таким чином, іонно-електронну систему визначається електричним притягненням між позитивно зарядженими іонами і узагальненими електронами. Така взаємодія між іонним скелетом і електронним газом отримала назву металічного зв'язку. Сила зв'язку в металах визначається силами відштовхування і силами притягнення між іонами і електронами і не має різко вираженого спрямованого характеру. Атоми в металі розташовуються закономірно, утворюючи правильну кристалічну гратку, що відповідає мінімальній енергії взаємодії атомів.

Специфічними властивостями металевого зв'язку пояснюються характерні властивості металів. Висока електропровідність металів пояснюється присутністю в них вільних електронів, які переміщуються в потенційному полі гратки. З підвищенням температури посилюються

коливання іонів (атомів), що ускладнює рух електронів, в результаті чого електроопір зростає. При низьких температурах коливальний рух іонів (атомів) сильно зменшується і електропровідність зростає.

Висока пластичність металів пояснюється періодичністю їх атомної структури і відсутністю спрямованості металевого зв'язку. При механічній дії на тверде тіло окремі шари кристалічної решітки зміщуються відносно один одного. У кристалах з атомною структурою це призводить до розриву ковалентних зв'язків між атомами, що належать різним шарам, і кристал руйнується. У кристалах з іонною структурою при взаємному зміщенні шарів неминуче створюється таке положення, при якому поряд виявляються однойменно заряджені іони; при цьому виникають сили електростатичного відштовхування, і кристал також руйнується. У разі ж металу при зміщенні окремих шарів його кристалічної гратки відбувається лише певний перерозподіл електронного газу, що зв'язує атоми металу одне з одним, але розриву хімічних зв'язків не відбувається – метал деформується, не руйнуючись [1,2].

1.1.2 Фазовий стан речовини

Досліджувану речовину або сукупність речовин прийнято називати системою. При цьому системі протиставляється зовнішнє середовище – речовини, що оточують систему. Стан системи, в якій вона самочинно приходить через досить великий проміжок часу при незмінних зовнішніх умовах, називають рівноважним. Розрізняють системи *гомогенні*, які складаються з однієї фази, та *гетерогенні*, які складаються з декількох фаз.

Фазою називається частина системи, що відокремлена від інших її частин поверхнею розділу, при переході через яку властивості змінюються стрибком. Фазою також називають однорідні складові частини системи, що

мають однаковий склад, один і той же агрегатний стан і відокремлені від решти частин поверхнями розділу. Наприклад, однорідний чистий метал або сплав є однофазною (гомогенної) системою. Стан, коли одночасно присутні рідкий сплав (метал) і кристали, буде представляти двофазну (гетерогенну) систему. Різні фази мають різні упаковки молекул (для кристалічних фаз, різні кристалічні ґратки), і, отже, різні властивості (наприклад, значення коефіцієнта стисливості, коефіцієнта теплового розширення тощо).

Системою називають сукупність фаз, які перебувають у стані рівноваги. При зміні зовнішніх умов (температури, тиску, напруженості електричного поля та ін.) речовина може переходити з однієї фази в іншу. Такий перехід називають *фазовим*. До фазових переходів відносяться випаровування і конденсація, плавлення і затвердіння тощо. При фазових переходах стрибкоподібно змінюється ряд фізичних властивостей речовини (густина, концентрація компонентів та ін.) Залежно від фізичних умов, головним чином від температури і тиску, речовини можуть існувати у твердому, рідкому і газоподібному стані. Ці стани речовини називають агрегатними [2,3].

1.1.3 Газ і рідина

Газоподібний стан речовини характеризується порівняно малими силами міжмолекулярної взаємодії. Молекули газів знаходяться на великих відстанях один від одного, тому гази мають велику стискальність. Їх молекули знаходяться в постійному хаотичному русі, що пояснює здатність газів рівномірно заповнювати весь наданий об'єм, набуваючи об’єм і форму посудини, в якій вони знаходяться. Температура речовини залежить від кінетичної енергії її молекул, тому, розширюючись, газ

охолоджується. При досить сильному стисненні гази перетворюються в рідини. Однак при температурах вище деякої критичної стиснення – зрідження газу за допомогою одного тільки збільшення тиску виявляється неможливим. Тому для зрідження газів використовують ефект охолодження при одночасному розширенні без теплообміну з навколишнім середовищем.

Рідини за своїми властивостями займають проміжне положення між газами і твердими речовинами. Чим вище температура, тим більше властивості рідин наближаються до властивостей газів, і, навпаки, чим нижче температура, тим більше проявляються ті властивості рідин, які наближають їх до твердих речовин. Рідини зазвичай не мають власної форми, а набувають форму посудини, в якій знаходяться; тільки в дуже невеликих кількостях вони здатні зберігати форму краплі. На відміну від газів рідини при даній температурі займають абсолютно певний об'єм. Це пояснюється наявністю помітних сил взаємного притягнення окремих молекул рідини. Молекули в рідинах розміщуються значно щільніше, ніж у газах, цим і пояснюється дуже мала стисливість всіх рідин. При охолодженні рух молекул рідини сповільнюється, потім вони фіксуються в певних положеннях, а рідина перетворюється на тверде тіло [4,5].

1.1.4 Тверде тіло

Тверді речовини побудовані з молекул, атомів та іонів, що міцно пов'язані між собою. З цієї причини вони мають певний об'єм і форму. Частинки твердої речовини не можуть вільно переміщуватися, вони зберігають взаємне розташування, здійснюючи коливання близько центрів рівноваги, тому для зміни об'єму і форми твердої речовини потрібне зусилля.

Розрізняють два стани твердих речовин: *кристалічний* і *аморфний*.

Кристали кожної кристалічної речовини мають характерну для них форму. Так, кристали хлориду натрію мають форму куба, нітрату калію – призми і т.д. У кристалічних речовинах частинки, з яких побудовані кристали, розміщені в просторі в певному порядку і утворюють просторову гратку. Залежно від характеру частинок, що перебувають у вузлах просторової гратки, розрізняють молекулярні, атомні, іонні та металеві гратки.

У вузлах *молекулярної гратки* знаходяться полярні або неполярні молекули, які зв'язані між собою слабкими силами притягнення. Молекулярну гратку мають більшість органічних речовин, а також ряд неорганічних сполук, наприклад, вода, аміак. Речовини з молекулярними гратками мають порівняно невисоку температуру плавлення.

Атомна гратка характеризується тим, що в її вузлах розміщені атоми, які пов'язані між собою спільними електронними парами. Речовини з атомними гратками (наприклад, алмаз) дуже міцні і мають дуже високу температуру плавлення.

У вузлах *іонної гратки* розташовані позитивно і негативно заряджені іони, що чергуються один з одним. Іонні кристалічні гратки характерні для більшості солей, оксидів і основ.

У вузлах *металічної гратки* поряд з нейтральними атомами розміщуються позитивно заряджені іони даного металу. Між ними вільно переміщаються електрони – так званий електронний газ. Така будова металів обумовлює їх загальні властивості: металевий блиск, електро- і теплопровідність, ковкість та ін.

Кристалічна гратка руйнується при плавленні, випаровуванні або розчинені речовини.

Аморфні речовини являють собою агрегати безладно розташованих

молекул. На відміну від кристалічних речовин, що мають цілком певну температуру плавлення, аморфні речовини плавляться в широкому діапазоні температур. При нагріванні вони поступово розм'якшуються, починають розтікатися і стають рідкими. В залежності від умов, за яких відбувається перехід з розплавленого стану в твердий, одну й ту ж саму речовину можна отримати як в кристалічному, так і в аморфному станах [4-6].

1.2 Основні властивості матеріалів

1.2.1 Механічні властивості

Механічні властивості матеріалів характеризують можливість їх використання у виробах, що експлуатуються при дії зовнішніх навантажень. Основними показниками властивостей матеріалів є міцність, твердість, триботехнічні характеристики.

Міцність – властивість матеріалів чинити опір руйнуванню та необоротній зміни форми під дією зовнішніх навантажень. Вона обумовлена силами взаємодії часток, з яких складається матеріал.

Якщо при розтягуванні зразка сила зовнішнього впливу на пару атомів перевершує силу їхнього притягнення, то атоми будуть віддалятися один від одного. Напруга, що виникає в матеріалі і яка відповідає силі міжатомного притягнення, відповідає теоретичній міцності.

При виникненні в матеріалі локальної напруги більшої за теоретичну міцність відбудеться розрив матеріалу по цій ділянці. У результаті утворюється тріщина. Зростання тріщин триває, поки в результаті їх злиття одна з тріщин не пошириться на весь переріз зразка і не відбудеться його руйнування.

Деформування – зміна відносного розташування частинок в матеріалі (розтяг, стиск, вигин, крутіння, зсув). Таким чином, *деформація* – зміна форми і розмірів виробу або його частин у результаті деформування. Деформацію називають *пружною*, якщо вона зникає після зняття навантаження, або, *пластичною* (*необоротною*), якщо вона не зникає.

Динамічна міцність – опір матеріалів динамічним навантаженням, тобто навантаженням, значення, напрямок і точка прикладання яких швидко змінюються в часі.

Втома матеріалів – процес поступового накопичення пошкоджень під дією змінних напруг, що призводять до зміни властивостей матеріалу, утворення та розростання тріщин. Властивість матеріалів протистояти втомі називається *витривалістю*. *Повзучість* – безперервне пластичне деформування матеріалів під дією постійного навантаження. Будь-які тверді матеріали в тій чи іншій мірі схильні до повзучості в усьому діапазоні температур експлуатації. Шкідливі наслідки повзучості матеріалів особливо проявляються при підвищених температурах.

Причиною незадовільної міцності виробів може бути вплив поверхневих дефектів і напружень, які виникають через нерівномірність розподілу навантаження, зумовленого особливостями конструкції. Тому міцність конструкційних елементів (зварювальних швів, болтів, валів і т.д.) – *конструкційна міцність* – у багатьох випадках нижче технічної міцності вихідних матеріалів.

Твердість є механічною характеристикою матеріалів, що відображає їх міцність, пластичність та властивості поверхневого шару виробу. Вона виражається опором матеріалу пластичному деформуванню, що виникає при впровадженні в матеріал твердого тіла (індентора). Залежно від способу впровадження та властивостей індентора твердість матеріалів оцінюють за різними критеріями, використовуючи декілька методів:

вдавлювання індентора; динамічні методи; дряпання.

Вдавлювання індентора в зразок з подальшим вимірюванням відбитка є основним технологічним прийомом при оцінці твердості матеріалів. Залежно від особливостей прикладення навантаження, конструкції індентора та визначення чисел твердості розрізняють методи Брінелля, Роквелла, Віккерса.

Шляхом подряпин порівнюють твердість досліджуваного і еталонного матеріалів. Як еталони прийнято десять мінералів, що розташовані у порядку зростання їх твердості,: 1 – тальк, 2 – гіпс, 3 – кальцит, 4 – флюорит, 5 – апатит, 6 – ортоклаз, 7 – кварц, 8 – топаз, 9 – корунд, 10 – алмаз.

Триботехнічні характеристики визначають ефективність застосування матеріалів у вузлах тертя. Під триботехнікою розуміють сукупність технічних засобів, що забезпечують оптимальне функціонування вузлів тертя. Основні характеристики триботехнічних матеріалів: зносостійкість, припрацьовуваність, коефіцієнт тертя.

Зносостійкість – властивість матеріалу чинити опір зношуванню при певних умовах тертя. Відношення величини зносу до інтервалу часу, протягом якого він виник, або до шляху, на якому відбувалося зношування, представляє собою, відповідно, швидкість зношування і інтенсивність зношування. Зносостійкість матеріалів оцінюють величиною, зворотною швидкості та інтенсивності зношування.

Припрацьовуваність – властивість матеріалу зменшувати силу тертя, температуру і інтенсивність зношування в процесі припрацювання. Забезпечення зносостійкості безпосередньо пов'язано з попередженням катастрофічного зношування і припрацювання.

Коефіцієнт тертя – відношення сили тертя двох тіл до нормальної сили, що притискує ці тіла один до одного. Його значення залежать від

швидкості ковзання, тиску і твердості поверхні матеріалів, що труться.

Триботехнічні характеристики матеріалів залежать від наступних основних груп факторів, що впливають на роботу вузлів тертя:

внутрішніх, обумовлених природою матеріалів;

зовнішніх, що характеризують вид тертя (ковзання, качання);

режиму тертя (швидкість, навантаження, температура);

середовища і виду мастильного матеріалу.

Сукупність цих факторів обумовлює вид зношування – абразивне, адгезійне, ерозійне, втомлювальне та ін.

Основна причина всіх видів зношування – робота сил тертя, під дією яких відбувається багаторазове деформування поверхневих шарів тіл, що труться, зміна їх структури тощо [2-4].

1.3 Класифікація матеріалів

Найбільше значення в техніці мають класифікації матеріалів за структурними і функціональними ознаками. Головним критерієм класифікації матеріалів за структурними ознаками є агрегатний стан, в залежності від якого їх поділяють на такі типи: тверді матеріали, рідини, гази, плазма.

Кристалічні матеріали за типом зв'язку між частинками поділяють на: атомні, іонні, металеві та молекулярні.

З *атомно-кристалічних* матеріалів, в структурі яких переважають ковалентні зв'язки, найбільше значення в техніці мають поліморфні модифікації вуглецю та напівпровідникові матеріали на основі елементів IV групи періодичної системи елементів. Типовими представниками перших є алмаз – найбільший твердий мінерал (твердість 10 за мінералогічною шкалою) і графіт – найбільш поширена в земній корі і

стійка модифікація вуглецю з шаруватою структурою. Напівпровідникові кристалічний германій і кремній є основними матеріалами напівпровідникової електроніки.

У велику сукупність *іонно-кристалічних* матеріалів, що мають кристалічну структуру з іонним типом зв'язку, входять оксиди металів, які є складовими найважливіших руд; технологічних присадок при плавці металів, виробів, що формуються методами порошкової металургії і т.д.; а також бориди, карбіди та нітриди металів I і II груп періодичної системи (деякі з них використовуються як компоненти твердих сплавів).

Властивостями металевих кристалів володіють більше 80 хімічних елементів періодичної системи (наприклад, лужні, лужноземельні, перехідні метали тощо) і безліч сплавів (наприклад, сталь и чавун, бронза, латунь та ін.).

Структура *молекулярних кристалів* характерна для багатьох полімерних матеріалів, молекули яких складаються з великого числа повторюваних ланок. Це біополімери – високомолекулярні природні сполуки та їх похідні (у тому числі деревина); синтетичні полімери, одержувані з простих органічних сполук, молекули яких мають неорганічні головні ланцюги і не містять органічних бічних груп. До числа неорганічних полімерів відносять силікати та в'яжучі. Природні силікати – клас найважливіших породоутворюючих мінералів, що становлять близько 80 % маси земної кори. До неорганічних в'яжучих матеріалів відносяться цемент, гіпс, вапно та ін. Молекулярні кристали інертних газів – елементів VIII групи періодичної системи – випаровуються при низьких температурах, не переходячи в рідкий стан. Вони знаходять застосування в кріоелектроніці, що займається створенням електронних приладів на основі явищ, які мають місце у твердих тілах при кріогенних температурах.

Некристалічні тверді матеріали поділяють за ознакою впорядкованості і стабільності структури на аморфні, склоподібні і напівразупорядковані НЕ скловидні.

Типовими представниками *аморфних* матеріалів є аморфні напівпровідники, аморфні метали та сплави.

До групи *склоподібних* матеріалів входять: ряд органічних полімерів (поліметилакрілат при температурах нижче 105 °С, полівінілхлорид – нижче 82 °С і інші); багато неорганічних матеріалів – неорганічне скло на основі оксидів кремнію, бору, алюмінію, фосфору і т.д.; багато матеріалів для кам'яного лиття – базальти і діабази зі склоподібною структурою, металургійні шлаки, природні карбонати з острівної і ланцюжковою структурою (доломіт, мергель, мармур та ін.)

У *напівразупорядкованому НЕ склоподібному* стані знаходяться у вигляді студню (структуровані системи полімер–розчинник, що утворюються при затвердінні розчинів полімерів або набуханні твердих полімерів), багато синтетичних полімерів у високоеластичному стані, каучуки та гуми; більшість матеріалів на основі біополімерів, в тому числі текстильні і шкіряні матеріали, а також органічні в'яжучі матеріали – бітуми, дьогті та ін.

Обмеженість розглянутої класифікації полягає в тому, що технічні матеріали, як правило, неоднорідні за структурою і включають декілька фаз. Приналежність матеріалу до тієї чи іншої структурної групі залежить від переважання в ньому відповідної структури, що, значною мірою, зумовлено складом, технологічної передісторією і іншими індивідуальними ознаками.

Залежно від *кількості фаз та масштабу неоднорідностей структури* матеріали поділяють на прості, композиційні і сплави. Перші складаються з одного хімічного елемента або сполуки і мають однорідну

макроструктуру. *Сплав* – це матеріал з однорідною макроструктурою, що утворився в результаті затвердіння розплаву хімічно різнорідних речовин. Речовинами, які утворюють сплав, можуть бути метали, неметали, оксиди, органічні сполуки і ін.

Композиційні матеріали (композити) складаються з декількох фаз і мають неоднорідну макроструктуру, наприклад, бетон, графіт з включеннями алмазу тощо).

За призначенням технічні матеріали поділяють на наступні групи.

Конструкційні матеріали – матеріали, призначені для виготовлення виробів, що підлягають механічному навантаженню. Вони володіють комплексом механічних властивостей, що забезпечують необхідну працездатність і ресурс виробів при впливі робочого середовища, температури та інших факторів. Одночасно до них пред'являють технологічні вимоги, що визначають найменшу трудомісткість виготовлення деталей і конструкцій, і економічні, що стосуються вартості і доступність матеріалу, що дуже важливо в умовах масового виробництва.

Електротехнічні матеріали характеризуються особливими електричними і магнітними параметрами і призначені для виготовлення виробів, які застосовуються при виробництві, передачі, перетворенні і споживанні електроенергії. До них відносяться магнітні матеріали, провідники, напівпровідники, а також діелектрики у твердому, рідкому і газоподібному станах.

Триботехнічні матеріали призначені для застосування у вузлах тертя з метою регулювання параметрів тертя та зношування для забезпечення заданої працездатності та ресурсу цих вузлів. Основними видами таких матеріалів є мастильні, антифрикційні та фрикційні.

Номенклатуру перших утворюють змащення у твердій (графіт, тальк, дисульфід молібдену та ін), в рідкій (мастильні масла) і в газоподібних

станах (повітря, пари вуглеводнів та інші гази).

У сукупність антифрикційних матеріалів входять сплави кольорових металів (бабіти, бронзи та ін.), сірий чавун, пластмаси (текстоліт, матеріали на основі фторопластів тощо), металокерамічні композиційні матеріали (бронзографіт, залізографіт та ін.), деякі види деревини і деревинно-шаруватих пластиків, гуми, багато композитів.

Фрикційні матеріали мають великий коефіцієнт тертя та високий опір до зношування. До них відносяться деякі види пластмас, чавунів, металокераміки та інших композиційних матеріалів.

Інструментальні матеріали відрізняються високими показниками твердості, зносостійкості і міцності. Вони призначені для виготовлення різального, вимірювального, слюсарно-монтажного та іншого інструменту. У номенклатуру таких матеріалів входять інструментальна сталь і тверді сплави, алмаз і деякі види керамічних матеріалів, композиційні матеріали.

Робочі тіла – газоподібні і рідкі матеріали, за допомогою яких енергію перетворюють в механічну роботу, холод, теплоту. Робочими тілами служать водяна пара в парових машинах і турбінах; аміак, вуглекислота, фреон та інші холодоагенти в холодильних машинах; масла в гідроприводі; повітря в пневматичних двигунах; газоподібні продукти згоряння органічного палива в газових турбінах, двигунах внутрішнього згорання і т.п. У ракетній техніці робочим тілом прийнято вважати ракетне паливо.

Паливо – горючі матеріали, основною частиною яких є вуглець, що застосовуються з метою отримання при їх спалюванні теплової енергії. За походженням паливо поділяють на природне (нафта, вугілля, природний газ, горючі сланці, торф, деревина) і штучне (кокс, моторні паливо, генераторні гази та ін.) За типом машин, в яких воно спалюється, – на ракетне, моторне, ядерне, турбінне і т.д.

Технологічні матеріали – обширна група допоміжних матеріалів, що використовуються для нормального протікання технологічних процесів переробки основних технічних матеріалів у вироби або забезпечення нормальної роботи машин. У їх номенклатуру входять клеї та герметики; лакофарбові та в'яжучі матеріали; допоміжні матеріали, що застосовуються при зварюванні і пайці (флюси, припої, зварювальні електроди і т.д.); мастильно-охолоджуючі рідини; гартівні середовища; консервувальні матеріали (мастила, плівки, інгібітори корозії), що забезпечують захист виробів від корозії при їх зберіганні і транспортуванні; антиадгезійні матеріали, що оберігають від приклеювання основних оброблюваних матеріалів до їх технологічного оснащення [2,5].

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Що вивчає теоретичне матеріалознавство?
2. Який стан речовини характеризується малими силами міжмолекулярної взаємодії?
3. Які можливості надає прикладне матеріалознавство?
4. Чи можуть бути кристалічними речовини з іонним і металічним типами зв’язку?
5. Які речовини при нагріванні поступово розм’якшуються, розтікаються і стають рідкими?
6. На які групи поділяються технічні матеріали за призначенням?
7. В чому різниця між інструментальними та конструкційними матеріалами?
8. Охарактеризуйте металічний зв’язок.
9. Чим характеризуються фрикційні матеріали?
10. Якими властивостями характеризується газоподібний стан?

11. Що собою являють аморфні речовини?
12. Перерахуйте властивості та області використання аморфних речовин?
13. Які два напрямки вивчає матеріалознавство?
14. Чим відрізняється прикладне і теоретичне матеріалознавство?
15. Що таке матеріал?
16. Які типи сировини ви знаєте?
17. Який відсотковий вміст домішок в технічно чистій речовині?
18. Які особливості мають речовини, що утворені полярними молекулами?
19. Які особливості має іонно-електронна структура?
20. На які типи поділяються тверді речовини?
21. Які властивості мають речовини з атомною кристалічною решіткою?
22. Чим сирі матеріали відрізняються від напівфабрикатів?
23. Чи бувають твердими нанодисперсні та аморфні речовини?
24. Чи можуть бути напівфабрикати кінцевою продукцією? Чому?
25. Чим відрізняються технічно та хімічно чисті речовини?
26. Чи є хімічний елемент матеріальною частинкою?
27. Що є найменшою частинкою речовини, що зберігає її властивості?
28. Яким чином утворюються іони?
29. Скільки атомів беруть участь в ковалентному зв’язку?
30. Який зв’язок здійснюється в результаті взаємного статичного приготування протилежно заряджених іонів?
31. Чи дисоціюють речовини з металічним зв’язком в розплавах та розчинах?
32. При якому зв’язку електрони кожного окремого атома належать всім атомам, що знаходяться в контакті?
33. Що являють собою аморфні речовини?

34.На які основні групи поділяють технічні матеріали за призначенням?

35.Паливо якого походження визнаєте?

36.До якої групи технічних матеріалів належать клеї та герметики?

37.Чим відрізняються фрикційні і антифрикційні матеріали?

38.Які матеріали призначені для застосування у вузлах тертя?

39.Що таке конструкційні матеріали?

2 КОНСТРУКЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ, ЩО ЗАСТОСОВУЮТЬСЯ У ВИРОБНИЦТВІ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

2.1 Метали і сплави

Метали – найбільш поширені та розповсюджені у виробництві і побуті матеріали. Метали у твердому і частково рідкому стані володіють рядом характерних властивостей:

високою тепло- і електропровідністю;

позитивним температурним коефіцієнтом електроопору (з підвищенням температури електроопір чистих металів зростає; велике число металів має надпровідність, у цих металів при температурі, близькій до абсолютного нуля, електроопір падає стрибкоподібно практично до нуля);

термоелектронною емісією (здатністю випускати електрони при нагріванні);

гарною відбивної здатністю; метали непрозорі і володіють металевим блиском;

підвищеною здатністю до пластичної деформації.

Наявність цих властивостей і характеризує так званий металевий стан речовини. Всі метали і металеві сплави – тіла кристалічні. У вузлах кристалічних граток металів знаходяться позитивно заряджені іони, а між ними вільно переміщуються електрони (електронний газ). Характерні властивості металів пояснюються специфічними властивостями металевого зв'язку.

Метали поділяються на дві групи: чорні – залізо та його сплави (більше 90 % всіх використовуваних металів) та кольорові – всі інші. Кольорові метали за різними ознаками діляться на підгрупи:

важкі, що мають щільність більше 5 г/см^3 (цинк, мідь, олово, свинець, срібло, золото тощо);

легкі, що мають щільність до 5 г/см^3 (літій, натрій, магній, калій, алюміній і ін.);

тугоплавкі, температура плавлення яких вища, ніж у заліза (ніобій, молібден, вольфрам і ін.);

легкоплавкі (цезій, галій, калій, натрій, олово, свинець і ін.);

рідкісні (молібден, вольфрам, ванадій і ін.);

благородні (золото, срібло, платина, паладій та ін.); та інші.

Властивості металів, що відрізняють їх від інших речовин, обумовлені особливостями їх внутрішньоатомної будови. Відповідно до сучасної теорії будови атомів, кожен атом представляє складну систему, яка складається з позитивно зарядженого ядра, навколо якого на різній відстані від нього рухаються негативно заряджені електрони. На відміну від неметалів, притягувальна дія ядра на зовнішні (валентні) електрони в металах у значній мірі скомпенсована електронами внутрішніх оболонок. Тому валентні електрони легко відриваються і вільно переміщаються між утвореними позитивно зарядженими іонами. Слабкий зв'язок окремих електронів з іншою частиною атома і є характерною особливістю атомів

металевих речовин, що зумовлює їх хімічні та фізичні властивості.

Будь-який метал складається з великого числа атомів, в яких позитивно заряджені іони, що мають коливальний рух біля деяких центрів, оточені колективізованими валентними електронами. Електрони легко переміщуються з зовнішньої орбіти одного атома на орбіту іншого атома і своєю рухливістю нагадують переміщення частинок в газі. Наявністю «електронного газу» пояснюють і особливий тип зв'язку, властивий металам.

Кристалічна будова речовин характеризується закономірним розміщенням атомів у просторі з утворенням кристалічної гратки. Кристалічну гратку речовини слід представляти як мислено проведені у просторі в напрямку трьох осей координат прямі лінії, що з'єднують найближчі атоми і проходять крізь їх центри. Проведені зазначеним чином усередині кристалічного тіла лінії утворюють об'ємні фігури правильної геометричної форми. Ці фігури є кристалічними гратками розглянутого тіла. Для отримання просторового уявлення про кристалічні решітки виготовляють моделі або наочно зображують на площині правильні геометричні фігури. Якщо кристалічне тіло є простою речовиною, наприклад чистим металом, то в будь-якій досліджуваній частині його об’єму кристалічна гратка є ідентичною.

Для вивчення кристалічних граток можна скористатися системою координат. За початок координат приймають точку, в якій розташований будь-який атом. Осі координат проводять так, щоб вони проходили через центри атомів у таких напрямках, по яких атоми розташовані один до одного ближче всього.

У системі координат, що наведена на рис. 1, положення центрів атомів зазначено крапками. Відстань між усіма найближчими атомами в одному напрямку дотримується суворо визначеною. Так, у напрямку осі x

всі атоми віддалені один від одного на відстань *a*. Відстань між атомами в напрямку осі *y* відповідає величині *b* і в напрямку осі *z* величині *c*. Відстані *a*, *b* і *c* називають *параметрами* або *періодами кристалічної гратки* і виражають їх у ангстремах. У металів параметри кристалічних граток знаходяться в межах 2-6 Å. Щоб повністю охарактеризувати кристалічну гратку будь-якої системи, достатньо вказати її параметри, а також три кути між осями [2,3].

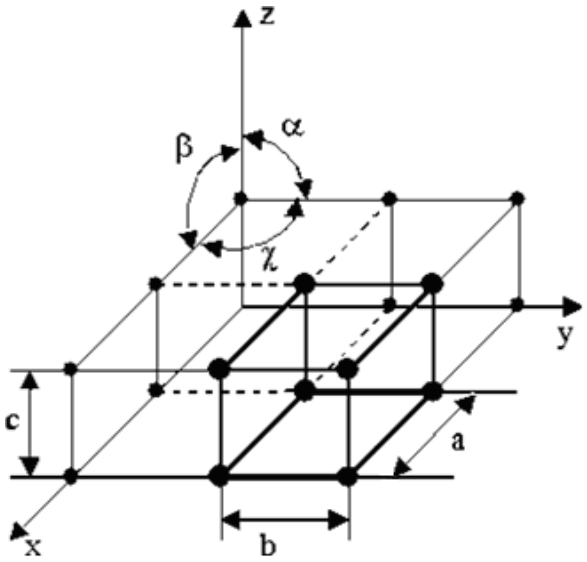


Рис.1. Схема кристалічної гратки

Найменша частина об'єму кристалічної гратки, яка визначає її систему, називається елементарною кристалічною коміркою. Будь-яке кристалічне тіло можна представити побудованим із елементарних кристалічних комірок в результаті багаторазового повторення (трансляції) в напрямках осей координат.

Кристалічні гратки різних речовин розрізняються за формою і розмірами елементарних комірок. Залежно від нахилу координатних осей та відносної довжини параметрів встановлено сім *кристалічних систем* (*сингоній*). Більшості металів властиве утворення високо симетричних граток з щільною упаковкою атомів, що можна також пояснити наявністю

в них спільних електронів (чим щільніше атоми примикають один до одного, тим легший перехід електронів від одного атома до іншого). Суттєвою характеристикою кристалічної структури є також число атомів, що припадають на одну елементарну комірку, – *базис решітки*.

Елементарну кристалічну гратку простої кубічної форми утворюють вісім атомів, що знаходяться у всіх вершинах куба. Але кожен атом всередині тіла належить одночасно восьми кристалічним граткам, отже, на кожну кристалічну гратку від даного атома припадає 1/8 частина. Таким чином, на побудову однієї елементарної кубічної решітки витрачається один атом. На утворення кубічної об'ємноцентрованої (ОЦК) гратки необхідно два атоми, так як атом, розташований у центрі куба, належить повністю одній комірці. Кубічну гранецентровану (ГЦК) гратку утворюють чотири атоми: один з атомів розташований у вершинах куба, а три – посередині граней куба (в кубі шість граней, і кожен атом, що розташований в центрі грані, належить одночасно двом коміркам). На елементарну комірку гексагональної компактної гратки (ГК) припадають шість атомів – три лежать усередині призми і належать тільки даній комірці; два атоми, що лежать у центрі шестикутників, входять у дві сусідні комірки ($2\times1/2 = 1$ атом) і два атоми з 12, що утворюють вершини призми і належать шести сусіднім коміркам, ($12\times1/6 = 2$ атома).

Класифікація можливих видів кристалічних граток була проведена французьким вченим О. Браве, відповідно вони отримали назву "решітки Браве". Всього для кристалічних тіл існує 14 видів граток, що розбиті на чотири типи:

- примітивний – вузли гратки збігаються з вершинами елементарних комірок (рис. 2, а);
- об'ємноцентрований – атоми займають вершини комірок та її центр (рис. 2, б);

- базоцентрований – атоми займають вершини комірок та два місця в протилежних гранях (рис. 2, в);
- гранецентрований – атоми займають вершини комірок та центри всіх шести граней (рис. 2, г).

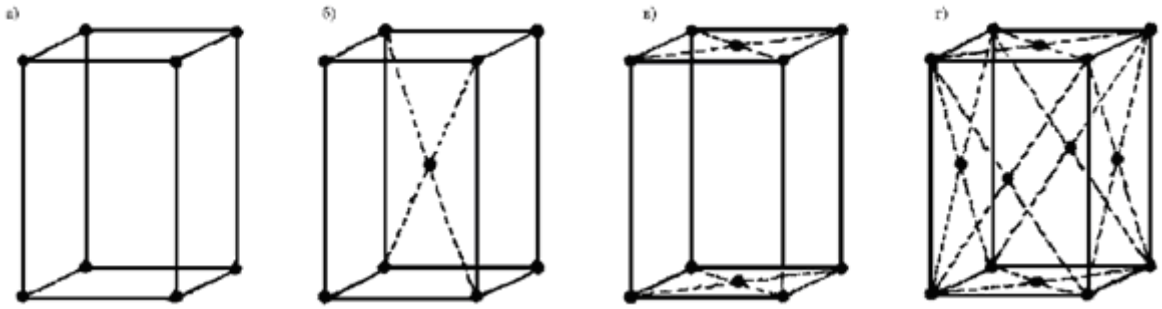


Рис. 2. Типи комірок Браве: а – примітивна; б – об'ємноцентрована; в – базоцентрована; г – гранецентрована

Кристалічні гратки прийнято характеризувати також *координаційним числом*, яке вказує на число атомів, що розташовані на найближчій однаковій відстані від будь-якого атома в гратці. Координаційне число простої кубічної гратки дорівнює 6 (К6), кубічної об'ємноцентрованої 8 (К8), кубічної гранецентрованої і гексагональної щільноупакованої 12 (К12, Г12).

Чим вище координаційне число, тим більша щільність упаковки атомів в елементарній комірці [2,4].

Щільністю упаковки атомів у кристалічній гратці називають об’єм, що зайнятий атомами, які умовно розглядають як досить жорсткі кулі (рис. 3). Її визначають як відношення об’єму, що зайнятий атомами, до об’єму комірки. Щільність упаковки в ОЦК гратці 0,68; в ГЦК і ГК 0,74.

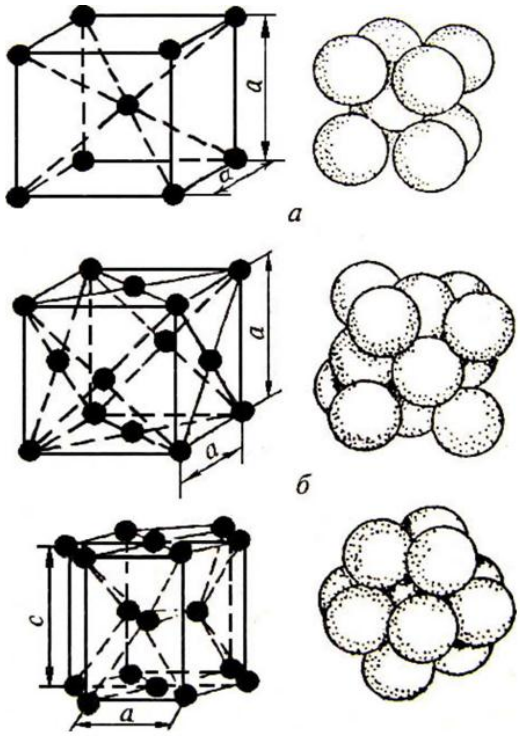


Рис. 3. Кристалічні гратки металів і схеми упаковки атомів:
а – кубічна об'ємноцентрована (ОЦК); б – кубічна гранецентрована (ГЦК);
в – гексагональна компактна (ГК)

З схем (див. рис. 3) видно, що атоми всередині твердого кристалічного тіла не можуть вільно переміщатися для того щоб при такій щільній упаковці будь-який атом перемістився з одного місця в інше, необхідно, щоб деяка частина оточуючих його атомів змістилася з своїх нормальних положень. Зміщенню останніх, в свою чергу, перешкоджають навколишні атоми. Це підтверджує добре відоме положення про малі швидкості дифузії в твердих тілах. Тільки при значному підвищенні температури, коли амплітуда коливань атомів сильно збільшується, можливий відрив атома зі свого місця і перехід на інше, звільнене іншим атомом.

Властивості кожного тіла залежать від природи атомів, з яких воно

складається, і від сили взаємодії між цими атомами, яка в значній мірі визначається відстанню між ними. У аморфних тілах з неупорядкованим розташуванням атомів в просторі властивості в різних напрямках однакові, тобто аморфні тіла ізотропні. У кристалічних тілах атоми мають правильне розташування в просторі, але різні відстані між атомами в різних напрямках, що визначає істотні відмінності в силах зв'язку між ними і, в кінцевому результаті, різні властивості. Ця особливість кристалів, тобто залежність властивостей від напрямку, називається *анізотропією*.

Щоб зрозуміти явище анізотропії необхідно виділити кристалографічні площини і кристалографічні напрямки в кристалі.

Положення будь-яких вузлів, вузлових рядів або вузлових площин у просторовій гратці або кристалографічних напрямків і площин у кристалічній гратці відносно деяких координатних осей (незалежно від того, прямокутні вони або косокутні, мають однакові або різні осьові одиниці) однозначно визначаються *кристалографічними символами*, тобто деякими наборами *кристалографічних індексів*.

Під кристалографічними індексами вузла просторової гратки розуміють три числа m, n, p – його координати, що виражені в осьових одиницях. Сукупність цих чисел [[mnp]], записану в подвійних квадратних дужках, називають *символом вузла*. Очевидно, що символ вузла, розташованого на початку координат, [[000]] (рис. 4).

Під *кристалографічними індексами напрямку* розуміють три взаємно простих цілих числа u, v, w, які пропорційні координатам будь-яких вузлів або часток, що лежать на даному ряді або напрямку, і виміряні в вісьових одиницях. Сукупність цих чисел [uvw], записану в квадратних дужках, називають *символом напрямку*.

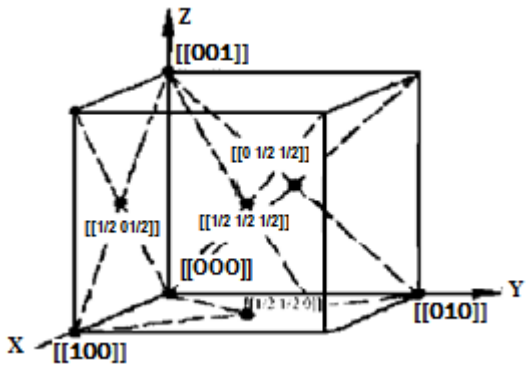


Рис. 4. Кристалографічні символи деяких вершин, центру об’єму і деяких центрів граней куба

Для визначення символу будь-якого напрямку необхідно:

1) думкою перенести його паралельно самому собі в початок координат;

2) визначити координати будь-якого вузла або частки, що лежать на цьому напрямі, прийнявши за одиниці вимірювання відповідні вісьові одиниці;

3) привести відношення знайдених координат до відношення взаємно простих цілих чисел.

Очевидно, що символами координатних вісей *x*, *y* і *z* є відповідно [100], [010], [001] (рис. 5).

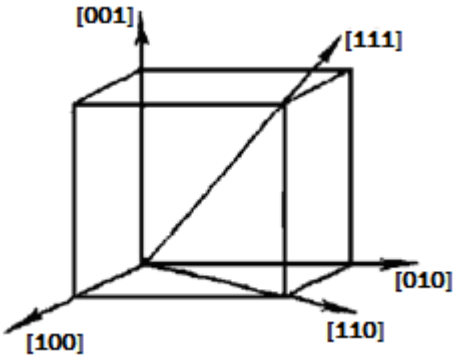


Рис. 5. Кристалографічні символи деяких напрямків куба

Якщо потрібно позначити не окремий напрям, а сукупність всіх кристалографічних еквівалентних напрямів (тобто непаралельних напрямків з однаковими періодами ідентичності), то кристалографічні індекси вказують в кутові дужки *[i,v,w]*.

Під *кристалографічними індексами площини* розуміють три взаємно простих цілих числа *h, k, l*, зворотно пропорційних числам осьових одиниць, відсікаємих нею на координатних осях. Сукупність цих чисел (*h*,*k*,*l*), записану в круглих дужках, називають *символом площині*.

Для визначення символу будь-якої площині необхідно:

1) визначити величини відрізків, які ця площина відсікає на координатних вісях, прийнявши за одиниці вимірювання відповідні вісьові одиниці;

2) скласти відношення величин, зворотних величинам цих відрізків;

3) привести отримане відношення до відношення взаємно простих цілих чисел.

Очевидно, що у площині, паралельній якій-небудь координатній вісі, відрізок, що відтинається на цій вісі, дорівнює нескінченості, а відповідний кристалографічних індекс – нулю. Тому, наприклад, площина, що відтинає на вісях *x, y* по рівному числу вісьових одиниць і паралельна вісі *z*, має символ (110) (рис. 6, а), а площина, що перетинає вісь *x* паралельна вісям *y* і *z*, символ (100) (рис. 6, б). Площини, що відсікають на координатних вісях по рівному числу вісьових одиниць, мають, очевидно, символ (111) (рис. 6, в).

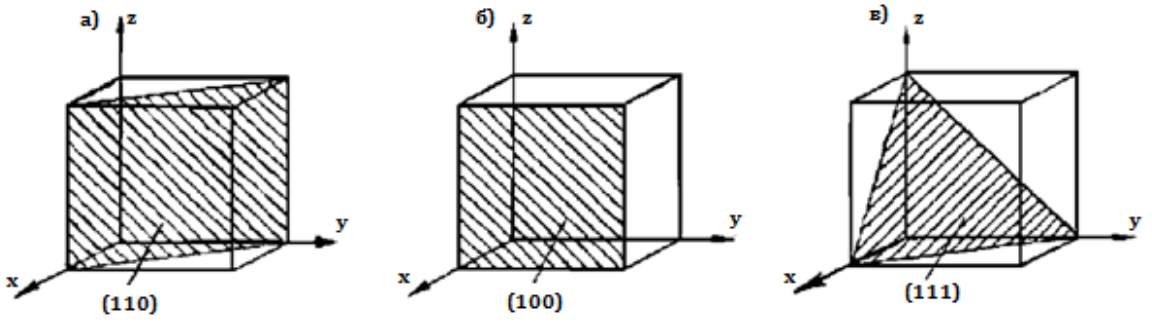


Рис. 6. Кристалографічні символи деяких площин куба

Якщо потрібно позначити не окрему площину, а сукупність всіх кристалографічних еквівалентних площин (тобто непаралельних площин з однаковими міжплощинними відстанями), то кристалографічні індекси записують у фігурних дужках – $\{hkl\}$.

Слід пам'ятати, що у випадку прямокутної системи координат кристалографічні індекси площин і перпендикулярного до неї напрямку збігаються [2,6].

Кристалографічні індекси вузлів, кристалографічних напрямів і площин можуть бути і негативними числами; знак "мінус" ставиться над індексами: $[[0\bar{1}\bar{2}]]$, $[1\bar{3}\bar{3}]$, $(1\bar{0}\bar{1})$.

Якщо хоча б один із кристалографічних індексів є двозначним числом, то їх відділяють один від одного крапками: [[10.1.1]], [0.11.12], (13.13.15) і т.п.

Кристалографічні індекси в символах читаються роздільно, наприклад: $[[01\bar{2}]]$ – "нуль, один з мінусом, два"; $[13\bar{3}]$ – "один, три, три з мінусом"; $(1\bar{0}1\bar{})$ – "один з мінусом, нуль, один з мінусом" і т.п. [5,6].

2.2 Сталі

Сталі широко застосовуються у всіх сферах життєдіяльності людини. У промисловості сталь є основним матеріалом, широко застосовуваним у машинобудуванні, а також для виготовлення різного інструменту. Вона порівняно недорога; володіє комплексом цінних механічних, фізико-хімічних та технологічних властивостей; виробляється в великих кількостях.

2.2.1 Загальна класифікація сталей

Сталлю називається сплав заліза з вуглецем (до 2,14 %) та іншими елементами.

Сталі класифікують за хімічним складом; структурою; призначенням; якістю; ступенем розкислення і т.д.

За хімічним складом сталі поділяють на:

- вуглецеві (низьковуглецеві, що містять до 0,3, середньовуглецеві – 0,3-0,6 та високовуглецеві – більше 0,6 % карбону);
- леговані (сума легуючих елементів в низьколегованих сталях до 2,5, у середньолегованих 2,5-10,0, а у високолегованих – більше 10,0 %).

При визначенні ступеня легування вміст вуглецю до уваги не беруть, манган і силіцій вважаються легуючими елементами при їх вмісті більше 1,0 і 0,8 %, відповідно.

При маркуванні сталей використовують такі позначення хімічних елементів: А – азот, Б – ніобій, В – вольфрам, Г – манган, Д – мідь, Е – селен, К – кобальт, М – молібден, Н – нікель, Р – бор, С – силіцій, П – фосфор, Т – титан, Ю – алюміній, Х – хром, Ц – цирконій, Ф – ванадій.

Для маркування сталі користуються певним поєднанням цифр і букв, що показують зразковий хімічний склад сталі.

Перші цифри в марці сталі вказують вміст вуглецю в сотих долях відсотка. Якщо на початку маркування перед літерами стоїть одна цифра, то вона вказує на вміст вуглецю в десятих частках відсотка; при вмісті вуглецю понад 1 % цифру перед літерами не ставлять.

Далі у маркуванні слідують літери, що показують наявність відповідних легуючих елементів у складі сталі. Цифри за літерами показують середній відсотковий вміст легуючого елементу, якщо вміст елемента менше 1,0-1,5 %, цифра не ставиться. В окремих випадках може бути вказано більш точно вміст легуючого елементу. Наприклад, сталь 32Х06Л містить в середньому 0,32 % вуглецю і близько 0,6 % хрому. Остання буква «Л» вказує, що сталь ливарна.

Для позначення високоякісної легованої сталі, наприкінці маркування додають букву «А». Високоякісна сталь містить менше сірки та фосфору, ніж якісна.

Леговані інструментальні сталі маркують по тій же системі, що і конструкційні з тією лише різницею, що перші цифри вказують вміст вуглецю в десятих частках відсотка, а не в сотих. Наприклад, сталь 9ХВГ містить 0,85-0,95 % C, 0,5-0,8 % Cr, 0,5-0,8 % W і 0,9-1,2 % Mn.

Деякі сталі спеціального призначення виділені в окремі групи і мають особливе маркування. Кожній групі присвоюється своя буква і ставиться попереду: Ж – хромована нержавіюча сталь; Я – хромнікелева нержавіюча сталь; Р – швидкоріжуча сталь; Ш – шарикопідшипникова сталь; Е – електротехнічна сталь. Наприклад, сталі ШХ15, Ж1, Р18.

На формування структури сталі найбільшою мірою впливає вуглець. Структура сталі без термічної обробки після повільного охолодження складається з суміші фериту і цементиту (структура такої сталі або перліт

+ ферит, або перліт + цементит). Кількість цементиту в сталі прямо пропорційна вмісту вуглецю. Тверді частинки цементиту підвищують опір деформації, зменшуючи пластичність і в'язкість. Таким чином, із збільшенням в сталі вмісту вуглецю, зростають твердість, межа міцності і зменшуються в'язкість, відносне подовження і звуження.

На їх механічні властивості заевтектоідних сталей сильно впливає вторинний цементит, який утворює крихку сітку навколо зерен перліту. Ця сітка сприяє передчасному руйнуванню сталевого виробу під навантаженням. Тому заевтектоідні сталі застосовують після спеціального відпалу, в результаті якого отримують в структурі зернистий перліт.

Зменшення змісту вуглецю нижче 0,3 % та збільшення понад 0,4 % призводить до погіршення оброблюваності різанням. Подальше збільшення вмісту вуглецю знижує технологічну пластичність сталі при обробці тиском, і погіршує її зварюваність – здатність матеріалів утворювати нероз'ємні з'єднання із заданими властивостями.

Силіцій слабо впливає на структуру і механічні властивості вуглецевої сталі, але як розкислювач він сприяє поліпшенню ливарних властивостей. Силіцій сильно підвищує межу текучості сталі, що знижує її здатність до витяжки. Тому в сталях, що призначені для холодного штампування, вміст силіцію має бути найменшим.

Манган є гарним дисульфуратором і розкислювачем (зменшує шкідливий вплив сірки і кисню); сприяє підвищенню механічних властивостей сталі, не знижуючи пластичності, і різко зменшує крихкість при високих температурах (червоноламкість). У вітчизняній практиці вміст мангану витримують у межах 0,35-0,65 % у низьковуглецевих сталях і 0,5-0,8 % в середньо- і високовуглецевих. Багато закордонних фірм вважають за краще доводити вміст мангану в вуглецевих сталях до 0,9-1,1 %.

Сірка в сталі перебуває у вигляді сульфідів FeS, MnS і є шкідливою

домішкою, що викликає червоноламкість. Сульфід заліза утворює з залізом евтектику з температурою плавлення 988 ^{o}C. При нагріванні сталі до температур 1200-1250 °C евтектика плавиться по границям зерен і сталь при деформації руйнується. Вміст сірки в сталі не повинен перевищувати 0,05 %. При наявності в сталі мангану виключається утворення легкоплавкої евтектики і явище червоноламкості, з цієї причини його вводять до сталі при розкисленні, щоб уникнути небажаного впливу сірки.

Сульфіди, як і інші неметалічні включення, сильно знижують однорідність будови і механічні властивості сталі, особливо пластичність, ударну в'язкість і межу витривалості, а також погіршують зварюваність і корозійну стійкість.

Фосфор є шкідливою домішкою в металі, і вміст його не повинен перевищувати 0,045 %. Розчиняючись у фериті фосфор різко знижує його пластичність, викликає внутрикристалічну ліквацію, сприяє зростанню зерен, що призводить до крихкості сталевих виробів за звичайної температур – хладноламкості.

Гази (азот, водень, кисень) – шкідливі скриті домішки. Їхня роль найбільш сильно проявляється у зниженні пластичності та підвищенні схильності сталі до крихкого руйнування. Кисень і азот, до того ж, забруднюють сталь неметалічними включеннями – оксидами, нітратами.

Силіцій, манган, сульфур, фосфор, а також гази: кисень, азот, водень – є постійними домішками в сталі. Крім них у сталі можуть бути випадкові домішки, що потрапляють із вторинної сировини або руд окремих родовищ. З сталевого брухту (скрапу) у сталь можуть потрапити хром, нікель, станум та ряд інших елементів. Інші домішки знаходяться в сталі у невеликих кількостях і не мають істотного впливу.

За призначенням сталі поділяються на три групи: *конструкційні сталі* (призначені для виготовлення деталей машин і елементів

будівельних конструкцій), *інструментальні* і сталі *спеціального призначення* (з особливими фізичними та механічними властивостями нержавіючі, жаростійкі, жароміцні. зносостійкі та ін.).

За якістю сталі класифікують на звичайної якості (містять до 0,06 % S і 0,07 % P); якісні (до 0,035 % S і 0,035 % P); високоякісні (не більше 0,025 % S і 0,025 % P); особливо високоякісні (не більше 0,015 % S і 0,025 % P).

Під якістю розуміється сукупність властивостей сталі, що визначається металургійним процесом її виробництва, – однорідність хімічного складу, будова і властивості, що залежать від вмісту шкідливих домішок і газів.

За ступенем розкислення сталі класифікують на спокійні (сп); напівспокійні (нс); киплячі (кп). *Розкисленням* називають процес видалення кисню з рідкої сталі.

Спокійні сталі розкислюють манганом, алюмінієм і силіцієм в плавильній печі і ковші. Вони тверднуть у виливниці спокійно, без газовиділення, з утворенням у верхній частині злитків усадочної раковини.

Дендритна ліквація викликає анізотропію механічних властивостей. Пластичні властивості сталі в поперечному (по відношенню до напрямку прокатки або кування) перерізі значно нижче, ніж в повздовжньому.

Зональна ліквація призводить до того, що у верхній частині злитка вміст сірки, фосфору та вуглецю збільшується, а в нижній – зменшується. Це призводить до значного погіршення властивостей виробів з такого злитка, аж до відбраковування.

Киплячі сталі розкислюють тільки манганом, чого часто недостатньо. Перед розливанням в них міститься підвищена кількість кисню, який при затвердінні злитку частково реагує з вуглецем і виділяється у вигляді газових бульбашок оксиду вуглецю, створюючи

враження «кипіння» сталі.

Кипляча сталь практично не містить неметалічних включень продуктів розкислення. Ці стали виплавляють низьковуглецевими і з дуже малим вмістом силіцію (менше 0,07 %), але з підвищеною кількістю газоподібних домішок. При прокатці злитків газові бульбашки, що заповнені окисом вуглецю, заварюються. Листовий прокат з такої сталі призначений для виготовлення деталей кузовів автомобілів витяжкою, має хорошу штампованість в холодному стані.

Напівспокійні сталі за ступенем їх розкислення займають проміжне положення між спокійними і киплячими сталями. Частково їх розкислюють в плавильній печі і в ковші, а остаточно – у виливниці за рахунок вуглецю, що міститься в металі. Ліквація в злитках напівспокійної сталі менше, ніж у киплячій сталі, і наближається до ліквації в злитках спокійної сталі [2-5].

Леговані інструментальні сталі, на відміну від звичайних вуглецевих інструментальних сталей, містять легуючі елемент (Cr, W, V та ін.) або підвищену кількість мангану або силіцію. Тому вони після термообробки набувають підвищеної твердості, зносостійкості, в'язкості і стійкості проти відпуску.

У присутності легуючих добавок чутливість сталі до перегріву знижується і підвищується прожарюваність, що дозволяє охолоджувати її при загартуванні в маслі або гарячих середовищах, при цьому різко знижується небезпека утворення тріщин, деформації і викривлення інструменту. Проте звичайні леговані сталі, подібно до вуглецевих, зберігають теплостійкість також до 200-250 °С і тому придатні для роботи тільки при помірних і низьких швидкостях різання.

2.2.2 Вуглецеві сталі

Вуглецеві сталі відносяться до числа найбільш поширених конструкційних матеріалів у виробництві неорганічних речовин. Обсяг їх виробництва сягає 80 % від загальної виплавки сталі. Вуглецеві сталі широко використовують для виготовлення апаратури, що контактує з неагресивними або слабоагресивними середовищами.

Вуглецеві сталі достатньо стійкі у сульфатній кислоті концентрації 70-95 % до 60 °С, у слаболужних розчинах і у розчинах деяких солей. Тому вони отримали широке застосування у виробництвах сульфатної кислоти, лугів і ряду мінеральних солей. У кислотних цехах вуглецеві сталі використовують в основному для виготовлення корпусів апаратів, які футерують кислототривкими матеріалами.

Випускають вуглецеві сталі трьох груп: звичайної якості; якісну (загального призначення); спеціального призначення (автоматну, котлову тощо).

Вуглецеві сталі звичайної якості характеризуються значним вмістом шкідливих домішок, неметалевих включень і газів, їх випускають у вигляді прокату.

Залежно від гарантованих властивостей сталі підрозділяють на три групи: А, Б, В; по нормованим показникам на шість категорій (або так званих, умовних порядкових номерів). Маркують їх буквами «Ст». Індекси, що стоять праворуч від номера марки, означають: кп – кипляча, нс – напівспокійна, сп – спокійна сталь. Між індексом і номером марки може стояти літера «Г», що означає підвищений вміст мангану. У позначеннях марок ліворуч від букв «Ст» вказують групи (Б і В, група А не вказується) сталі. Категорію сталі (за вимогами до нормованих показників хімічного складу і механічних властивостей) позначають відповідною цифрою

правіше індексу ступеня розкислення.

Наприклад, Ст5Гнс3 означає: сталь групи А, марки Ст5 з підвищеним вмістом мангану, напівспокійна, третьої категорії. Сталь першої категорії пишеться без зазначення номера останньої, наприклад Ст4сп.

Сталі групи А тільки з гарантованими механічними властивостями; поставляються в відпаленому стані без гарячої обробки. Їх хімічний склад не регламентується.

Сталі групи Б тільки з гарантованим хімічним складом; використовують для виготовлення виробів із застосуванням гарячої обробки (штампування, кування).

Сталі групи В мають гарантовані механічні властивості і хімічний склад. Їх широко застосовують при виробництві зварних та інших конструкцій.

Вуглецеві сталі звичайної якості застосовують для виготовлення різних металоконструкцій, ненавантажених деталей машин і механізмів, кріпильних виробів. Сталі марок Ст5 і Ст6 призначені для виробництва рейок, залізничних коліс, валів і шківів вантажопідйомних машин і механізмів.

У сталях, що призначені для виготовлення хімічної апаратури зваркою, вміст вуглецю не повинен перевищувати 0,4 %. При більшому вмісті вуглецю сталі схильні до повітряного закалювання, внаслідок чого в зоні зварки при охолоджені можуть виникнути висока напруга і тріщини.

Сталь, що призначена для виготовлення котлів і апаратів, що працюють при підвищених тисках і температурах, повинна мати відносне подовження не менше 17 %. Це викликано, зокрема, тим, що при згинанні і вальцюванні обичайок матеріал піддається великим пластичним деформаціям. Слід враховувати, що ці сталі можуть надійно працювати в

діапазоні температур від -30 до +200 °С і при тиску не вище 1,6 МПа.

Вуглецеві якісні сталі мають менший, порівняно зі сталями звичайної якості, вміст шкідливих домішок і неметалевих включень. Поставляють їх у вигляді прокату з гарантованими механічними властивостями і хімічним складом.

Ці сталі випускають наступних марок: 05, 08, 10, 15, 20, 25 і так далі з кроком 5 до сталі марки 85. Вони містять манган (0,25-0,80 %), хром і силіцій (0,2 %). Вміст вуглецю в них пропорційний номеру сталі. Так, сталь марки 25 містить 0,25 % С.

Вуглецеві якісні сталі застосовують в машинобудуванні для виготовлення методом штампування деталей кузовів автомобілів, корпусів та кожухів (сталь 08кп, сталь 05кп, сталь 10кп), зварних конструкцій, резервуарів, ємностей, труб середньої міцності (сталь 08сп, сталь 10сп), малонавантажених зубчастих коліс, кулачків вісей (сталь 10, сталь 20, сталь 25).

Застосування спеціальних методів обробки (загартовування, нормалізації, поліпшення) дозволяє використовувати вуглецеві якісні сталі для виготовлення деталей, що зазнають циклічних навантажень (сталі 40, 45, 55, 60). Сталі з підвищеним вмістом вуглецю і мангану (сталі 65, 70, 75, 80, 60Г, 70Г) застосовують як ресорно-пружинні.

Апаратуру, що працює при тиску до 20 МПа в інтервалі температур від -40 до +450 °С, виготовляють з вуглецевих якісних сталей марок 10, 15, 20.

Сталі вуглецеві спеціального призначення. До цієї групи відносяться сталі з високими технологічними характеристиками (підвищена оброблюваність різанням, хороша зварюваність та ін.). Вони призначені в основному для виготовлення виробів масового виробництва.

Автоматні сталі з підвищеним вмістом сульфуру та фосфору мають

гарну оброблюваність різанням. При обробці таких сталей на верстатах-автоматах утворюється коротка і дрібна стружка, знижується витрата ріжучого інструменту і зменшується шорсткість оброблених поверхонь.

Автоматні сталі маркують буквою «А» і цифрами, які показують середній вміст вуглецю в сотих долях відсотка. Застосовують наступні марки автоматної сталі: А12, А20, А30, А40Г. Зі сталі А12 виготовляють невідповідальні деталі, всі інші марки автоматної сталі придатні для виготовлення відповідальних деталей, що працюють при значних напругах і підвищених тисках. Ці сталі не застосовують для виготовлення конструкцій.

Котлова сталь застосовується для виготовлення деталей та пристроїв, що працюють під тиском (парових котлів, суднових топок, камер горіння газових турбін та ін.). Вони працюють при змінних тисках і температурах до 450 ^{o}C, добре зварюються. Для отримання таких властивостей у вуглецеву сталь вводять технологічну добавку (титан) та додатково розкислюють її алюмінієм.

Випускають наступні марки вуглецевої котлової сталі: 12К, 15К, І6К, 18К, 20К, 22К з вмістом 0,08-0,28 % вуглецю і поставляють у вигляді листів товщиною до 200 мм.

Вуглецеві сталі і конструкційні низьколеговані сталі задовільно стійкі в розчинах сульфатної кислоти при масовій концентрації понад 65 % і температурі не більше 40 °С. У нітратній кислоті вони стійкі в інтервалі концентрації 80-96 % завдяки утворенню захисної оксидної плівки, яка при вищих концентраціях руйнується. Вказані матеріали володіють задовільною корозійною стійкістю в розчинах гідроксиду натрію при температурах до 100 °С і масовій концентрації до 30 %.

Вуглецеві інструментальні сталі є якісними, містять більше 0,6 % С; їх виплавляють у мартенівських або електродугових печах, поставляють у

вигляді сортового і фасонного прокату. У результаті загартовування і наступного низькотемпературного відпуску сталі набувають порівняно високої твердості, міцності і зносостійкості, які, однак, зберігаються при нагріванні тільки до 200-250 °С. Тому з цих сталей виготовляють ріжучий інструмент, що придатний для обробки м'яких матеріалів на малих швидкостях (10-15 м/хв), а також ковальський і вимірювальний інструмент.

Позначають ці сталі буквою У і цифрою, що вказує середній вміст вуглецю в десятих частках відсотка (У6, У7, У8, У9, У10, У11, У12, У13). Марка сталі з буквою А означає, що сталь високоякісна (тобто більш очищена від сульфуру та фосфору), а з буквою Г – з підвищеним вмістом мангану (наприклад, У7А, У8А або У8Г).

Зі сталі У7 (0,65-0,74 % С) виготовляють зубила, ковальський інструмент, клейма; зі сталі У8 (0,75-0,84 % С) – матриці, пуансони, ножиці та ножі по металу, столярний інструмент; зі сталей У9, У10 – свердла, мітчики, розгортки, різці, фрези, бурильний інструмент тощо; зі сталей У12, У13 – різці, фрези, вимірювальний інструмент, волочильні дошки, зубила, напилки та ін. З перерахованих сталей в ряді випадків виготовляють також пружини, ресори, високоміцний дріт.

2.2.3 Леговані сталі

Для поліпшення фізичних, хімічних, механічних і технологічних властивостей сталі легують, тобто вводять до складу один або кілька додаткових елемента (хром, нікель, молібден тощо).

Легуючі елементи, розчиняючись в фериті, зменшуючи розмір зерна і збільшуючи схильність аустеніту до переохолодження, сприяють подрібненню карбідної фази, тому низьколеговані сталі у порівнянні з

вуглецевими сталями звичайної якості (Ст2, Ст3, Ст4) мають більш високі значення межі міцності і текучості при збереженні пластичності, меншої схильності до старіння і холодноламкості.

Для досягнення високої прожарюваності сталь найчастіше легують більш дешевими елементами – манганом, хромом і бором, а також більш дорогими нікелем і молібденом.

Висока конструкційна міцність сталі забезпечується раціональним вмістом в ній легуючих елементів. Надмірне легування (за винятком нікелю) після досягнення необхідної загартованості призводить до зниження в'язкості і сприяє крихкому руйнуванню сталі.

Для виготовлення устаткування, що працює в агресивних умовах і при високих температурах, характерних для виробництва неорганічних речовин, використовують жаро- та корозійностійкі сталі.

Жаростійкою (окалиностікою) називається сталь, що володіє стійкістю проти газової корозії (окалиноутворення) при високих температурах – вище за 550 ^{o}C.

Корозійностійкою (неіржавіючою) називається сталь, що володіє стійкістю проти електрохімічної корозії, яка визивається дією електролітів: кислот, лугів і солей.

Основний спосіб, що підвищує стійкість сталі проти корозії, – введення до її складу елементів, що утворюють на поверхні сталі захисні плівки, міцно пов’язані з основним металом і попереджають контакт між металом і зовнішнім агресивним середовищем.

Підвищення окалиностійкості досягається введенням в сталь *хрому*, а також *алюмінію* або *силіцію*, тобто елементів, що розчиняються у ферумі і утворюють в процесі нагріву захисні плівки оксидів $(Cr,Fe)_2O_3$, $(Al,Fe)_2O_3$. Введення у сталь 5-8 % Cr підвищує окалиностійкість до 700-750 ^{o}C, збільшення вмісту хрому до 15-17 % робить сталь окалиностійкою до 950-

1000 ^{o}C, а при вмісті 25 % Cr сталь залишається окалиностійкою до 1100 ^{o}C. Окалиностійкість залежить від складу сталі, а не від її структури. Тому окалиностійкість (жаростійкість) феритних і аустенітних сталей при рівному вмісті хрому практично однакова.

Введення 12-13 % Cr робить сталь стійкою проти корозії на повітрі, у морській і прісній воді та деяких кислотах. При збільшенні вмісту хрому більше 15 % сталь набуває стійкості проти корозії в окислювальних середовищах, в тому числі в нітратній кислоті.

Корозійна стійкість сталі також може бути підвищена термічною обробкою і утворенням шліфувальної або полірованої поверхні.

Найбільш широко застосовуються нержавіючі хромисті сталі 12Х13, 20Х13, 30Х13 і 40Х13, що містять 12-14 % Cr, а також сталі 12Х17 і 15Х28, що містять ≤0,12-0,15 % C, 17 і 28 % Cr.

Сталі 12Х13 і 20Х13 застосовують для виготовлення виробів, що піддаються дії атмосферних опадів, водних розчинів солей органічних кислот при кімнатній температурі, а також клапанів гідравлічних пресів і арматури крекінг-установок.

Сталь 15Х28 використовують для устаткування і труб теплообмінної апаратури, що працює в агресивних середовищах.

Нікель – найбільш цінний легуючий елемент, що підвищує не тільки корозійну стійкість і механічну міцність сталей, а й покращує їх оброблюваність. Його вводять в кількості від 1 до 5 %. Крім цього нікель підвищує опір крихкому руйнуванню сталі, збільшуючи пластичність і в’язкість, зменшуючи чутливість до концентраторів напруг і знижує температуру порогу холоднокрихкості. При вмісті в сталі 1,0 % Ni поріг холоднокрихкості знижується на 60-80 ^{o}C, подальше збільшення концентрації нікелю до 3-4 % викликає менше зниження порогу холоднокрихкості. Нікель – дорогий метал, тому часто до конструкційних

сталей його вводять спільно із хромом та іншими елементами (у гранично мінімальній кількості).

Хромонікелеві нержавіючі сталі піддають загартовуванню при 1100-1150 ^{o}C у воді для отримання однофазної аустенітної структури. В загартованому стані вони володіють найбільшою стійкістю проти корозії. Вони повністю стійкі у прісній і морській воді, в органічних, а також в нітратній і сульфатній кислотах.

Високий опір міжкристалітній корозії, високу пластичність і зварюваність мають низьковуглецеві сталі 04Х18Н10 і 03Х18Н12Т, що призначені для виготовлення хімічної апаратури.

Великий практичний інтерес внаслідок високої вартості нікелю представляють аустенітні нержавіючі сталі, в яких нікель частково або повністю замінений іншими більш доступними металами, наприклад, хромоманганонікелеві

Манган вводять в сталь у кількості до 1,5 %. Він помітно підвищує межу текучості сталі, але робить сталь чутливою до перегріву, на корозійну стійкість сталі практично не впливає. При збільшенні його вмісту до 10-15 % виходить сталь з високою стійкістю до ударів і ерозії. З цих сталей виготовляють деталі дробарок і млинів.

Додаткове введення 2-3 % *силіцію* підвищує стійкість хромонікелевої сталі до окислення при підвищених температурах та межу текучості, а при вмісті більше 1 % знижує в'язкість сталі при кімнатних і невисоких температурах. Силіцій декілька підвищує стійкість сталі у холодній розбавленій хлорводневій і гарячій сульфатній кислотах. Так, стандартні хромонікельсиліцієві сталі Х20Н14С2 і Х25Н20С25 володіють високою жаростійкістю і жароміцністю, а також кислотостійкістю и застосовуються головним чином в умовах роботи при підвищених температурах.

Вольфрам підвищує опір повзучості комплексно легованих сталей, сприяє подрібненню зерна та покращує деякі технологічні властивості. Зазвичай вводять не більше 3-4 % W, оскільки інакше сталі вже неможливо прокатати або прокувати. Типовим представником жароміцних і жаростійких сталей є сталь 4Х14Н14В2М.

Одночасне легування хромонікелевих сталей вольфрамом і силіцієм має максимальне підвищення жароміцності і жаростійкості. Так, наприклад, сталь 4Х14Н14С2В2М використовується для двигунів внутрішнього згоряння.

Добавка *молібдену* до складу хромонікелевих сталей – одна з найбільш корисних для підвищення корозійної стійкості. Основний вплив молібдену – це збільшення корозійної стійкості до корозійних середовищ, що містять іони Cl^-. Зростає також загальна стійкість хромонікелевих сталей у розбавлених розчинах HCl і H_2SO_4, а також у середовищах, що містять сірчисту і оцтову кислоти, оцтовий ангідрид, мурашину і щавлеву кислоти. Основне застосування знаходять сталі Х18Н12М2Т і Х18Н12М3Т.

Ванадій підвищує стійкість сталі до водневої корозії. *Титан і ніобій* роблять сталь малочутливою до міжкристалітної корозії. Ванадій і титан вводять у невеликих кількостях (до 0,3 V і 0,1 % Ti) в сталі, що містять хром, манган, нікель для подрібнення зерна. Підвищений вміст ванадію, молібдену і вольфраму в конструкційних сталях неприпустимий через утворення важкорозчинних при нагріванні карбідів цих елементів. Надлишкові карбіди, розташовуючись по межах зерен, сприяють крихкому руйнуванню.

Сталь 12Х18Н10Т отримала широке застосування в хімічній промисловості. Вона стійка до азотної кислоти, до лугів, нітратів, до газової корозії. Завдяки високому вмісту хрому ця сталь може працювати

при температурі до 800 °С. Проте з підвищенням температури міцність цієї сталі знижується, що слід враховувати при розрахунках апаратів на міцність. У виробництві фосфорної кислоти використовують сталі, що містять молібден і купрум, наприклад, ЕІ943 або 0Х23Н28М3Д3Т.

Хромисті сталі 15Х25Т, 15Х28Т і 15Х28 відрізняються високою стійкістю до окислення і при нагріві відкритим полум'ям в умовах слабо агресивного середовища витримують температури 1000-1100 °С.

Для роботи у високоагресивних середовищах при тиску до 100 МПа в інтервалі температур від - 196 до 700 °С можна використовувати сталь 10Х17Н13М2Т.

Наявність купруму у хромонікелевих сталях підвищує їх корозійну стійкість у непасивувальних або недостатньо пасиву вальних середовищах. Наприклад, зростає її стійкість у розбавленій сульфатній і хлорводневій кислотах, розчині NH4Cl та інших, що містять іони Cl^-. Ще більш позитивні результати одержують при спільному легуванні купрумом і молібденом.

Завдяки підвищеній хімічній стійкості *високолеговані сталі* знаходять широке застосування в різних галузях хімічної промисловості: у виробництві складних добрив, фосфорної кислоти, соди і лугів, в азотній промисловості і у виробництві більшості солей. В наслідок високої міцності цих сталей апарати, що виготовлені з них, легші і надійніші, чим виготовлені з вуглецевих сталей для тих же умов роботи. Проте леговані сталі набагато дорожчі вуглецевих. Тому для виготовлення хімічної апаратури промисловість випускає двошарову листову сталь, що складається з основного матеріалу (вуглецева сталь), і захисного (плакуючого) шару із сталі 12Х18Н10Т, 08Х13 та ін. Але згідно технічних умов застосування двошарової сталі обмежене, зокрема, для матеріалу, що складається зі ВСт3сп і 12Х18Н10Т, температурою стінки апарату 250 °С і

тиском 5 МПа. Це викликано відмінністю в значеннях температурного коефіцієнта лінійного розширення основного і плакуючого шарів.

Будівельні низьколеговані сталі 09Г2С і 14Г2 з підвищеним вмістом мангану після гарячої прокатки або термічної обробки використовують для виготовлення зварних і клепаних конструкцій будівельних ферм, конструкцій мостів, рам і т.п. Манганову сталь марок 19Г і 14Г застосовують для виготовлення магістральних нафтопроводів, сталі 35ХС, 25Г2сп – для виробництва арматури звичайних і заздалегідь напружених залізобетонних конструкцій.

Низьколеговані сталі після прокатки зазвичай перевершують за технічним властивостям вуглецеві сталі. Оптимальне поєднання їх властивостей досягається при введенні декількох легуючих елементів (наприклад, сталі 10Г2С1Д, І5Г2СФ, І4Г2АФД та ін.) Конструкції, що експлуатуються при низьких температурах навколишнього середовища, виконують із сталей, легованих нікелем.

Низьколеговані низьковуглецеві сталі добре зварюються. Властивості зварних швів і прилеглих до них ділянок близькі до властивостей основного металу. Сталі, що використовуються для зварних конструкцій, містять алюміній або титан, які запобігають укрупненню зерна металу в біляшовній зоні. Легування купрумом, нікелем, хромом, фосфором сприяє збільшенню корозійної стійкості сталей в газоповітряних і вологих середовищах.

Машинобудівні цементовані леговані сталі. Стали цієї групи містять 0,1-0,3 % вуглецю і 0,2-4,4 % легуючих елементів. Експлуатаційні властивості виробів з низько- і середньолегованих сталей визначаються поєднанням властивостей поверхневого шару і серцевини. Міцнісні властивості шару на робочій поверхні виробів головним чином зумовлені вмістом в ньому вуглецю. За механічними властивостями після

термохімічної обробки (цементації) сталі цієї групи поділяють на сталі середньої міцності ($\sigma_т \leq 700$ МПа) і сталі підвищеної міцності ($\sigma_т > 700$ МПа).

Цементовані леговані сталі застосовують для виготовлення навантажених деталей, що зазнають знакозмінних та ударних навантажень (зубчастих коліс, валів, кулачків і т.п.). Характерні представники цієї групи – сталі 15ХФ, 15Х, 20Х – відрізняються середньої міцністю. Після загартовування в маслі серцевина деталей з таких сталей зміцнюється, але поверхневий шар чутливий до надрізу. Застосовують їх для виготовлення невеликих деталей, що експлуатуються при середніх навантаженнях.

До сталі підвищеної міцності відносять комплексно леговані і економно леговані. Цементовані сталі 12ХН3А, 20ХН3А, 20ХН4А застосовують для виготовлення деталей середніх та великих розмірів, що працюють в умовах інтенсивного зношування при підвищених навантаженнях (зубчастих коліс, поршневих пальців, вісей та ін.).

Особливо відповідальні деталі – зубчасті колеса, авіаційні двигуни, суднові редуктори – виготовляють із сталей 18Х2Н4МА, 18Х2Н4ВА, які в залежності від температури порівняно мало знеміцнюються при відпусканні. Вони можуть бути використані і без цементації після загартовування і відпуска.

Машинобудівні покращені леговані сталі використовуються переважно після операції термічного поліпшення (загартовування і високого відпускання при температурі 500-600 °С).

Покращені леговані сталі характеризуються вмістом вуглецю 0,3-0,5 % і легуючих елементів не більше 5 %. Основне їх призначення – виготовлення відповідальних деталей машин для експлуатації при дії циклічних і ударних навантажень. Для цього вони повинні володіти низькою чутливістю до напружень, достатньою в'язкістю і пластичністю, високою межею текучості. Необхідний комплекс службових характеристик

сталей забезпечується їх поліпшенням, наявністю наскрізної загартованості, дрібнозернистої структури і недопущенням відпускної крихкості.

Хромисті сталі 30Х, 40Х, 50Х застосовують для виготовлення середньонавантажених деталей машин і механізмів, технологічного оснащення.

Хромосиліційманганові сталі (хромансили) марок 30ХГСА, 35ХГСА відрізняються поєднанням високих механічних і технологічних властивостей. Добре зварюються і штампуються. Широко застосовуються в автомобілебудуванні.

Хромонікелеві сталі 40ХН, 50ХН мають високу прогартовуваність в поєднанні з достатньою міцністю і в'язкістю. З них виготовляють відповідальні деталі, що працюють при дії динамічних навантажень.

Хромонікельмолібденові сталі 40ХНМА, 38НХ3МА, 38ХН3МФА відносяться до числа найбільш міцних покращених сталей. Введення нікелю сприяє зниженню порогу тріщини і підвищенню прогартовуваністі сталі. Легування молібденом і вольфрамом забезпечує підвищення механічних властивостей сталі, стійкості її до впливу підвищених температур (до 450 °С). Використовують такі сталі для виготовлення особливо відповідальних великих деталей – валів і роторів турбін, компресорів, редукторів. Недоліки цієї групи сталей – важкість обробки різанням.

Широке застосування отримали середньовуглецеві сталі, зміцнені прогартовуванням і низьким відпуском (180-200 °С), які мають структуру відпущеного мартенситу. Міцність таких сталей визначається вмістом в них вуглецю і практично не залежить від легуючих елементів, які вводять для поліпшення прогартовуваності сталі, стійкості її після відпускання. Легування нікелем в поєднанні з іншими елементами знижує чутливість

деталей з цих сталей до надрізу.

Мартенсітостаріючі сталі – безвуглецеві (не більше 0,03 % С) сплави феруму з нікелем, леговані кобальтом, молібденом, титаном, алюмінієм, хромом і іншими елементами.

Сталі цієї групи (Н18К9М5Т, Н12К15М10, Н10Х11М2Т) є перспективними конструкційними матеріалами. Високі механічні властивості цих сталей досягаються за рахунок старіння мартенситу, легування твердого розчину і прогартовування на повітрі при температурах 800-860 °С. Утворений пересичений ферумнікелевий мартенсит поєднує досить високу міцність і пластичність. В основному зміцнення сталей досягається в результаті старіння при 450-500 °С.

Мартенситостаріючі сталі зберігають високі механічні характеристики при низьких температурах аж до зріджених газів. Такі сталі теплотривкі до 500-700 °С. Перевагою сталей даного класу є висока технологічність їх переробки. Вони добре зварюються, легко обробляються тиском, різанням навіть у прогартовуваному стані; при термічній обробці не піддаються викривленню.

Мартенситостаріючі сталі знаходять широке застосування для виготовлення відповідальних деталей в авіації, суднобудуванні, ракетній та кріогенній техніці.

Пружинні сталі. Сталі з високими межами пружності і витривалості, що поєднуються з достатньою їх пластичністю і в'язкістю, застосовують для виготовлення пружних елементів загального призначення – пружин, ресор, амортизаторів і т.п.

Для забезпечення необхідних експлуатаційних властивостей, в сталі вводять не менше 0,5 % вуглецю, піддають загартовуванню та відпусканню.

Пружні елементи простої форми виготовляють з термічно

оброблених сталей. Великі пружини отримують навивкою відпаленого дроту.

Ресорно-пружинні сталі відносять до перлітного класу. Основними легуючими елементами таких сталей є силіцій, манган, хром, ванадій, нікель. Легування обумовлює в основному підвищення прогартованості сталі, межі її витривалості, зниження залишкових деформацій.

Силіцієві сталі 50С2, 55С2, 60С2 мають високу межу текучості і використовуються для виготовлення ресор автомобілів, торсіонних валів, пружин і ін. Сталі марок 60С2ХА, 60С2ФА застосовують для високо навантажених ресор і пружин.

Сталі марок 70С3А, 60С2ХА, 60С2Н2А володіють найбільш високими механічними властивостями і йдуть на виготовлення навантажених і відповідальних пружних елементів. Поверхневі дефекти виробів з таких сталей різко знижують довговічність пружин і ресор. Тому термін їхньої служби підвищують поверхневим наклепом [2,7,8].

2.2.4 Галузі застосування сталей

Різні метали і сплави набули неоднакового поширення в хімічному машинобудуванні. Найбільше застосування для виготовлення апаратів в технології неорганічних речовин знаходять високолеговані і вуглецеві сталі, що зумовлено в значній мірі їх більшою доступністю.

Короткий огляд основних сталей, що застосовуються для виготовлення основного і допоміжного обладнання у виробництві неорганічних речовин, представлений у табл. 1.

Таблиця 1. Галузі застосування сталей

Марка сталі	Область використання	
	Виробництво	Обладнання, що виготовляється, деталі
Сталі вуглецеві Ст3, Ст5	сульфатної кислоти	корпуси башт, збірників, сховищ, печей; холодильники, трубопроводи, насоси; транспортери колчедану і огарка
Сталі вуглецеві Ст3, Ст5	гідроксиду натрію	погашувач-каустіфікатор, відстійники, випарні апарати
Сталі вуглецеві Ст3, Ст5	фосфорної кислоти	корпуси екстрактора, сховищ, випарника абсорбційних башт; бункери, транспортери
Сталі вуглецеві Ст3, Ст5	простого и подвійного суперфосфату	корпуси камери, змішувача, циклонів, башт абсорбції; бункери, транспортери
Сталі вуглецеві Ст3, Ст5	хлориду калію	бункери, відстійники, флотаційні машини, транспортери, кристалізатори, вакуум-конденсатори, грохоти, циклони, розчинники, сушарки
Сталі якісні 08-60	сульфатної кислоти	труби, фланці, кріпильні вироби; теплообмінні пристрої печі КС і казана-утилізатора
Сталі якісні 08-60	добрив і солей	корпуси сушильних барабанів, обертових печей і холодильників, грануляторів; вали перемішуючих пристроїв; труби, фланці, компенсатори, випарні апарати, трубні решітки
Сталі якісні 08-60	реактивів	корпуси емальованих апаратів
Сталі якісні 08-60	синтез газу, аміаку, метанолу	деталі компресорів; труби, замкова арматура, кріпильні вироби
Сталі низьколеговані 09Г2С, 14Г2, 10Г2С1Д	синтез газу, аміаку, метанолу	ковані і рулоновані корпуси, кришки і днища апаратів високого тиску; підігрівачі, теплообмінники; деталі казанів-утилізаторів; труби, арматура, фланці, кріпильні вироби
Сталі леговані 15Х, 30ХРА, 50Г2, 40ХФА, 20НМ	синтез газу, аміаку, метанолу, паросилові установки і котли-утилізатори	труби, трубні решітки, обичайки, днища, кришки, змійовики теплообмінних пристроїв; фланці, штуцера, арматура трубопроводів; кріпильні вироби; трійники; компенсатори
Сталі леговані 25Х1МФ, 20Х1М1Ф1БР	хлориду калію	вали шнекових розчинників, елеваторів; деталі насосів
Сталі високолеговані 08Х17Н5М3	сульфатної кислоти	насоси, холодильники пластинчасті

Сталі високолеговані 08Х22Н6Т, 10Х17Н13М2Т	фосфорної кислоти	насоси, мішалки, труби, арматура, фільтри, теплообмінники
Сталі високолеговані 15Х18Н12С4ТЮ 04Х18Н10 06ХН28МДТ	аміаку	труби для піролізу метану; трубопроводи гарячих газів; арматура; деталі насадки колони синтезу
Сталі високолеговані 03Х21Н21М4ГБ	нітратної кислоти	теплообмінна апаратура; контактний апарат; абсорбційна колона; казан-утилізатор
Сталі високолеговані 08Х18Н10Т 10Х23Н18 20Х23Н13	карбаміду	футерування колон синтезу; штуцера, трубопроводи розплаву, змішувачі, випарні апарати
Сталі високолеговані 08Х18Н10Т 10Х23Н18 20Х23Н13	аміачної селітри	підігрівачі, реактори, випарні апарати, насоси
Сталі високолеговані 08Х18Н10Т 10Х23Н18 20Х23Н13	фосфорних і барієвих солей	реактори, фільтри, центрифуги, насоси, випарні апарати, трубопроводи, мішалки
Сталі високолеговані 08Х18Н10Т 10Х23Н18 20Х23Н13	хлориду калію	мішалки, елеватори розчинників, підігрівачі, деталі сушарок

2.3 Чавуни

Низька вартість чавунів разом із задовільними механічними властивостями забезпечила широке застосування їх в техніці як конструкційного матеріалу.

Чавуном називають сплав заліза з вуглецем та іншими елементами, що містить більше 2,14 % С. Окрім вказаних компонентів, до складу чавуну входить 0,5-4,5 % силіцію, до 1,2 % мангану, не більше 0,2 % фосфору і до 0,1 % сульфуру. Властивості чавуну в значній мірі визначаються вмістом цих домішок.

2.3.1 Структура і класифікація чавунів

Механічні властивості і області застосування чавуну визначаються його структурою, в якій найважливішу роль відіграє карбонова складова сплаву.

Формування мікроструктури чавуну залежить від його хімічного складу і швидкості охолодження (товщини) виливки. Змінюючи швидкість охолодження виливки і вміст силіцію можна отримувати чавун різної структури.

Характерною особливістю чавунів є те, що карбон у сплаві може знаходитися не тільки в розчиненому і зв'язаному стані (у вигляді цементиту Fe_3C), а й у вільному стані – у вигляді графіту. При цьому форма включень графіту і структура металевої основи (матриці) визначають основні типи чавуну та їх властивості [2,4,7].

Класифікація чавуну здійснюється за наступними ознаками:

- за станом карбону – вільний або зв'язаний;
- за формою включень графіту – пластинчастий, вермікулярний, кулястий, пластівцеподібний (рис. 7);
- за типом структури металевої основи (матриці) – феритною, перлітною, а також чавуни зі змішаною структурою, наприклад, феритно-перлітною;
- за хімічним складом – нелеговані чавуни (загального призначення) і леговані чавуни (спеціального призначення).

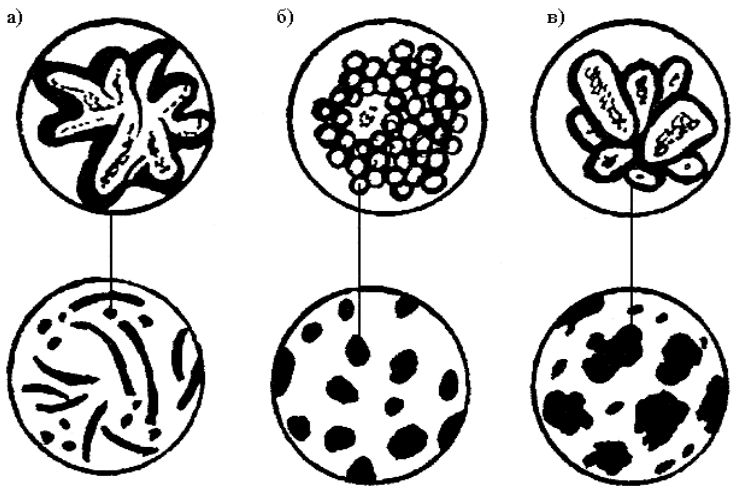


Рис. 7. Структура чавуну з графітом різної форми:
а – пластинчастий графіт в сірому чавуні; б – кулястий графіт у високоміцному чавуні; в – пластівцевий графіт в ковкому чавуні

Залежно від стану карбону в чавуні розрізняють:

- білий чавун, в якому весь карбон знаходиться у зв'язаному стані у вигляді цементиту Fe_3C;
- половинчастий чавун, в якому основна кількість карбону (більше 0,8 %) знаходиться у вигляді цементиту;
- сірий чавун, в якому весь карбон або його велика частина знаходиться у вільному стані у вигляді пластинчастого графіту;
- вибілений чавун, в якому основна маса металу має структуру сірого чавуну, а поверхневий шар – білого;
- високоміцний чавун, в якому графіт має кулясту форму;
- ковкий чавун, що виходить з білого шляхом відпалу, при якому вуглець переходить у вільний стан у вигляді пластівцеподібного графіту.

Мікроструктура чавуну складається з металевої основи (матриці) і графітових включень. Властивості чавуну визначаються властивостями металевої основи і характеру включень графіту. Чавуни містять наступні

структурні складові (рис. 8): графіт (Г), перліт (П), ферит (Ф), ледебурит (Л); фосфідну евтектику.

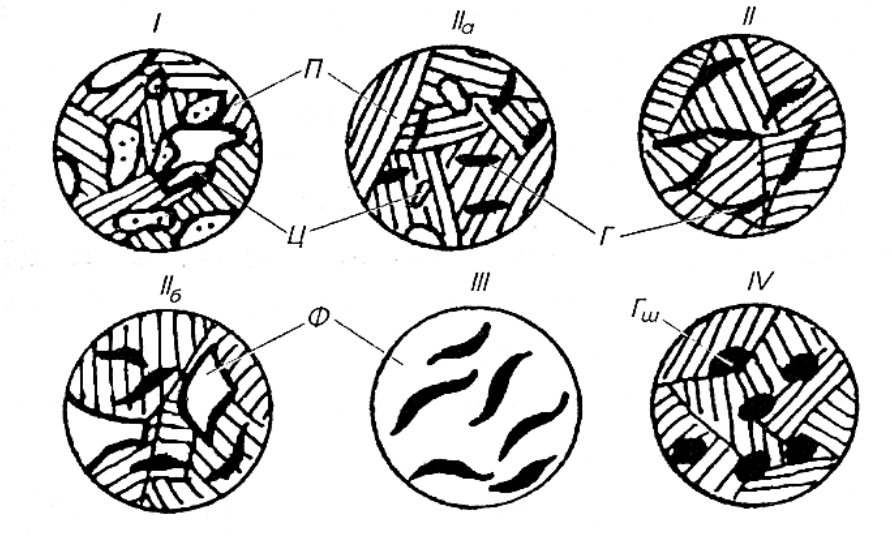


Рис. 8. Мікроструктура чавуну: I – білий; II – сірий; III – сірий феритний; IIа – половинчастий; IIб – феритно-перлітний; IV – високоміцний

За мікроструктурою розрізняють (див. рис. 8):

- білий чавун I (Ц + Г);
- сірий перлітний чавун II (П + Г);
- сірий феритний чавун III (Ф + Г);
- половинчастий чавун II а (П + Ц + Г);
- високоміцний чавун IV (П + кулястий графіт).

Формування мікроструктури чавуну залежить від його хімічного складу і швидкості охолодження (товщини) виливки. Структура металевої основи визначає твердість чавуну.

У порівнянні з металевою основою графіт має низьку міцність. Місця його розташування можна вважати порушеннями суцільності металу: чавун як би пронизаний включеннями графіту, які послаблюють його металеву основу. По мірі округлення графітних включень (за рахунок

модифікування чавуну присадками SiCa, FeSi, Al, Mg) їх негативна роль як надрізів металевої основи знижується, і механічні властивості чавуну зростають.

Наприклад, сірий чавун (пластинчаста форма графіту) має низькі механічні характеристики, так як пластинки включень графіту відіграють роль концентраторів напружень у відливці. Однак сірий чавун має ряд переваг: високу рідкоплинність і малу ливарну усадку; включення графіту роблять стружку ламкою, дозволяючи легко обробляти чавун різанням; завдяки мастильній дії матеріалу графіту чавун має підвищені антифрикційні властивості; добре гасить вібрації і резонансні коливання. З високоміцних чавунів (куляста форма графіту) виготовляють відповідальні деталі: зубчасті колеса, колінчаті вали тощо.

Промисловість випускає 10 марок сірого чавуну (від СЧ10 до СЧ45). Цифра після букв вказує середнє значення міцності при розтягуванні в десятках МПа.

Для виготовлення хімічної апаратури сірі чавуни використовують обмежено. Вони працюють при температурі до 250 °С і тиску не більше 0,6-0,8 МПа. Хімічна стійкість їх досить низька.

Чавуни СЧ21 і вищих марок можна використовувати для виготовлення деталей, схильних до дії знакозмінних навантажень (наприклад, поршні насосів і компресорів), а чавуни низьких марок – для менш відповідальних деталей.

Чавуни володіють задовільною корозійною стійкістю і нерідко використовуються для виготовлення хімічної апаратури, що працює з температурою стінки від −15 до +250 °С при діаметрі 1000 мм допускається максимальний тиск 0,6 МПа. В цілях підвищення міцності і корозійної стійкості випускають леговані чавуни.

Силіцій сприяє графітизації чавуну. Змінюючи його вміст та

швидкість охолодження відливки, можна отримати чавун різної структури.

Манган перешкоджає графітизації і нейтралізує шкідливий вплив сульфуру, утворюючи з нею тугоплавкі з'єднання MnS.

Фосфор не має істотного впливу на процес графітизації. При підвищеному вмісті фосфору в структурі чавуну утворюються тверді включення фосфідної евтектики, яка підвищує його ливарні властивості.

Сульфур є шкідливою домішкою. Вона зумовлює погіршення ливарних властивостей чавуну, збільшення усадки, тріщиноутворення, зниження температури червоноламкості чавуну.

Сірий чавун – це сплав системи Fe-C-Si, що містить в якості домішок манган, фосфор, сульфур. Карбон в сірих чавунах переважно знаходиться у вигляді графіту пластинчастої форми.

Структура відливок визначається хімічним складом чавуну і технологічними особливостями його термообробки. Механічні властивості сірого чавуну залежать від властивостей металевої матриці, форми і розмірів графітових включень. Властивості металевої матриці чавунів близькі до властивостей сталі. Графіт, який має невисоку міцність і знижує міцність чавуну. Чим менше графітових включень і вище їх дисперсність, тим більша міцність чавуну.

Графітові включення викликають зменшення границі міцності чавуну при розтягуванні. На міцність при стисненні і твердість чавуну частинки графіту впливу практично не мають. Властивість графіту утворювати мастильні плівки призводить до зниження коефіцієнта тертя і збільшення зносостійкості виробів із сірого чавуну. Графіт покращує оброблюваність різанням. Сірий чавун маркують літерами СЧ (сірий чавун). Число після літерного позначення показує середнє значення межі міцності чавуну при розтягуванні. Наприклад, СЧ20 – чавун сірий, межа міцності при розтягуванні 200 МПа.

За властивостями сірі чавуни можна умовно поділити на наступні групи:

- феритні і феритно-перлітні чавуни (марки СЧ10, СЧ15), застосовують для виготовлення маловідповідальних ненавантажених деталей машин;
- перлітні чавуни (марки СЧ20, СЧ25, СЧ30) використовують для виготовлення зносостійких деталей, для експлуатації при великих навантаженнях: поршнів, циліндрів, блоків двигунів;
- модифіковані чавуни (марки СЧ35, СЧ40, СЧ45), отримують додаванням перед розливанням у рідкий сірий чавун присадок феросиліцію, такі чавуни мають перлітну металеву матрицю з невеликою кількістю ізольованих пластинок графіту.

Модифікування сірого чавуну магнієм, а потім феросиліцієм, дозволяє отримувати магнієвий чавун (СМЧ), що володіє міцністю сталі і високими ливарними властивостями сірого чавуну. З нього виготовляють деталі, що піддаються ударам, впливу змінних напруг і інтенсивного зносу, наприклад, колінчасті вали легкових автомобілів.

Відмінною особливістю *високоміцного чавун*а є його високі механічні властивості, що обумовлені наявністю в структурі кулястого графіту, який у меншій мірі, ніж пластинчастий графіт у сірому чавуні, послаблює робочий перетин металевої основи і, що найважливіше, не чинить на неї сильної надрізної дії, завдяки чому навколо включень графіту в меншій мірі створюються концентратори напружень. Чавун з кулястим графітом володіє не тільки високою міцністю, але і пластичністю.

Отримання кулястого графіту в чавуні досягається модифікуванням розплаву присадками, що містять Mg, Ca, Ce та інші рідкоземельні метали. Хімічний склад і властивості високоміцних чавунів регламентуються

ДСТУ і маркуються літерами ВЧ (високоміцний чавун) і числом, що позначає середнє значення межі міцності чавуну при розтягуванні. Наприклад, ВЧ800-2 – високоміцний чавун, межа міцності якого при розтягуванні складає 800 МПа, а відносне подовження становить 2 %.

Високоміцний чавун з кулястим графітом є найбільш перспективним ливарним сплавом, за допомогою якого можна успішно вирішувати проблему зниження маси конструкцій при збереженні їх високої надійності і довговічності.

Високоміцний чавун використовують для виготовлення відповідальних деталей автомобілебудування (колінчаті вали, зубчасті колеса, циліндри та ін.)

Білі чавуни характеризуються тим, що у них весь карбон знаходиться в хімічно зв'язаному стані – у вигляді цементиту. Злам такого чавуну має матово білий колір. Наявність великої кількості цементиту надає білому чавуну високу твердість, крихкість і дуже погану оброблюваність різальним інструментом.

Структура білого чавуну представлена перлітом і ледебуритом. Білий чавун застосовують головним чином для отримання сталі і в невеликій кількості – для отримання ковкого чавуну.

Ковкий чавун одержують шляхом відпалу білого чавуну певного хімічного складу, що відрізняється зниженим вмістом графітизируючих елементів (2,4-2,9 % C і 1,0-1,6 % Si), так як в литому стані необхідно отримати повністю вибілений чавун по всьому перетину виливки, що забезпечує формування пластівцеподібного графіту в процесі відпалу.

Механічні властивості і рекомендований хімічний склад ковкого чавуну регламентують ДСТУ та маркують літерами КЧ (ковкий чавун) і цифрами. Перша група цифр показує межу міцності чавуну при розтягуванні, друга – відносне його подовження при розриві. Наприклад,

КЧ33-8 означає: ковкий чавун з межею міцності при розтягуванні 33 кг/мм^2 (330 МПа) і відносним подовженням при розриві 8 %.

Для прискорення процесу відпалу КЧ використовують різні прийоми: підвищують температуру витримки, модифікують і мікролегують чавун присадками алюмінію, бору, титану або вісмуту. Всі ці прийоми сприяють збільшенню числа центрів кристалізації зниження стійкості цементиту.

Ковкий чавун використовують для виготовлення дрібних і середніх тонкостінних відливок відповідального призначення, що працюють в умовах динамічних знакозмінних навантажень (деталі привідних механізмів, коробок передач, гальмівних колодок, шестерень, маточин і т.п.). Однак ковкий чавун – мало перспективний матеріал із-за складної технології отримання та тривалості виробничого циклу виготовлення деталей з нього.

Залежно від призначення розрізняють зносостійкі, антифрикційні, жаростійкі і корозійностійкі *леговані чавуни*.

Хімічний склад, механічні властивості при нормальних температурах і рекомендовані види термічної обробки легованих чавунів регламентуються ДСТУ. У позначенні марок легованих чавунів букви і цифри, що відповідають вмісту легуючих елементів, ті ж, що і в марках сталі.

Для виготовлення апаратів, що працюють з лужними розчинами і розплавами, випускають *лугостійкий чавун* двох марок (СЧЩ-1, СЧЩ-2), що легований хромом (0,4-0,8 %) і нікелем (0,5-1,0 %). Ці чавуни успішно використовують у виробництві твердого гідроксиду натрію.

З лугостійких чавунів (СЧЩ) виготовляють казани, призначені для концентрування розчинів лугів, упарювання яких здійснюють при температурах до 350 °С. При цьому швидкість корозії чавуну досягає 2,5-

5,0 мм/рік.

Зносостійкі чавуни, леговані нікелем (до 5 %) і хромом (0,8 %), застосовують для виготовлення деталей, що працюють в абразивних середовищах. Чавуни (до 0,6 % Cr і 2,5 % Ni) з додаванням титану, купруму, ванадію, молібдену володіють підвищеною зносостійкістю в умовах тертя без мастильного матеріалу. Їх використовують для виготовлення гальмівних барабанів автомобілів, дисків зчеплення, гільз циліндрів та ін.

Жаростійкі леговані чавуни ЧХ2, ЧХ3 застосовують для виготовлення деталей контактних апаратів хімічного обладнання, турбокомпресорів, експлуатованих при температурі 690 °С (ЧХ2) і 700 °С (ЧХ3).

Жароміцні леговані чавуни ЧНМШ, ЧНПГ7Х2Ш з кулястим графітом працездатні при температурах 500-600 °С і застосовуються для виготовлення деталей дизелів, компресорів і ін.

Корозійностійкі леговані чавуни марок ЧХ1, ЧНХТ, ЧНХМД, ЧН2Х (низьколеговані) володіють підвищеною корозійною стійкістю в газовому, повітряному і лужному середовищах. Їх застосовують для виготовлення деталей вузлів тертя, що працюють при підвищених температурах (поршневих кілець, блоків і головок циліндрів двигунів внутрішнього згоряння, деталей дизелів, компресорів і т.д.).

Антифрикційні чавуни використовуються як підшипникові сплави, оскільки представляють групу спеціальних сплавів, здатних працювати в умовах тертя як підшипники ковзання.

Для легування антифрикційних чавунів використовують хром, мідь, нікель, титан.

ДСТУ включає шість марок антифрикційного сірого чавуну (АЧС-1 – АЧС-6) з пластинчастим графітом, дві марки високоміцного (АЧВ-1,

АЧВ-2) та дві марки ковкого (АЧК-1, АЧК-2) чавунів. Цим стандартом регламентуються хімічний склад, структура, режими роботи, в ньому також містяться рекомендації щодо застосування антифрикційних чавунів.

Розрізняють перлітні і перлітно-феритні антифрикційні чавуни. Антифрикційні перлітні чавуни (АЧС-1, АЧС-2) та перлітно-феритні (АЧС-3) застосовують при тиску в зоні контакту фрикційних пар до 50 МПа. Чавуни з кулястим графітом АЧВ-1 (перлітний) і АЧВ-2 (перлітно-феритний) застосовують при підвищених навантаженнях (до 120 МПа) [2-5].

Високохромисті чавуни (наприклад, Х28Л) володіють підвищеною жаростійкістю і жароміцністю, їх можна застосовувати при температурах до 500 °С.

Кременисті чавуни характеризуються підвищеною корозійною стійкістю в кисненьвмісних кислотах – сульфатній і нітратній. В той же час вони недостатньо міцні, крихкі і розтріскуються при різких перепадах температур. Стійкість їх до хлорводневої кислоти підвищується при введенні 3,5- 4,0 % Мо, коли утворюються чавун С15МЧ – *пермалой*. Цей чавун-антихлор стійкий в розчинах сульфатаної і хлорводневої кислот будь-яких концентрацій і відрізняється високою жаростійкістю, його використовують при температурах до 900 °С.

Висококременисті чавуни не піддаються механічній обробці, деталі з них отримують відливанням. Ці чавуни застосовують для виготовлення насосів, арматури, труб, теплообмінників і колонної апаратури. Необхідно враховувати, що дані чавуни нестійкі в лужних розплавах, розчинах фторводневої кислоти і фтористих солей.

Для виготовлення апаратів і труб, які контактують з нітратною та хлорводневою кислотами, застосовують чавуни, що містять 15-17 % силіцію (феросиліди С-15, С-17 і «антихлор»). Антихлор МФ-15 містить

15 % Si і 4 % Mo. Він стійкий до дії гарячої концентрованої хлорводневої кислоти. Проте ці матеріали дуже крихкі, піддаються обробці тільки абразивними матеріалами, дуже чутливі до перепадів температур. Тому їх використовують обмежено.

2.4 Кольорові метали та сплави

Багато кольорових металів та їх сплавів володіють рядом цінних властивостей: високими пластичністю, в'язкістю, електро- і теплопровідністю, корозійною стійкістю тощо. Завдяки цим якостям кольорові метали та їх сплави займають важливе місце серед конструкційних матеріалів.

З кольорових металів в чистому вигляді і у вигляді сплавів широко використовуються алюміній, мідь, свинець, олово, магній, цинк, титан.

Найбільше розповсюдження в хімічній промисловості знаходять алюміній, мідь, свинець і титан.

2.4.1 Алюміній та його сплави

Алюміній – метал сріблясто-білого кольору, що характеризується низькою густиною (2,7 г/см^3), високою електропровідністю, його температура плавлення 660 °С. Механічні властивості алюмінію невисокі, тому в чистому вигляді як конструкційний матеріал він застосовується обмежено.

Алюміній утворює в окислювальному середовищі на своїй поверхні міцну оксидну плівку, тому найширше його застосовують у виробництві азотної кислоти. З нього виготовляють майже всю апаратуру для виробництва, зберігання і транспортування концентрованої кислоти. Сюди

відносяться відбілювальні колони, поглинаючі башти, холодильники, цистерни і інше устаткування.

Алюміній стійкий до концентрованої азотної кислоти, але не стійкий до дії лужних розчинів і розбавлених кислот.

Для підвищення фізико-механічних і технологічних властивостей алюміній легують різними елементами (Cu, Mg, Si, Zn). Залізо і силіцій є постійними домішками алюмінію. Залізо викликає зниження пластичності і електропровідності алюмінію. Силіцій, як і мідь, магній, цинк, марганець, нікель і хром, відноситься до легуючих добавок, що зміцнюють алюміній.

Залежно від змісту постійних домішок розрізняють:

- алюміній особливої чистоти марки А999 (0,001 % домішок);
- алюміній високої чистоти – А995, А99, А97, А95 (0,005-0,5 % домішок);
- технічний алюміній – А85, А8, А7, А6, А5, А0 (0,15-0,5 % домішок).

Технічний алюміній випускають у вигляді напівфабрикатів для подальшої переробки у вироби. Алюміній високої чистоти застосовують для виготовлення фольги, струмопровідних і кабельних виробів.

Позитивними властивостями алюмінію є його висока теплопровідність (у 4,5 разу вище, ніж у сталі), мала щільність і висока пластичність, що забезпечує добре вальцювання і здатність штампуватися. Але він володіє низькими ливарними якостями, погано обробляється різанням і має малу міцність.

Широке застосування отримали сплави на основі алюмінію, що класифікуються за технологією виготовлення; ступенем зміцнення після термічної обробки; експлуатаційними властивостями.

До *сплавів нормальної міцності* відносяться сплави системи Алюміній+Мідь+Магній (*дюралюмін*), які маркуються літерою «Д». Дюралюмін (Д1, Д16, Д18) характеризуються високою міцністю, достатньою твердістю та в'язкістю. Для зміцнення сплавів застосовують

загартовування з наступним охолодженням у воді. Загартований дюралюміній піддається старінню, що сприяє збільшенню його корозійної стійкості.

Дюралюмін відрізняється суттєво більшою твердістю, порівняно з чистим алюмінієм. Завдяки підвищеній питомій міцності дуралюміни стали найважливішим конструкційним матеріалом у авіабудуванні, виготовленні швидкісних потягів, а також у багатьох інших галузях машинобудування

Для підвищення корозійної стійкості на листи дуралюміна при прокаті наносять з двох сторін плакуючий шар чистого алюмінію так, щоб товщина його складала 3-5 % від товщини основного листа. Температура в апаратах, виготовлених з алюмінію, повинна бути не вище 200 °С, а тиск не більше 0,6 МПа. Зварку алюмінію проводять в атмосфері аргону і гелію.

Високоміцні сплави алюмінію (В93, В95, В96) відносяться до системи Алюміній+Цинк+Магній+Купрум. В якості легуючих добавок використовують манган і хром, які збільшують корозійну стійкість і ефект старіння сплаву. Для досягнення необхідних міцнісних властивостей сплави загартовують з наступним старінням. З цих сплавів виготовляють високо навантажені зовнішні конструкції в авіабудуванні – деталі каркасів, шасі і обшивки.

Жароміцні сплави алюмінію (АК4-1, Д20) мають складний хімічний склад, леговані ферумом, нікелем, купрумом і іншими елементами. Жароміцність сплавам надає легування, що уповільнює дифузійні процеси. Деталі з жароміцних сплавів можуть експлуатуватися при температурах до 300 °С.

Для виготовлення деталей методом лиття застосовують алюмінієві сплави систем A1-Si, A1-Cu, Al-Mg, які для поліпшення механічних властивостей легують титаном, бором, ванадієм. Головною перевагою

ливарних сплавів є висока рідкоплинність, невелика усадка, хороші механічні властивості.

Сплави алюмінію з силіцієм (*силуміни*) містять 9-13 % Si, отримали найбільше поширення серед алюмінієвих ливарних сплавів завдяки своїм високим ливарним властивостям і гарним механічним і технологічним характеристикам.

Силуміни вельми стійкі в різних середовищах. Особливо високою стійкістю до дії нітратної кислоти відрізняються силуміни АК12ч і АК12ж, що містять 10-13 % Si.

Манган підвищує стійкість

Силуміни марок АК12, АК9ч, АК8л мають високу рідкоплинність, гарну герметичність, достатню міцність, добре обробляються різанням, легко зварюються, чинять опір корозії і стійкі до утворення гарячих тріщин.

Сплав АК12 застосовується для виготовлення тонкостінних деталей складної форми при литті в землю: корпуси агрегатів та приладів.

Сплав АК9ч – високо навантажених деталей відповідального призначення: корпуси компресорів, блоки двигунів, поршні циліндрів тощо.

Сплав АК8л – виготовлення деталей середньої навантажуваності, але складної конфігурації, а також для деталей, що піддаються зварюванню.

Сплави алюмінію з магнієм володіють найбільш високою корозійної стійкістю і більш високими механічними властивостями після термічної обробки в порівнянні з іншими алюмінієвими сплавами. З них виготовляють схильні корозійним впливам деталі морських суден, а також деталі, що працюють при високих температурах (наприклад, головки циліндрів потужних двигунів повітряного охолодження).

Сплави алюмінію з купрумом володіють зниженою корозійної стійкістю та високими механічними властивостями. Застосовуються для виготовлення відливок нескладної форми, що працюють з великими напругами (головки циліндрів малопотужних двигунів повітряного охолодження).

Сплави алюмінію, купруму і силіцію характеризуються гарними ливарними властивостями, але корозійна стійкість їх невисока. Застосовуються для виготовлення відливок корпусів, карбюраторів і арматури бензинових двигунів, дрібних деталей.

Сплави алюмінію, цинку і силіцію (типовий представник – *цинковий силумін*) володіють високими ливарними властивостями і для підвищення механічних властивостей піддаються модифікуванню. Використовуються для виготовлення відливок складної форми – картерів, блоків двигунів внутрішнього згоряння тощо.

Найбільше застосування з алюмінієвих *підшипникових матеріалів* отримав сплав АСМ. За антифрикційними властивостями він близький до свинцевої бронзи, але перевершує її за корозійною стійкістю та технологічністю.

Матеріали на основі алюмінію, що отримані методами порошкової металургії, володіють у порівнянні з ливарними сплавами більш високою міцністю, стабільністю властивостей при підвищених температурах і корозійною стійкістю.

Матеріали з *спечених алюмінієвих порошків* (САП) складаються з найдрібніших частинок алюмінію і його оксиду Al_2O_3. Порошок для спікання отримують розпиленням технічно чистого алюмінію з наступним подрібненням гранул у млинах.

Технологічний процес отримання виробів з САП складається з операцій виготовлення заготівель і механічної обробки. Заготівлі

отримують методом брикетування (холодного або з підігрівом) порошку з наступним спіканням при температурах 590-620 °С і тисках 260-400 МПа.

Спечені алюмінієві порошки (марок САП-1 – САП-4) застосовують для виготовлення деталей підвищеної міцності і корозійної стійкості для застосування при робочих температурах до 500 °С.

Спечені алюмінієві сплави (САС) отримують з порошків алюмінію з невеликим вмістом Al_2O_3 легованих ферумом, нікелем, хромом, манганом, купрумом і іншими елементами. Представником цієї групи матеріалів є САС-1, що містить 25-30 % Si і 7 % Ni, і застосовується замість більш важких матеріалів в приладо- та машинобудуванні [2,4,8].

2.4.2 Мідь та її сплави

Вельми цінним конструкційним матеріалом для створення хімічної апаратури є мідь. Мідь у чистому вигляді має червоний колір; чим більше в ній домішок, тим грубіше і темніше злам. Температура плавлення міді 1083 °С, щільність 8,92 г/см^3.

Домішки справляють істотний вплив на фізико-механічні характеристики міді. Її випускають шести марок: від М00 (99,99 %) до М4 (99,0 %). Для конструювання хімічного устаткування застосовують мідь марки М2 (99,7 %) і М3 (99,5 %).

Головними перевагами міді як конструкційного матеріалу є високі електропровідність, пластичність, корозійна стійкість в поєднанні з досить високими механічними властивостями. Важлива характеристика міді – максимальна серед конструкційних матеріалів теплопровідність.

До недоліків міді відносять низькі ливарні властивості і погану оброблюваність різанням. Основними способами нероз'ємного з'єднання частин апаратури з міді служать клепки, зварка і іноді паяння. Зварку

бажано проводити в середовищі аргону.

Мідь не утворює міцних захисних оксидних плівок, тому не стійка до дії «окислювальних» кислот. У розчинах лугів і аміаку, хлорводневої кислоти вона достатньо стійка за відсутності інших окиснювачів і контакту, зокрема, з повітрям. Руйнування апаратури з міді у вказаних середовищах відбуватиметься при утворенні оксидів Cu_2O і CuO, які потім будуть перетворюватися у розчинні сполуки іонами H^+, аміаком і іншими комплексоутворювачами.

Цінна властивість міді – це здатність зберігати міцність, теплопровідність і ударну в'язкість при низьких температурах, що робить її незамінним матеріалом для виготовлення апаратів глибокого холоду і теплообмінної апаратури. Вироби з міді можуть експлуатуватися в інтервалі температур від −250 до +250°С.

Легування міді здійснюється з метою надання сплаву необхідних механічних, технологічних, антифрикційних та інших властивостей. Хімічні елементи, які використовуються при легуванні, позначають у марках мідних сплавів наступними індексами: А – алюміній; Вм – вольфрам; Ви – вісмут; В – ванадій; Км – кадмій; Гл – галій; Г – германій; Ж – залізо, Зл – золото ; К – миш'як; Н – нікель; О – олово; С – свинець; Сн – селен; Ср – срібло; Су – сурма; Ти – титан; Ф – фосфор; Ц – цинк.

У хімічному машинобудуванні використовують також сплави міді – латунь і бронзу. Ці сплави легують і іншими елементами (алюмінієм, ферумом, манганом, нікелем).

Латуні – сплави міді, в яких головним легуючим елементом є цинк, відносяться до числа матеріалів з високими механічними та технологічними характеристиками.

Залежно від вмісту легуючих компонентів розрізняють: прості (подвійні) латуні та багатокомпонентні (леговані) латуні.

Прості латуні маркують буквою Л і цифрами, які показують середній вміст міді в сплаві. Наприклад, сплав Л90 – латунь, що містить 90 % міді, все інше – цинк.

Практичне застосування знаходять латуні, що містять до 45 % цинку.

В залежності від вмісту цинку розрізняють однофазні латуні α-латуні, двофазні $\alpha+\beta$-латуні і чисті β-латуні (рис. 9). При підвищенні температури в сплаві існують β і $\alpha+\beta$-фази.

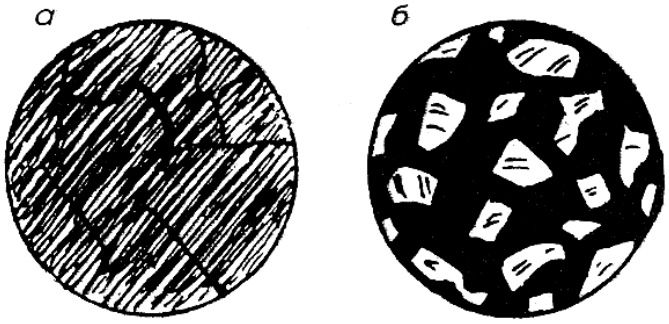


Рис. 9. Характерна мікроструктура однофазної (а) і двофазної латуней (б)

α-Латунь містить до 39 % Zn, $\alpha+\beta$-латунь – 39-47 % Zn, а β-латунь – 47-50 % Zn. Характерним видом корозії для латуней є знецинкування. Твердий розчин, що містить більше міді (α-латунь), зазвичай є катодом по відношенню до твердого розчину, що містить менше міді (β-латунь). В результаті цього у змішаних латунях β-фаза переважно розчиняється. Часто цей процес пов'язаний із вторинним виділенням міді на кородуючій поверхні, тобто призводить до знецинкування. Змішані латуні $\alpha+\beta$, а також чисті β-латуні більш схильні до знецинкування, ніж α-латунь. Особливо з підвищеним вмістом міді.

У марках легованих латуней групи букв і цифр, що стоять після них, позначають легуючі елементи та їх вміст у відсотках. Наприклад, сплав ЛАНКМц 75-2-2,5-0,5-0,5 – латунь, що містить 75 % міді, 2 % алюмінію, 2,5 % нікелю, 0,5 % силіцію, 0,5 % мангану, все інше – цинк.

В залежності від основного легуючого елемента розрізняють алюмінієві, манганові, нікелеві, олов'яні, свинцеві та інші латуні.

Алюмінієві латуні – ЛА 85-0,6, ЛА 77-2, ЛАМш 77-2-0,05 володіють підвищеними механічними властивостями і корозійною стійкістю.

Манганові латуні – ЛМц 58-2, ЛМцА 57-3-1, що деформуються, в гарячому і холодному стані, мають високі механічні властивості, стійкі до корозії в морській воді та перегрітому парі.

Нікелеві латуні – ЛН 65-5 і інші мають високі механічні властивості, добре обробляються тиском у гарячому і холодному стані.

Олов'яні латуні ЛО90-1, ЛО70-1, ЛО62-1 відрізняються підвищеними антифрикційними властивостями і корозійною стійкістю, добре обробляються.

Свинцеві латуні – ЛС63-3, ЛС74-3, ЛС60-1 характеризуються підвищеними антифрикційними властивостями і добре обробляються різанням. Свинець в цих сплавах присутній у вигляді самостійної фази, практично не змінює структури сплаву.

Корозійна стійкість латуні у ряді випадків вища, ніж у чистої міді. Для виготовлення теплообмінної апаратури і апаратів глибокого холоду (наприклад, для розділення повітря) найбільше застосування знаходить латунь Л68 і Л62.

Бронзи – це сплави міді з оловом та іншими елементами (алюміній, силіцій, манган, плюмбум, берилій). Залежно від вмісту основних компонентів, бронзи можна умовно розділити на олов'яні, головним легуючим елементом яких є олово, та безолов'яні (спеціальні), що не містять олова.

Бронзи маркують літерами Бр, правіше ставляться літерні індекси елементів, що входять до складу. Потім слідують цифри, що позначають середній вміст елементів у відсотках (цифру, що позначає вміст міді в

бронзі, не ставлять). Наприклад, сплав марки БрОЦС 5-5-5 означає, що бронза містить олова, цинку і свинцю по 5 %, все решта – мідь (85 %).

Олов'яні бронзи мають високі антифрикційні властивості, нечутливі до перегріву, морозостійкі, немагнітні.

Для поліпшення якості олов'яні бронзи легують цинком, свинцем, нікелем, фосфором та іншими елементами. Легування фосфором підвищує механічні, технологічні, антифрикційні властивості олов'яних бронз. Введення нікелю сприяє підвищенню механічних і протикорозійних властивостей. При легуванні свинцем збільшується густина бронз, покращуються їх антифрикційні властивості та оброблюваність різанням, проте помітно знижуються механічні властивості. Легування цинком покращує технологічні властивості. Введення заліза (до 0,09 %) сприяє підвищенню механічних властивостей бронз, однак зі збільшенням ступеня легування різко знижуються їх корозійна стійкість і технологічні властивості.

Алюмінієві бронзи мають високі механічні, антифрикційні та антикорозійні властивості. Ці бронзи знайшли застосування для виготовлення відповідальних деталей машин, що працюють при інтенсивному зношуванні і підвищених температурах.

Силіцієві бронзи характеризуються високими антифрикційними і пружними властивостями, корозійною стійкістю. Додаткове легування силіцієвих бронз іншими елементами сприяє поліпшенню їх експлуатаційних і технологічних властивостей: цинк підвищує їх ливарні властивості, манган і нікель покращують корозійну стійкість і міцність, плюмбум – оброблюваність різанням і антифрикційні властивості. Силіцієві бронзи застосовують замість цинових для виготовлення антифрикційних деталей, пружин, мембран приладів та обладнання.

Свинцеві бронзи використовують у парах тертя, експлуатованих при високих відносних швидкостях переміщення деталей. Для підвищення механічних властивостей та корозійної стійкості свинцеві бронзи легують нікелем і станумом.

Берилієві бронзи відрізняються високою міцністю, зносостійкістю і стійкістю до впливу корозійних середовищ. Вони забезпечують працездатність виробів при підвищених температурах (до 500 °С), добре обробляються різанням і зварюються. Бронзи цього типу використовують для виготовлення деталей відповідального призначення, що експлуатуються при підвищених швидкостях переміщення, навантаженнях, температурі.

Сплави міді з нікелем підрозділяють на конструкційні та електротехнічні.

Куніалі (купрум-нікель-алюміній) містять 6-13 % Ni, 1,5-3 % Al, решта – купрум. Вони піддаються термічній обробці та застосовуються для виготовлення деталей підвищеної міцності, пружин і ряду електротехнічних виробів.

Нейзильбер (нікель-цинк-купрум) містять 5-35 % Ni, 13-45 % Zn, решта – купрум. Вони мають білий колір, близький до кольору срібла. Нейзильбер дуже стійкий до атмосферної корозії. Його застосовують у приладобудуванні та виробництві годинників.

Мельхіор (купрум, нікель з невеликою добавкою феруму і мангану до 1 %) мають високу корозійну стійкість. Їх застосовують для виготовлення теплообмінних апаратів, штампованих і карбованих виробів.

Копель (купрум-нікель-манган) містять 43 % Ni, 0, 5% Mn, решта – мідь. Це спеціальний сплав з високим питомим електроопором, що використовується для виготовлення електронагрівальних елементів [2,5,9].

2.4.3 Титан та його сплави

Титан – сріблясто-білий метал низької густини (4,5 г/см^3) з високою механічною міцністю, корозійною і хімічною стійкістю. Температура плавлення титану 1660 ^{o}C, з вуглецем він утворює дуже тверді карбіди. Титан задовільно кується, прокатується і пресується.

У земній корі міститься близько 60 сполук, що містять титан, промислову цінність серед яких мають ільменіт, перовскит і сфен.

Основними способами отримання титану є вибіркова відновлювальна плавка, відновлення тетрахлоридом магнію, переплав титанової губки. Очищення від домішок титану проводять методом зонної плавки.

Титан – це один з перспективних металів для виготовлення хімічної апаратури. Його випускають наступних марок: ВТ1-00 (99,53 %), ВТ1-0 (99,48 %) і ВТ1-1 (99,44 %). Він хімічно стійкий до киплячої азотної кислоти, але при концентрації кислоти 98 % відбувається його спалах, що супроводжується вибухом.

Титан знаходить все більш широке застосування для виготовлення хімічної апаратури завдяки високій механічній міцності і корозійній стійкості в деяких середовищах. Максимальна температура його застосування складає 350 °C, подальше підвищення температури призводить до різкого зниження міцності.

Титан стійкий до розчинів нітратів, хлоридів, карбаміду у вологому хлорі, але руйнується в розчинах нітратної, сульфатної, хлорводневої, фтористоводневої і фосфорної кислот. Його доцільно застосовувати в середовищах, в яких леговані сталі піддаються точковій корозії або проявляють схильність до міжкристалітної корозії.

У концентрованій нітратній кислоті, що містить розчинені оксиди

азоту, в сухому хлорі і бромі титан спалахує. Високою корозійною стійкістю володіють сплави титану з танталом і молібденом.

Механічні властивості титану визначаються ступенем його чистоти. Домішки кисню, азоту та вуглецю, які утворюють з титаном різні сполуки, справляють істотний вплив на його властивості. До шкідливих домішок відноситься водень, що викликає окрихчення титану.

Із-за дорожнечі титан переважно використовують як плакуючий матеріал з товщиною листа 0,5-3 мм. Широкого поширення набув сплав ВТ1, що містить не більше 0,3 % Fe, 0,15 % Si, 0,1 % C, 0,215 % інших елементів, все решта – титан.

Вартість устаткування, футерованого листовим титаном, приблизно в 3 рази перевищує вартість таких же апаратів, виготовлених з хромнікелевої сталі. Проте висока вартість окупається низькими витратами на ремонт, довговічністю устаткування і скороченням простоїв із-за несправностей. Титанова замкова арматура служить в 5-10 разів довше, ніж сталева, фанерована гумою, пластмасами і емаллю. Вживані у виробництві хлора теплообмінники з титану набагато дешевше скляних і займають в 8 разів меншу площу.

Для отримання сплавів титану з заданими механічними властивостями його легують різними елементами. У більшості титанових сплавів присутній алюміній. Алюміній підвищує жароміцність і механічну міцність титану. Ванадій, манган, молібден і хром підвищують жароміцності титанових сплавів. Сплави добре піддаються гарячій та холодній обробці тиском, обробці різанням, мають задовільні ливарні властивості, добре зварюються в середовищі інертних газів. Сплави працездатні при температурі до 500 ^{o}C.

Залежно від легуючих елементів розрізняють такі типи титанових сплавів: α-, $\alpha+\beta$ і β-сплави, що розрізняються за властивостями. Титанові

сплави $\alpha+\beta$ зміцнюється термічною обробкою. Загартовування і старіння призводять до зміцнення титанового сплаву завдяки підвищенню вмісту легуючих компонентів у β-фазі. Чим вище вміст легуючих елементів, тим нижче температура мартенситного перетворення при загартовуванні. Старіння сплаву при підвищених температурах (480-550 °С) забезпечує збільшення його міцності і твердості (рис. 10). Сплави типу а піддаються рекристалізаційному відпалу при 670-800 °С з метою стабілізації β-фази і зняття наклепу.

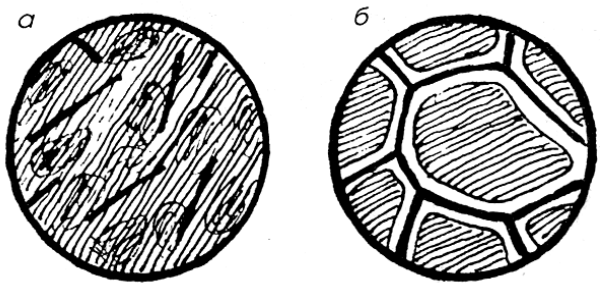


Рис. 10. Характерна структура титанових сплавів:
а – після загартовування; б – після загартовування і старіння

Титанові сплави класифікують за:

- технологічним призначенням на ливарні і деформуючі;
- механічними властивостями – низької (до 700 МПа), середньої (700-1000 МПа) і високої (більш 1000 МПа) міцності;
- експлуатаційними характеристиками – жароміцні, хімічно стійкі та ін;
- відношенню до термічної обробки – зміцнювальні та не зміцнювальні;
- структурою (α, $\alpha + \beta$- і β-сплави).

Деформуючі титанові сплави по механічній міцності випускаються під марками:

- низької міцності – ВТ1;
- середньої міцності – ВТ3, ВТ4, ВТ5;

- високої міцності ВТ6, ВТ14, ВТ15 (після загартовування і старіння) [2,8].

Титан – незамінний конструкційний матеріал у виробництві хлоридів кальцію і амонію методом випаровування. Випарні апарати з легованої сталі у виробництві хлориду кальцію вимагають капітального ремонту через 3- 4 місяці, а титанові апарати працюють протягом 3-4 років.

Останнім часом як конструкційні матеріали починають використовувати сплави титану і цирконію з танталом. Сплав *титан-тантал* володіє високою антикорозійною стійкістю, наближаючись в цьому відношенні до платини. Наприклад, сплав, що містить 50 % танталу, стійкий до гарячих концентрованих розчинів сульфатної, фосфорної і хлорводневої кислот.

2.4.4 Магній та його сплави

Магній – найлегший (густина 1,74 г/см^3) з технічних кольорових металів, сріблястого кольору, температура плавлення 650 ^{o}С. При температурі, трохи більше температури плавлення, легко загоряється і горить яскраво-білим полум'ям. Магній належить до найбільш поширених елементів у природі. У вигляді сполук він входить до складу гірських порід магнезиту, доломіту, карналіту і морської води (бішофіт). Промислове виробництво магнію засноване на електролізі розплавів чистих зневоднених солей. Головною перевагою магнію як матеріалу для виготовлення хімічної апаратури є низька щільність, технологічність. Проте його корозійна стійкість у вологих середовищах, кислотах, розчинах солей вкрай низька. Чистий магній практично не використовують в якості конструкційного матеріалу із-за недостатньої корозійної стійкості. Він застосовується як легуюча добавка до сталей і чавунів, а також в ракетній техніці при створенні твердих палив.

Експлуатаційні властивості магнію поліпшують легуванням манганом, алюмінієм, цинком та іншими елементами. Легування сприяє підвищенню корозійної стійкості (Zr, Mn), міцності (Al, Zn, Mn, Zr), жароміцності (Th) магнієвих сплавів, зниженню їх окиснюваності при виплавлянні, литті та термообробці.

Сплави на основі магнію класифікують за механічними властивостями – не високої, середньої міцності; високоміцні, жароміцні; технологією переробки – ливарні і деформуючі; відношенням до термічної обробки – ті що зміцнюються і не зміцнюються термічною обробкою.

Маркування магнієвих сплавів складається з літери, що позначає відповідний сплав (М), і літери, що вказує технологічний спосіб переробки (А – для деформованих, Л – для ливарних), а також цифри, що позначає порядковий номер сплаву.

Ливарні магнієві сплави МЛ1, МЛ2, МЛ3, МЛ4, МЛ5, МЛ6 знайшли широке застосування для виробництва фасонних відливок. Деякі сплави МЛ застосовують для виготовлення високо навантажених деталей в авіаційній та автомобільній промисловості: картери, корпуси приладів, колісні диски, ферми шасі літаків.

Через низьку корозійну стійкість магнієвих сплавів вироби і деталі з них піддають оксидуванню з подальшим нанесенням лакофарбних покриттів [2,4,9].

2.4.5 Нікель і його сплави

Нікель має високі механічні властивості і високу корозійну стійкість у ряді агресивних середовищ. Проте домішки карбону, сульфуру, плюмбуму, вісмуту, цинку і розчинені гази знижують його механічні властивості і корозійну стійкість. У хімічному машинобудуванні чистий

нікель використовують рідко в наслідок його дефіцитності і дорожнечі. Нікель марок НП2 (99,5 % Ni) і НП3 (99,3 % Ni) застосовують для облицювання апаратуру із вуглецевих сталей.

На повітрі і в середовищі водяної пари нікель можна використовувати до 450 °С; при вищих температурах його механічні властивості знижуються. У розплавах лугів нікель можна застосовувати до 500 °С. Він достатньо стійкий в сульфатній кислоті, в розчинах органічних кислот і солей, проте нестійкий в нітратній кислоті, в хлорводневій концентрації більше 10 %, у розчинах хлоридів феруму, купруму і хроматів.

Вищою корозійною стійкістю володіють сплави нікелю з купрумом (монель), молібденом (хастеллой) і хромом (інконель). Ці сплави стійкі в розчинах H_2SO_4, H_3PO4, HF при кімнатній температурі. Доброю стійкістю в слабких розчинах кислот володіють нікель-молібденові сплави, наприклад Н65М30Л, який містить 0,01 % С, 0,55 % Mn, 65,47 % Ni, 29,21 % Mo, 4,73 % Fe.

Нікель і його сплави широко застосовують в хімічному машинобудуванні. З них роблять казани, тиглі, труби і ємкості, особливо у виробництві реактивів. Як високо корозійностійкі в хімічному апаратобудуванні використовують сплави нікелю з молібденом, наприклад сплав марки Н70МФ, а також з хромом і молібденом, наприклад ХН65МВ.

2.4.6 Свинець

Свинець – легкоплавкий метал ($t_{пл}$=327 °С) з низькою міцністю, високою пластичністю і густиною, що ускладнює його використання як конструкційного матеріалу. У хімічному машинобудуванні застосовується свинець марки С2, що містить 99,95 % Pb і незначна кількість домішок Cu,

As, Sb, Sn, Zn, Fe та інших металів. Зі свинцю виготовляють труби, ролі (листовий свинець), інший прокат.

Свинцеві труби використовуються для виготовлення теплообмінників, а рольний свинець – для апаратури на сталевих каркасах і для захисту внутрішньої поверхні сталевих апаратів від корозії листами товщиною 2-5 мм. Гомогенне оливування полягає в наплавленні свинцю товщиною 4-6 мм на полуджену поверхню вуглецевої сталі.

Свинець відрізняється підвищеною корозійною стійкістю в слабких розчинах кислот. У сульфатній кислоті на поверхні свинцю утворюється шар сульфату, що захищає від руйнування. Проте при концентрації кислоти більше 80 % швидкість корозії свинцю зростає. Свинець стійкий в розчинах фосфорної, фторводневої і хромистої кислот при кімнатній температурі. У атмосфері сухих і вологих газів (хлор, сірководень, сірчистий газ) він стійкий при температурі до 100 °С, але руйнується фторидом водню, оксидами азоту і нітратною кислотою.

Для підвищення механічної міцності свинцю в нього вводять 4-12 % сурми. Цей сплав (гартблей) застосовують для виготовлення арматури і насосів. Він добре стійкий в хлорводневій кислоті. Так, в 10 % HCl при 100 °С швидкість корозії складає 0,2 мм/рік, тоді як чистий свинець руйнується із швидкістю більше 4 мм/рік.

2.4.7 Цирконій. Ніобій

Цирконій застосовують головним чином для виготовлення апаратури, що контактує з сумішами кислот і лугів при змінному pH. Сплав цирконію, що містить 60 % танталу, не піддається точковій корозії. Його можна застосовувати в будь-яких розчинах хлорводневої кислоти. Швидкість корозії цього сплаву в 36 %-вій хлорводневій кислоті при 60 °С не

перевищує 0,01 мм/рік. Проте слід додати, що всі сплави, що містять тантал, мають високу вартість.

Ніобій стійкий до дії основних мінеральних кислот і «царської горілки», але руйнується в розчинах хлор водневої кислоти, гарячої сульфатної і розплавах лугів. Із-за утворення міцних пасивних плівок на поверхні ніобію його застосовують у виробництві концентрованої нітратної кислоти.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. За призначенням сталі класифікують:

а) конструкційні, інструментальні, спеціальні;

б) конструкційні, інвентарні, спеціальні;

в) коопераційні, інструментальні, спеціальні.

2. До шкідливих домішок в сталях належать:

а) S, P, O; б) S, P, O, N; в) S, P, Si, Na.

3. До корисних домішок в сталях належать:

а) манган та сірка; б) манган та фосфор; в) манган та силіцій.

4. Червоноламкість у складі сталей викликає:

а) кисень; б) сірка; в) фосфор.

5. Знижує червоноламкість і, віднімаючи кисень, слугує "розкислювачем" сталі: а) манган; б) магній; в) силіцій.

6. Домішки яких елементів викликають синєламкість сталі і як їх вилучити:

а) фосфор, для вилучення якого додають алюміній;

б) кисень та нітроген, для вилучення яких додають алюміній;

в) кисень та нітроген, для вилучення додають арсен.

7. Холодноламкість це:

а) різке зниження ударної в'язкості при від'ємних температурах;

б) в процесі прокатки сталь розшаровується;

в) підвищення крихкості сталі.

8. Силіцій у складі сталі:

а) знижує червоноламкість;

б) підвищує границю текучості;

в) викликає синєламкість.

9. Чавун це сплав:

а) феруму, вуглецю (≤2,14 %) та обов'язковими домішками Si, Mn, P і S;

б) феруму і силіцію;

в) феруму, вуглецю і сірки.

10. Чавуни бувають:

а) сірі, білі, зелені (через вміст хрому);

б) білі та зелені (через вміст хрому);

в) сірі та білі.

11. Силіцій у складі чавуну:

а) сприяє графітизації вуглецю;

б) є розкислювачем і зв'язує кисень;

в) підвищує крихкість сталі.

12. Сірі чавуни мають задовільні:

а) корозійну стійкість та механічну міцність;

б) ковкість і корозійну стійкість;

в) ковкість і міцність.

13. Які ви знаєте висококременисті чавуни:

а) феросиліди і хлорсиліди;

б) феросиліди і антихлор;

в) феросиліди і кальцити.

14. Чим відрізняються білі чавуни від сірих:

а) в білих чавунах С знаходиться в зв'язаному виді, у формі сполуки Fe_3C, а в сірих чавунах С знаходиться у вільному виді у формі графіту і їх злам має сірих колір;

б) в сірих чавунах С знаходиться в зв'язаному виді, у формі сполуки Fe_3C, а в білих чавунах С знаходиться у вільному виді у формі графіту;

в) в білих чавунах С знаходиться в вільному виді у формі графіту і в сірих чавунах також, єдина відмінність полягає в тому, що сірі чавуни мають злам сірого кольору.

15. Масова частка хрому більше у сталі марки:

а) 08Х17Н5М3; б) 15Х18Н12С4ТЮ; в) 10Х21Н21ГБ.

16. При підвищенні температури залізо переходить з однієї форми в іншу за схемою: а) $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$; б) сіре→чорне→червоне; в) $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$.

17. Число в марках дюралюмінію означає:

а) масову частку міді;

б) середнє значення міцності при розтягуванні у десятках МПа;

в) умовне, що відповідає певному набору властивостей.

18. Сплав, що складається з 30 % хрому, 25 % алюмінію, 20 % міді та заліза це: а) легована сталь; б) латунь; в) сплав металів.

19. Дендрити це:

а) вид дефектів металів;

б) комахи, що гризуть метал;

в) складнокристалічні утворення деревовидної структури.

20. Найвищою якістю та великим вмістом FeO характеризуються:

а) "спокійні" сталі; б) "киплячі" сталі; а) "напівспокійні" сталі.

21. Яка група сталі не відображається в маркуванні:

а) А; б) Б; в) В.

22. Цифра в маркуванні сталі звичайної якості вказує на:

а) вміст домішок карбону в сотих долях %;

б) вміст карбону в десятих долях %;

в) вміст домішок в десятих долях %;

г) вміст карбону в сотих долях %.

23. Вольфрам в формулі сталі позначається як:

а) В; б) Ф; в) Д; г) Н.

24. Сталь, що містить 0,30-0,65 % карбону в своєму складі:

а) "напівспокійна"; б) високої якості; в) середньовуглецева.

25. За призначенням якісні сталі відносяться до:

а) конструкційних; б) інструментальних.

26. Конструкційний матеріал, що містить більше 2,14 % вуглецю це:

а) бронза; б) сталь; в) латунь; г) чавун.

27. Розкислювач "звільняє" чавун від:

а) сірки; б) кисню; в) фосфору.

28. Цифри в маркуванні чавуну вказують на:

а) вміст карбону в сотих долях %;

б) середнє значення при розтягуванні в десятках МПа;

в) відсотковий вміст домішок;

г) номер проби при виготовленні.

29. Половина цього кольорового металу йде на виготовлення сплавів. Цей метал: а) алюміній; б) купрум; в) плюмбум.

30. Дуралюмін – це сплав:

а) Al, Cu, S; б) Al, Mg, Zn; в) Al, Pb, P; г) Al , Mg, Cu.

31. Плюмбум має високу корозійну стійкість в:

а) сульфатній кислоті і розчинах сульфатів;

б) хлорній кислоті і розчинах хлоридів;

в) ортофосфорній кислоті і розчинах фосфатів.

32. Латунь ЛАН 59-3-5 складається із:

а) цинку ~59 %, алюмінію ~3 %, нікелю ~5 %;

б) алюмінію ~5 %, нікелю ~3 %;

в) алюмінію ~0,59 %, нікелю від 3 до 5 %;

г) купруму ~59 %, алюмінію ~3 %, нікелю ~5 %, все інше цинк.

33. Оберіть правильний склад марки ЛЖМц 60-3-2,5

а) сплав феруму ~60 %, мангану від 3 до 2,5 %, все інше домішки;

б) бронза з вмістом купруму ~60 % , легована ферумом та арсеном в межах від 3 до 2,5 %, все інше цинк;

в) латунь з вмістом купруму ~60 %, заліза ~3 %, мангану ~2,5 %, все інше цинк.

34. У ряду марок сталей починаючи з першого Ст0, Ст1, Ст2, Ст3, Ст4, Ст5:

а) зменшується відсотковий вміст карбону, зменшується міцність, збільшується ковкість;

б) збільшується відсотковий вміст карбону, збільшується пластичність, зменшується в’язкість;

в) збільшується вміст домішок, зменшується пластичність, збільшується зносостійкість;

г) збільшується відсотковий вміст карбону, збільшується міцність, зменшується пластичність.

35. Як впливає вміст вуглецю на фізичні властивості сталей?

36. Як впливає вміст сірки на властивості сталей? Яким чином можливо зменшити цей вплив?

37. На які групи поділяються вуглецеві сталі?

38. За якими показниками найчастіше класифікують сталі?

39. Як сполуки визначають приналежність до білого чи сірого чавуну. За допомогою яких домішок регулюють вміст цих сполук?

40. Наведіть приклади використання чавуну у хімічній промисловості та поясніть доцільність його використання з погляду його фізичних та економічних особливостей.
41. Як елементи найчастіше використовують для легування чавуну? До яких змін властивостей призводить їх введення?
42. Які основні властивості алюмінію як конструкційного матеріалу де їх можливе застосування?
43. Чим дюралюміній відрізняється в д алюмінію?
44. Як основні недоліки конструкційних матеріалів на основі алюмінію?
45. Де використовуються мідне обладнання та які його переваги?
46. За допомогою яких елементів найчастіше легують мідь? Чого з допомогою цього стараються досягти?
47. Латунь, її основні властивості та позначення марок.
48. Які елементи додають до спеціальних бронз? До чого це призводить?
49. Як ви знаєте сплави міді з нікелем? Де їх найчастіше використовують?
50. Які снують способи класифікації титанових сплавів?
51. Які магнієві сплави ви знаєте? Яке їхнє призначення?
52. Які основні властивості у бронзових сплавів та їх використання у хімічній промисловості.

3 КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ

Вибір конструкційного матеріалу для виготовлення хімічної апаратури значною мірою визначається агресивністю середовища і умовами роботи даного апарату. Корозійна дія середовища призводить до зниження механічної міцності, твердості, зносостійкості матеріалу і до інших небажаних явищ.

Корозія – руйнування матеріалу при хімічній або електрохімічній дії середовища. *Корозійна стійкість* – здатність матеріалу протистояти корозійній дії середовища. Це поняття відносне, оскільки корозійна стійкість залежить від виду середовища, концентрації хімічно активного компоненту, температури і ряду інших чинників. Наприклад, вуглецеві сталі цілком стійкі в сірчаній кислоті при масовій концентрації 75 % і вище, проте вони нестійкі в розбавленій кислоті. Багато силікатів цілком стійкі в сірчаній кислоті будь-якої концентрації, але нестійкі в розчинах плавикової кислоти.

Залежно від природи агресивного середовища і умов роботи руйнування металів і сплавів може протікати по хімічному або електрохімічному механізму [3,8].

3.1 Електрохімічна корозія

Електрохімічна корозія виникає при дії на метали і сплави (провідники 1 роду) електролітів (провідники 2 роду), тобто розчинів солей, кислот, лугів, вологих газів і розплавів солей і лугів. Руйнування металів пов'язане з проходженням електричного струму в результаті утворення мікро- або макрогальванічних пар між ділянками металу з

різним складом або різною активністю корозійного середовища.

При електрохімічній корозії одночасно протікають два процеси (на аноді катіони металу переходять в розчин, а на поверхні металу залишається еквівалентна кількість електронів):

$$Me^{n+}_{пов} + n\bar{e}_{пов} + xH_2O \rightarrow Me^{n+} \cdot xH_2O_p + n\bar{e}_{пов}$$

На катоді надмірні електрони витрачаються в реакції з яким-небудь деполяризатором, яким найчастіше виступають іони водню в кислих середовищах або розчинений кисень. При цьому протікають наступні реакції:

$$H^+ + \bar{e} \rightarrow 0{,}5H_2$$

$$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$$

Остання реакція частіше спостерігається в нейтральних середовищах. Електронна провідність металу і іонна провідність електроліту обумовлюють просторове розділення анодного і катодного процесів. Для роботи гальванічного елементу, наслідком якої є корозія металу, необхідна неоднорідність металу або навколишнього середовища: наявність в металі домішок, порушення структури металу або захисної плівки на його поверхні, нерівномірна деформація різних ділянок, непостійність складу розчину і розподілу кисню або неоднакова температура різних ділянок.

Швидкість корозійного руйнування металу залежить від ряду фізико-хімічних, теплових, гідродинамічних і механічних чинників. Найбільший вплив має склад і концентрація розчину, склад, структура і наявність механічної напруги, якість обробки поверхні металу, температура, швидкість руху розчину і його тиск.

Швидкість електрохімічної корозії сильно залежить від концентрації іонів водню (pH середовища). Кожному металу відповідає своє значення

pH, при якому метал найбільш стійкий. Так, Ta, Mo-пермалой, W стійкі в кислих і руйнуються в лужних розчинах, а Mn, Fe, Cu, Ni, Cr нестійкі в кислих середовищах, помірно стійкі в нейтральних розчинах і пасивуються в лугах.

На швидкість корозії впливає розчинність продуктів корозії. Якщо продукти корозії добре розчинні на анодних і катодних ділянках, то спостерігається постійна швидкість корозії, наприклад корозія заліза в розчинах хлоридів, сульфатів і нітратів лужних металів. В той же час в розчинах карбонатів, фосфатів і ціанідів на анодних ділянках металів групи заліза утворюються плівки нерозчинних продуктів корозії, що призводить до різкого зниження швидкості руйнування металу. Аналогічно нерозчинні продукти корозії утворюються на анодних ділянках свинцю в розчинах сірчанокислих солей і розбавленої сірчаної кислоти.

По впливу на швидкість корозії металів одні солі є активаторами, інші – пасиваторами. *Активатори* (наприклад, галогеніди лужних металів) сприяють утворенню рихлих, проникних плівок на поверхні металу, значно збільшуючи швидкість його руйнування. *Пасиватори,* до яких відносяться окисники (хромати, біхромати і перманганати), сприяють утворенню щільної захисної плівки на поверхні металу, що зменшує швидкість корозії заліза та сплавів на його основі. Підвищення концентрації солі-пасиватора призводить до зниження швидкості корозії металів. Низькі концентрації солей, що не є окисниками, в розчині збільшують швидкість руйнування металу унаслідок зростання електропровідності розчину, а при високих концентраціях швидкість корозії падає із-за зменшення розчинності кисню.

Швидкість електрохімічної корозії металів збільшується із зростанням концентрації безкисневих кислот, наприклад соляної. У сірчаній кислоті з масовою концентрацією 75 % і вище залізо і сплави на

його основі достатньо стійкі. У лужних розчинах швидкість корозії заліза зменшується із зростанням концентрації NaOH до 30 %, подальше збільшення концентрації викликає зростання швидкості корозії.

Швидкість електрохімічної корозії з водневою деполяризацією зростає з підвищенням температури. Складніший вплив температури на швидкість, корозії з кисневою деполяризацією: зростання температури збільшує швидкість дифузійних процесів, електропровідність розчину і швидкість власне хімічної взаємодії, зменшуючи, одночасно, розчинність кисню. У закритих системах, де неможливе виділення кисню, зростання температури викликає майже лінійне збільшення швидкості корозії. У відкритих системах з підвищенням температури кисень виділяється з розчину, внаслідок чого знижується швидкість корозії при високих температурах.

Підвищення тиску, як правило, викликає збільшення швидкості корозії унаслідок зростання вмісту кисню в розчинах.

Швидкість руху розчину впливає на швидкість корозії вельми складно. При малих швидкостях рідини швидкість корозії зростає із-за збільшення надходження деполяризатора – кисню. У широкому інтервалі швидкостей розчину спостерігається пасивація поверхні, в даному випадку швидкість корозії не залежить від швидкості розчину. При високих швидкостях руху рідини швидкість корозії збільшується із-за руйнування захисної плівки. Дуже високі швидкості рідини (десятки метрів в секунду) призводять до виникнення *кавітації,* яка супроводжується інтенсивним руйнуванням багатьох металів і сплавів [3,4,8].

3.2 Хімічна корозія

Хімічна корозія спостерігається при дії сухих газів і рідких неелектролітів на метали, а також при дії електролітів на неметали. Найчастіше зустрічається її різновид – *газова корозія,* яка виникає при дії хімічно активних газів на метали при підвищеному тиску і температурах.

Поверхня металу завжди вкрита плівкою оксидів, що утворюються за реакцією:

$$Me + 0{,}5O \leftrightarrow MeO.$$

Якщо парціальний тиск кисню в газі більше рівноважного, то реакція протікає у бік утворення оксиду. Підвищення температури, як правило, збільшує швидкість окислення металу. У багатьох випадках оксидна плівка володіє захисними властивостями. Товщина такої плівки залежить від умов її утворення і властивостей металу, вона може змінюватися від 1,5 нм до десятих міліметра. Гарними захисними властивостями володіють щільні оксидні плівки, що міцно зчіплюються з металом, не взаємодіють з агресивним середовищем, за умови, якщо температурні коефіцієнти розширення плівки оксиду і металу близькі між собою. Швидкість газової корозії заліза і сплавів на його основі може бути істотно зменшена при введенні в поверхневий шар A1 (алітування), Cr (хромування) або Si (силіціювання).

Різні метали істотно відрізняються своєю стійкістю до дії агресивних газів. Вуглецеві сталі при підвищених температурах втрачають карбон внаслідок протікання наступних реакцій:

$$Fe_3C + O_2 \rightarrow 3Fe + CO_2;$$
$$Fe_3C + CO_2 \rightarrow 3Fe + 2CO;$$
$$Fe_3C + H_2O \rightarrow 3Fe + CO + H_2.$$

При підвищеному тиску і температурах зв'язування карбону за рахунок гідрування може відбуватися так звана *воднева корозія*:

$$Fe_3C + 2H_2 \rightarrow 3Fe + CH_4.$$

Зменшення вмісту вуглецю призводить до погіршення механічної міцності та зниження межі стійкості металу, що особливо важливо при змінних навантаженнях. Стійкість до водневої корозії збільшується при введенні Cr, Ti, Mo-пермалой, V, оскільки ці метали утворюють карбіди, що є стійкими до водню. Хромисті сталі стійкі до дії водню при вмісті хрому понад 8,4 %.

Різновидом газової корозії є *карбонільна корозія* – руйнування металів при дії на них оксиду вуглецю унаслідок утворення карбонілів:

$$Me + nCO \leftrightarrow Me(CO).$$

Цей процес спостерігається при високому тиску і невисоких температурах. З підвищенням тиску швидкість утворення карбоніла заліза збільшується, а при зміні температури вона проходить через максимум, що спостерігається при 200 °С.

Вуглецева сталь Ст20 і низьколегована сталь 30ХМА малостійкі до карбонільної корозії. Леговані сталі піддаються корозії в незначному ступені, стійкість їх зростає із збільшенням вмісту легуючих елементів. Добре стійкі в середовищі оксиду вуглецю мідь і сплави на її основі (бронза, латунь). Алюміній практично не піддається карбонільній корозії.

Сполуки сульфуру (SO_2, H_2S) і пара сірки при підвищених температурах викликають корозію багатьох матеріалів, особливо небезпечний в цьому відношенні сірководень. Звичайні вуглецеві стали вже при 300 °С піддаються сильній газовій корозії в атмосфері сірководню. Легування сталі хромом при його вмісті не менше 12 % збільшує корозійну стійкість сталі. Нікель і сталі, що леговані нікелем, малостійкі в атмосфері

сірководню і сірчистого газу при температурах вище 600 °С в результаті утворення сульфідів нікелю, які порушують структуру металу.

Алюміній цілком стійкий в атмосфері сірчистих з'єднань. Введення його в сталі (не менше 4 %) підвищує їх стійкість до сірчистих з'єднань. Стійкість сталей до газової корозії помітно збільшується при введенні в них силіцію.

Помічена підвищена стійкість деяких матеріалів до дії вологого хлору або вологого хлориду водню: вуглецеві сталі можуть застосовуватися до 430 °С, високою стійкістю у вказаних середовищах володіють титан і тантал, а також їх сплави.

Високою корозійною активністю володіють фтор, фторид водню і пари гексафторсиліцієвої кислоти. Багато металів і сплавів (Al, Fe, Ti, Zn) нестійкі в даних газових середовищах. Доброю або задовільною стійкістю до дії пари F_2 і HF при температурах до 300-400 °С володіють нікель, монель і мідь, а в середовищі пари H_2SiF_6 при 100 °С – середньолеговані стали 12Х18Н9Т і 10Х17Н13М3Т.

Хімічна корозія – типовий гетерогенний процес. Зазвичай її швидкість виражається на одиницю поверхні і має розмірність грам на квадратний метр в годину (г/м^2·рік). Швидкість руйнування матеріалу частіше гальмується дифузійними стадіями і порядок реакції рівний одиниці:

$$U_f = \frac{dG}{Fd\tau} = K\Delta C.$$

Залежність швидкості корозії від температури виражається рівнянням Ареніуса.

Важливе значення має стійкість металів і сплавів до дії кисню або кисневмісних газових сумішей. *Жаростійкість (окалиностійкість)* визначається швидкістю утворення окалини, тобто кількістю оксидів, що

утворюються в одиницю часу на одиницю поверхні металу. Підвищення температури викликає експоненціальне зростання швидкості окислення металу відповідно до рівняння Ареніуса. Високою жаростійкістю володіють Ni, Cr, Ti, Ci, A1 і сплави на їх основі.

Таблиця 2. **Граничні температури застосування металів**

Метал	Al	Ni	Ti	Cu	Pb	08Х18Н10Т	15Х25Н20ГС	Х30Ю5
Т, °С	400	700	500	400	150	900	900	1100

Жаростійкість сплавів на залізній основі підвищується при введенні Ni, Cr, Al, Si.

Підвищення температури значно зменшує міцність металу. Більшість металів володіє низькою жароміцністю, тобто вони не здатні витримувати тривалі механічні навантаження при підвищених температурах [8,9].

3.3 Суцільна і локальна корозія

По характеру розповсюдження корозія буває суцільною і локальною (місцевою) (рис. 11).

При суцільній корозії поверхня апарату зношується рівномірно. Це найменш небезпечний з погляду контролю вид корозії.

При місцевій корозії руйнування розповсюджується тільки на окремі ділянки і локалізується на них. Різновидами місцевої корозії є *виразкова* і *точкова.* Місцевій корозії піддаються метали з чужорідними включеннями, місця зварки або підвищеного механічного навантаження, сплави грубозернистої структури, коли захисна плівка має неоднакову міцність і хімічну стійкість на різних ділянках із-за освіти гальванічних мікро- і макроелементів (пара).

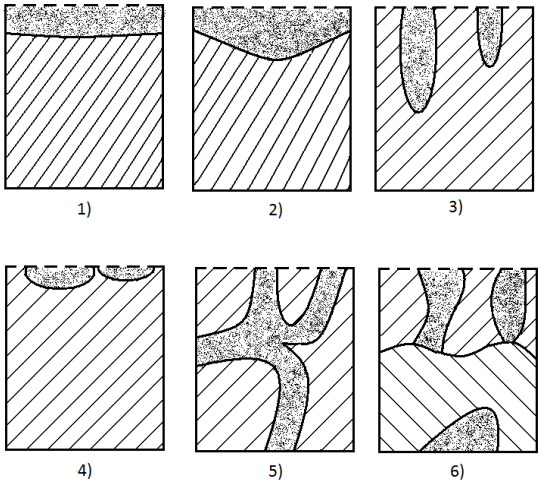


Рис. 11. Види корозії: 1 – суцільна рівномірна; 2 – суцільна нерівномірна; 3 – виразкова; 4 – точкова; 5 – міжкристалітна; 6 – структурно-вибіркова.

Міжкристалітна корозія – руйнування металів по межах зерен (кристалів), при цьому зовнішній вигляд деталі не змінюється. Цей вид корозії є більш небезпечним, ніж точкова корозія. До неї схильні хромвмісні сталі, купрумалюмінієві сплави та ін. Міжкристалітна корозія може бути обумовлена рекристалізацією сплаву, утворенням в нім нової фази: нових зерен і кристалів, що утворюють між собою гальванічні пари. Схильність сплаву до міжкристалітної корозії можна запобігти спеціальною термічною обробкою і введенням деяких легуючих добавок (Ti, Ta, V та ін.). Небезпека виникнення міжкристалітної корозії особливо велика біля зварних швів.

Виборча (селективна) корозія є руйнуванням однієї або одночасно декількох структурних сплавів. До такої корозії схильні, головним чином, сірі чавуни і латунь, в якій в першу чергу відбувається розчинення електрохімічних активніших кристалів заліза і цинку (процес графітизації чавунів і знецинкування латуні) [8,9].

3.4 Корозійна стійкість металів і сплавів

Корозійна стійкість металів і сплавів оцінюється за швидкістю і глибинному показнику корозії.

Швидкість корозії – це кількість металу, що руйнується в одиницю часу з одиниці геометричної поверхні металу:

$$K = \frac{\Delta m}{F\tau},$$

де Δm – втрата маси металу, г;

F – площа поверхні металу, м^2;

τ – проміжок часу, год.

Глибинний показник корозії (проникність) – величина, що характеризує зменшення товщини металу протягом року унаслідок корозії. Даний показник відноситься до рівномірної або плямистої корозії.

Глибинний показник (*П,* мм/рік) і швидкість корозії *К* зв'язані наступним відношенням:

$$\Pi = \frac{K8760}{\rho 1000} = 8{,}76\frac{K}{\rho},$$

де ρ – густина металу, г/см^3.

При місцевій корозії фактична глибина руйнування металу буде вища розрахункової, оскільки в цьому випадку площа, що уражена корозією, менше загальної площі, дотичної з середовищем.

Згідно ДСТУ 13819-98 матеріали за корозійною стійкістю поділяються на шість груп і оцінюються за десятибальною шкалою

залежно від глибинного показника корозії (табл. 3).

Матеріали, що використовуються для виготовлення хімічної апаратури, повинні володіти балом стійкості не більше 5, а швидкість корозії не повинна перевищувати 0,1 мм/рік. Для невідповідальних деталей (перегородки, мішалки і т.п.) допускається застосування матеріалів з балом стійкості 6, тобто, *П* повинен не перевищувати 0,5 мм/рік).

Таблиця 2. **Корозійна стійкість металів**

Бал стійкості	Група стійкості	*П*, мм/рік
1	абсолютно стійкі	менше 0,001
2		0,001-0,005
3	вельми стійкі	0,005-0,01
4		0,01-0,05
5	стійкі	0,05-0,1
6		0,1-0,5
7	пониженно стійкі	0,5-1,0
8	малостійкі	1,0-5,0
9		5,0-10,0
10	нестійкі	більше 10,0

Немає матеріалів абсолютно стійких до будь-яких середовищ і за будь-яких умов, тому правильний вибір матеріалу визначає довговічність і надійність роботи апарату, вузла або машини. Швидкість корозії того або іншого матеріалу, а отже, і його стійкість, залежать від температури, складу і концентрації розчину.

На рис. 12 показані області застосування різних матеріалів в розчинах гідроксиду натрію. Бал стійкості для матеріалів, що рекомендуються, як правило, не нижче 6, а глибинний показник корозії не перевищує 0,5 мм/рік. Проте при температурі вище 150 °С і концентрації лужного розчину більше 55 % проникність для чавуну СЧЩ досягає 4 мм/рік, що вважається допустимим. При будь-яких температурах і будь-якій концентрації лугу найбільш стійкий нікель, цирконій, сталь Х18Н10Т,

а з полімерних матеріалів – фторопласт (до 150 °С). Застосування таких матеріалів, як вуглецеві стали, мідь, вініпласт, поліетилен і гума, обмежено температурою 60 °С і концентрацією NaOH не більше 55 %.

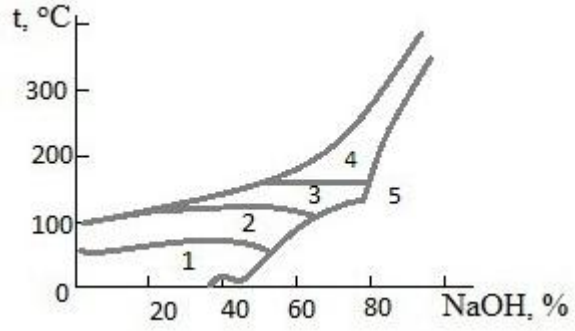


Рис. 12. Області застосування матеріалів в розчинах гідроксиду натрію:

1 – чавун, вуглецеві сталі, 12Х18Н9Т, Ni, Си, вініпласт, поліетилен, гума;
2 – СЧЩ, 08Х18Н10Т, Ni, хастелой, Н70М27Z фторопласт; 3 – СЧЩ, 08Х18Н10Т;
4 – СЧЩ, Ni, Ag, Pt, Zr; 5 – СЧЩ, 08Х18НЮТ, Ni, Н70М27, Ag, фторопласт (до 15U"С)

У сірчанокислотних розчинах найбільш стійкі феросилід і неорганічні матеріали – кераміка, скло, фарфор, діабаз (рис. 13), при температурах вище 200 °С – тантал. Плюмбум можна застосовувати у відносно розбавлених розчинах H_2SO_4 (до 75 %) і при температурі не вище 80 °С. Вуглецеві сталі достатньо стійкі у 75-98 %-вій H_2SO_4 та при температурах до 60 °С, у зв'язку з чим вони нерідко використовуються як матеріал для теплообмінної апаратури. Фаоліт і антегміт можна застосовувати при температурах середовища до 100 °С, вони більш стійкі в розчинах сірчаної кислоти, чим вуглецеві стали [8,9].

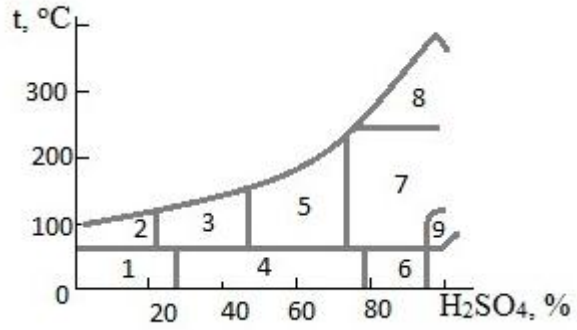


Рис. 13. Області застосування матеріалів в розчинах сірчаної кислоти:

1 – кераміка; 2 – ферросилід, Pb , Cu, хастелой, фторопласт, фаоліт, антегміт, скло; 3 – феросилід, хастелой, РЬ, Н65М30Л, фторопласт, графіт, антегміт; 4 – феросилід, Cu, Pb, Н65М30Л, хастелой, фторопласт, фаоліт, антегміт, кераміка; 5 – феросилід, Pb (до 80 °С), фторопласт, фаоліт (до 100 °С), антегміт, кераміка, діабаз; 6 – чавун, вуглецева сталь, скло, діабаз, фторопласт, графіт; 7 – Та, Pt, фторопласт (до 150 °С), скло, діабаз; 8 – Та, фарфор, діабаз; 9 – Та, 14Х21Н5Т, 08Х21Н6М2Т, 12Х18Н9Т

3.5 Способи захисту апаратів від корозії

Один з основних методів боротьби з корозією хімічного устаткування – нанесення на його поверхню захисного покриття з хімічно стійкого до цього середовища матеріалу. В цьому випадку металевий корпус забезпечує міцність апарату, а захисне покриття захищає його від дії середовища.

Існує безліч видів покриттів, основні з яких: плівкове, листове, футерування.

Вибір виду покриття визначається фізико-хімічними умовами роботи апарату, властивостями матеріалу і ступенем складності геометричної форми поверхні, що захищається [3,4].

3.5.1 Плівкові захисні покриття

Плівкові захисні покриття наносять одним з наступних способів:

1) осадженням шару корозійностійкого металу електрохімічним методом;

2) багатошаровим фарбуванням поверхні лаками, фарбами і бітумами;

3) напилюванням порошкоподібних полімерних матеріалів з подальшим їх спіканням;

4) багатошаровим нанесенням емульсій (суспензій) з полімерних матеріалів, з наступною сушкою і спіканням;

5) механічним або електрофоретичним нанесенням шихти з порошкоподібних матеріалів та її спіканням в склоподібний стан (кислототривка емаль).

Товщина плівкового покриття зазвичай складає 0,1-0,5 мм.

До переваг захисного покриття, отриманого електрохімічним методом, відносять простоту його отримання, можливість нанесення шару на поверхні складної конфігурації, збереження корисного об'єму апарату і його маси. Проте цей метод захисту в хімічній промисловості використовують досить рідко. Фарбування апаратів застосовують для захисту їх зовнішньої поверхні від атмосферної корозії. Лакофарбний матеріал багатокомпонентний. Він складається з суміші плівкоутворюючої речовини з розчинниками, пластифікаторами і пігментами. *Плівкоутворююча речовина* може розчинятися у воді (водорозчинні полімери) і не розчинятися (рослинні масла, полімери і олігомери, бітуми тощо). Як *розчинники* використовують скипидар, толуол, ацетон, спирти та ін.

Пластифікаторами слугують хлорований нафталін і дібутилфталат.

Вони надають покриттю необхідної пластичності.

Пігменти додають лакофарбному матеріалу необхідний колір, а іноді підвищують механічну міцність. Як пігменти зазвичай використовують високодисперсні порошки оксидів металів.

Розчини плівкоутворюючих речовин в органічних розчинниках називають *лаками,* при додаванні в лак пігменту отримують *емаль.* Лакофарбний матеріал, отриманий на основі водорозчинних плівкоутворюючих з додаванням пігменту, називають *фарбою.* Основою масляних фарб слугує оліфа.

У хімічному машинобудуванні застосовують грунтовки, шпадливо, лаки, емалі, що приготовані на основі природних і синтетичних олігомерів і полімерів (епоксидні, фенолформальдегідні, перхлорвінілові), бітумів, ефірів целюлози (нітрату целюлози).

Технологічні режими забарвлення поверхонь різними лакофарбними матеріалами різні, але загалом процес утворення захисного шару покриття зводиться до наступного:

1) підготовка поверхні – очищення від забруднень (іржі, старої фарби і т.д.) та знежирення;

2) нанесення на поверхню ґрунтовки – для забезпечення адгезії (зчіплюваності) лакофарбного матеріалу з поверхнею; зачистка абразивом висохлого шару грунту;

3) шпадлювання поверхні – для отримання рівної плівки забарвлення; зачистка абразивом висушеної поверхні шпадлива;

4) зафарбовування поверхні (при багатошаровому зафарбовуванні подальші шари наносять після висихання попереднього).

У хімічній промисловості широке розповсюдження мають лак-177, "Кузбасслак" (розчин кам'яновугільного пека у відповідному розчиннику), лаки і емалі на основі перхлорвінілової смоли (ХСЛ, ХСЕ-3, ХСЕ-14, ХСЕ-

23 та ін.). "Кузбасслак" – розчин кам'яновугільного пека у відповідному розчиннику. Він стійкий до слабких кислот і лужних середовищ. Лак-177 – це розчин бітумів в органічних розчинниках, його використовують для виготовлення термостійкої "алюмінієвої" фарби. Перхлорвінілові емалі є розчином перхлорвінілової смоли в летких розчинниках з добавками пластифікаторів і відповідних пігментів. Їх застосовують для забарвлення устаткування в цехах з атмосферою, що містить пари мінеральних кислот і хлора.

Високою кислото-, лужно- і атмосферостійкістю володіють лакофарбні матеріали на основі епоксидних смол (лак Е-4100, емалі Е-5, Е-11, шпадливо Е-4020 та ін.). Перед застосуванням до їх складу вводять отверджувач (4-5 % поліетиленполіаміна або гексаметилендіаміну). Епоксидна смола, що є основою цих матеріалів, починає тверднути через 2-3 години після змішування з отверджувачем.

Нанесення полімерів на поверхню металу у вигляді тонкої плівки здійснюють методами напилення: газополум'яного, вібровихрового, струменевого, струменево-електрофоретичного, теплопроменевого тощо. Таким чином можна отримати захисні покриття з поліетилену, поліпропілену, полівінілхлориду, фторопластів та інших полімерів. Суть вказаних методів полягає в тому, що порошкоподібний полімер в суміші із стабілізаторами і наповнювачами, що покращують властивості покриття, наносять на металеву поверхню і сплавляють на ній.

Наприклад, при газополум'яному напилені частинки термопластичного полімеру проходять з великою швидкістю через полум'я розпилюючого пістолету, піддаються при цьому короткочасному нагріву до 250-300 °С, розм'якшуються і, потрапляючи на заздалегідь нагріту металеву поверхню, сплавляються на ній в суцільну плівку. Для нанесення покриття цим методом використовують, зокрема, пересувну установку

УПН-4Л. Для захисту хімічної апаратури методом струменевого напилення застосовують стаціонарні установки конструкції, що дозволяють механізувати процес нанесення покриття на апаратуру, що має форму тіл обертання.

Спосіб багатошарового нанесення суспензії використовують для отримання, наприклад, покриття з фторопласту-3М. Спиртову суспензію (концентрації 30 %), що стабілізована поверхнево-активною речовиною з добавкою пластифікаторів, наносять у 10-15 шарів на поверхню, що захищається, пульверизатором в подовжньому і поперечному напрямах до повного покриття поверхні. Сушіння кожного шару проводять при 120 °С протягом 20 хвилин, а стоплення (спікання) покриття – при 260 °С протягом 25-40 хвилин.

Одним з найбільш ефективних способів захисту металів від корозії є *емалювання*. Процес полягає в нанесенні на внутрішню поверхню сталевих і чавунних апаратів тонкого шару склоподібної маси і випалення її при 800-900 °С. Для отримання склоподібного шару (емалі) як сировину використовують суміш кремнезему, польового шпату і різних глин, які зпікають з плавнями (карбонатом, боратом та ін.).

Емалеве покриття можна застосовувати в апаратах, що працюють під тиском до 5 МПа і при температурах середовища від -30 до 300 °С. Воно стійке у всіх кислотах (за винятком плавикової). Швидкість розчинення його в кислотах не перевищує 0,05 мм/рік. Проте в лугах емаль розчиняється з більшою швидкістю, наприклад, 2,7 мм/рік в 10 %-вому розчині NaOH при 100 °С.

Хімічне машинобудування забезпечує випуск емальованої апаратури місткістю до 50 $м^3$ і більше. Емальоване устаткування (колони, холодильники, кристалізатори, замочна арматура та ін.) використовують у виробництві реактивних кислот (сірчаної, соляної) і деяких солей.

Низька теплопровідність емальованого покриття несприятливо впливає на термостійкість апарату, довговічність якого залежить від термостійкості покриття. При різких змінах температури в емалевому шарі виникають мікротріщини, які з часом утворюють відколи і стають осередками місцевої корозії, тому рекомендується нагрівати і охолоджувати апарат зі швидкістю не більше 1-3 °С/хв. Допустимі швидкості нагріву залежать від конструкції апарату і його розмірів [5,8].

3.5.2 Листове покриття

Листове покриття проводять наклейкою на поверхню розжарених листів полімерних матеріалів або плакіруванням (обкладанням без наклейки).

Перевагами покриття є порівняно проста технологія робіт по наклейці листів і можливість застосування стандартного листового матеріалу. Однак, поверхня, що захищається, повинна мати просту геометричну форму. В деяких випадках можлива недостатня адгезія клею.

Широко поширене гумування (покриття гумою) апаратів, трубопроводів і арматури. До позитивних якостей таких покриттів слід віднести високу хімічну стійкість гум до ряду агресивних середовищ при температурах до 70-110 °С, високу адгезію покриття до поверхні, що захищається, підвищену здатність до деформації, що забезпечує надійну спільну роботу покриття і поверхні, що захищається, за умов, що змінюються.

Технологічний процес гумування включає наступні операції:

1) очищення поверхні від забруднень, промивку бензином, нанесення клею;

2) підготовку листів сирої гуми і кромок, промивку їх бензином,

нанесення клею;

3) обкладання поверхні листами і плющення їх роликами;

4) вулканізацію і перевірку якості покриття.

Наклеюванням можна наносити на поверхню, що захищається, листи з вініпласта, поліпропілену, поліізобутилену і поліетилену. Для поліпшення здібності до склеювання поверхню неполярних полімерів (поліетилен) піддають спеціальній обробці (наприклад, хромовою сумішшю). Можна також прищепити до поліетилену інший полімер, що володіє адгезійною здатністю, наприклад полістирол.

Листові матеріали, що клеяться, зокрема жорсткі, із-за великої товщини кріплять на болтах. Болти приварюють до стінки апарату, захищають «ковпаками» з того ж полімеру, приварюючи їх до шару покриття (рис. 14).

Із-за складності технології метод обкладок без наклейки рідко застосовують в хімічній апаратурі. Як при наклеюванні, так і при обкладанні без наклеювання стики окремих листів полімеру сполучають зварюванням лозини або тепловим зварюванням [4,9].

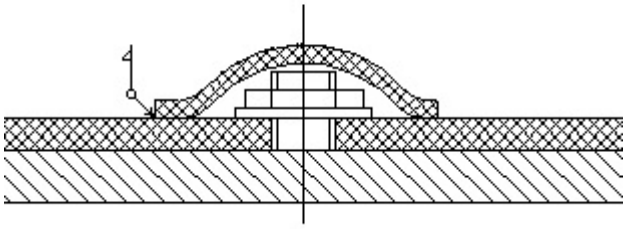
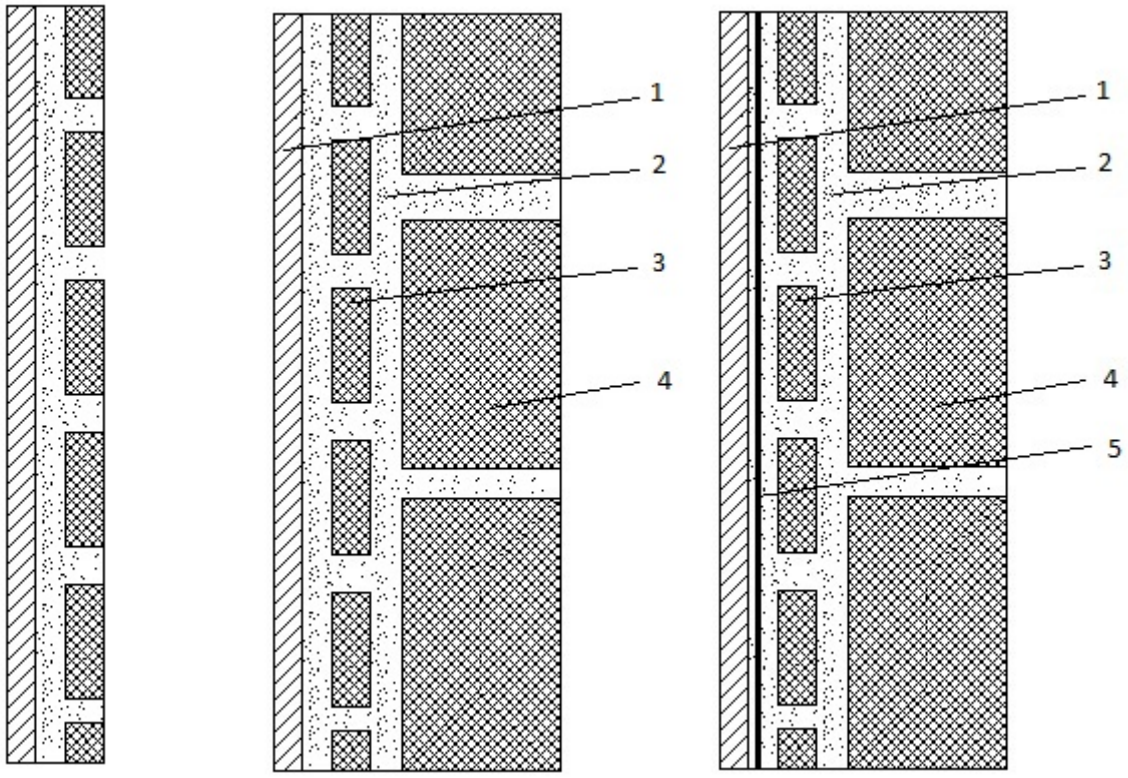


Рис. 14. Схема кріплення обкладок з листового поліетилену до стінки апарату

3.5.3 Футерування апаратів штучними кислототривкими виробами

Плитки цегли з кислототривкої кераміки, плавленого діабазу, фарфору, скла і антегміта закріплюються на поверхні, що захищається, спеціальними в'яжучими, зазвичай силікатною замазкою. Її виготовляють з "рідкого скла" (розчин Na_2SiO_3), фторсиліката натрію Na_2SiF_6 (прискорювач твердіння) і наповнювачів (андезітної, кварцевої, фарфорової муки і інших кислототривких порошків).



а) б) в)

Рис. 15. Схеми футерування:

а – одношарова; б – багатошарова; в – комбінована;

1 – сталева стінка; 2 – в'яжучий матеріал; 3 – плитка; 4 – цеглина; 5 – поліізобутилен.

По конструкції футерування (рис. 15) ділять на прості (одношарові), багатошарові і комбіновані (багатошарове футерування з підшаром з листового органічного матеріалу).

Одношарове футерування застосовують для захисту поверхні газоходів, підлоги в хімічних цехах, апаратів з парогазовим середовищем, в якому не відбувається конденсації пари.

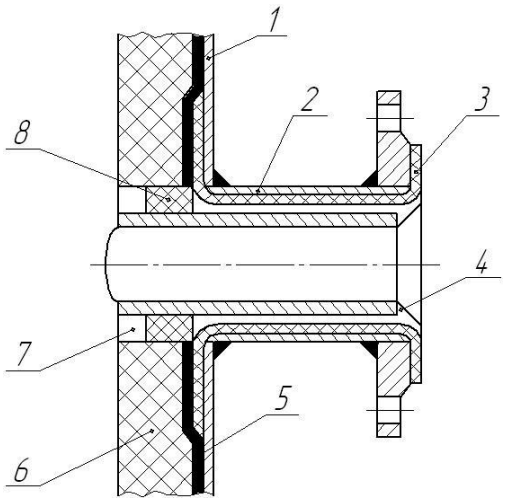


Рис. 16. Схема захисту штуцера:

1 – стінка апарату; 2 – штуцер сталевий; 3 – свинцева обкладка; 4 – вкладиш фаолітовий на діабазової замазці; 5 – поліізобутилен; 6 – футерування; 7 – діабазова замазка; 8 – азбест шнуровий, змочений в рідкому склі

Багатошарове і комбіноване футерування використовують для захисту стінок апаратів, що працюють в найбільш важких умовах. Футерувальні матеріали (кераміка та ін.) володіють найчастіше певною пористістю, тому при захисті апаратури від високо агресивних середовищ на неї наклеюються непроникні підшари покриття з органічного матеріалу (гуми, поліізобутилену).

Проникність футерувань можна знизити обробленням швів зовнішнього шару замазки на органічній основі (арзаміт, бітумні замазки,

епоксидна смола). Застосування в підшарі органічних матеріалів, що володіють сприятливим поєднанням механічної міцності із значною деформувальністю, попереджає утворення тріщин у футеруванні. Одношарове і багатошарове футерування використовують, наприклад, в апаратах сушильно-абсорбційного відділення сірчанокислотного виробництва, комбіноване футерування – для захисту сушильної башти у виробництві хлору і промивної башти у виробництві сірчаної кислоти.

Переваги футерувань: висока механічна міцність (можна застосовувати при механічній і абразивній діях середовища), висока межа робочої температури середовища (300-400 °С) і порівняно низька вартість. Недоліки: збільшення маси апарату і зменшення його корисного об'єму.

Захист штуцерів і люків штучними виробами можливий лише при їх діаметрі не менше 500 мм. Практика показала, що найбільш надійною конструкцією захисту штуцерів є вставка в них спеціального вкладання (відрізку труби) з матеріалу, що є хімічно стійким до даного середовища при робочій температурі. Найбільш поширені вкладні з кислототривкої кераміки, діабазового лиття, фаоліту і антегміту. Приклад схеми захисту штуцерів показаний на рис. 16 [8,9].

3.5.4 Методи катодного захисту і інгібування

Для захисту устаткування від корозії у виробництві неорганічних речовин досить часто застосовують методи катодного захисту і інгібування (гальмування) корозійних процесів. Метод катодного захисту використовують при захисту від корозії підземних трубопроводів для транспорту електролітів і води. Його зазвичай поєднують з бітумною ізоляцією трубопроводів. Для захисту від корозії розсолопроводів перед укладанням в землю їх покривають бітумом, що не завжди забезпечує

надійного захисту. На ділянках з дефектами покриття розвиваються інтенсивні корозійні процеси, для приглушення яких металевий трубопровід сполучають з катодом джерела постійного або випрямленого струму; позитивний полюс приєднують до анодного заземлення, розташованого паралельно трубопроводу на відстані 60-100 м від нього. Заземлення представляє собою декілька сталевих труб, що зариті вертикально в землю на відстані 5-6 м один від одного і сполучаються між собою смуговим залізом. Як джерело струму застосовують селенові випрямлячі напругою 22-24 В.

За наявності різниці потенціалів між розсолопроводом і анодним заземленням протікає слабкий струм, під дією якого в місцях дефекту на поверхні трубопроводу (катод) відбувається розряд іонів водню і повільне руйнування анодів.

Одна станція катодного захисту потужністю 400 Вт обслуговує трубопровід завдовжки до 4 км. Катодний захист може бути використано також і для приглушення корозії ємкісних апаратів, що містять інші агресивні рідини.

Інгібітори корозії – це речовини, що володіють властивістю зменшувати швидкість корозійних процесів. Наприклад, діетиламін може бути використаний як інгібітор корозії чорних металів. Додавання його у випаровуваний луг при концентрації до 0,016 % уповільнює корозію апаратів в 4 рази. Введення у водний розчини NaCl і $CaCl_2$, що часто використовуються як охолоджувальні розсоли хромату калія і лугу до 0,2 %, призводить до зниження корозії сталевих трубопроводів у 4-5 разів і дозволяє збільшити термін служби їх до 7-10 років.

Ефективність дії інгібіторів характеризується коефіцієнтом гальмування або ступенем захисту від корозії. Коефіцієнт гальмування

показує, в скільки разів зменшується швидкість корозії в результаті дії інгібітору:

$$\gamma = I / I_1$$

де I і I_1 – швидкість корозії відповідно у відсутність і за наявності інгібітору.

Ступінь захисту (%) характеризує повноту приглушення корозії:

$$Z = [(I - I_1) / I] \cdot 100$$

Здатність інгібітору захищати певний метал від корозії в тих або інших середовищах залежить від його індивідуальних хімічних властивостей. На ефективність його дії має вплив температура і концентрація агресивного агента.

Добавка до інгібітору деяких речовин іноді викликає посилення інгібуючої дії. Наприклад, інгібітор ПБ-5 (продукт конденсації аніліну з уротропіном) при концентрації 0,5 % зменшує корозію сталі у 20 %-вій НС1 при 20 °С у 42 рази. При додаванні в цю систему 0,2 % 2-пропін-1-ола коефіцієнт гальмування підвищується до 110.

Інгібітор ПБ-5 отримав порівняно широке застосування в промисловості, зокрема для інгібування в соляній кислоті. Суміш інгібітору ПБ-5 з уротропіном рекомендується додавати в 2-6 %-ві розчини кислот, які використовуються для звільнення теплообмінної апаратури від накипу (при концентрації цих речовин до 0,5 % при 60-80 °С γ =40-50). Сам уротропін є кислотним інгібітором корозії не тільки чорних металів, але і алюмінію в соляній кислоті і титану в сірчаній.

Механізм дії деяких інгібіторів (наприклад, ПБ-5) пов'язують з їх здатністю вибірково адсорбуватися на поверхні металу. Швидкість корозії металу обернено пропорційна катодній поляризації (ускладненню) виділення водню. На поверхні металу (але не окалини або накипу)

утворюється орієнтована плівка з молекул інгібітору, яка підвищує перенапруження виділення водню і створює високий перехідний опір між розчином і поверхнею металу.

Механізм дії інших інгібіторів пов'язаний з появою на поверхні металу щільних, стійких кристалічних плівок або з процесом нейтралізації речовин (наприклад, іонів водню і кисню), що руйнують захисну плівку.

У содовому виробництві для зменшення корозії чавунних апаратів у виробничі рідини вводять сульфіди, які утворюють на поверхні металу щільну плівку FeS. Наявність в рідинах сульфід-іонов (0,02-0,04 г/л) сприяє також "нейтралізації" розчиненого кисню по реакції: $2S^{2-} + 3O_2 = 2SO_3^{2-}$ і тим самим оберігає від окислення сульфідну плівку. Дотримання "сульфідного режиму" дозволяє знизити швидкість корозії з 1,5 до 0,1-0,2 мм/рік.

Відмінність фізико-хімічних властивостей і механізму дії великої кількості різноманітних речовин-інгібіторів вимагає при індивідуального підходу у кожному конкретному випадку їх застосування [8,9].

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. За характером розповсюдження корозія буває:

а) суцільна, локальна, міжмолекулярна, вибіркова;

б) суцільна, локальна, міжкристалітна;

в) суцільна, локальна, міжкристалітна, вибіркова.

2. По механізму дії корозію поділяють на:

а) хімічну і фізичну;

б) молекулярну і міжмолекулярну;

в) хімічну і електрохімічну.

3. Суцільна корозія буває:

а) рівномірна і нерівномірна;

б) точкова і виразкова;

в) рівномірна і рівновіддалена.

4. За 10-бальною шкалою стійкості металів і сплавів абсолютно стійкі метали мають швидкість корозії (мм/рік):

а) >0,001; б) <0,01; в) <0,001.

5. Локальна корозія буває:

а) рівномірна і нерівномірна; б) точкова і виразкова; в) міжмолекулярна і міжкристалічна.

6. Для підвищення корозійної стійкості металічне обладнання:

а) футерують; б) калібрують; в) зондують.

7. Адгезія має місце при:

а) нанесенні захисних покриттів;

б) механічному пошкодженні обладнання;

в) проходженні електричного струму через метал.

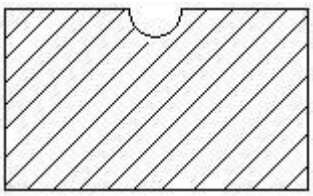
8. Корозія це:

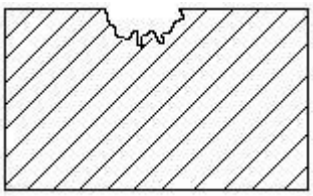
а) середовище, яке спричиняє руйнування;

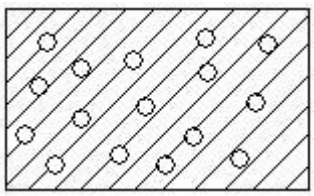
б) руйнування внаслідок протікання хімічних і електрохімічних процесів;

в) здатність металів протистояти впливу зовнішніх факторів.

9. Точкова корозія зображена на малюнку:

а) 

б) 

в) 

10. Воднева, киснева, сірководнева, атмосферна. Це види

а) електрохімічної корозії; б) хімічної корозії; в) корозії.

11. Матеріал із балом корозійної стійкості 10:

а) руйнується в наслідок корозії зі швидкістю більше 10 мм на рік;

б) руйнується в наслідок корозії зі швидкістю менше 10 мм на рік;

в) не руйнується в концентрованих розчинах HCl, HNO_3 та NaOH.

12. Матеріали із балом корозійної стійкості 1:

а) нестійкі; б) стійкі; в) абсолютно стійкі.

13. Як називається руйнування поверхні металу внаслідок перебігу хімічних та/або електрохімічних процесів?

14. Як називається здатність металу (сплаву) протидіяти впливу навколишнього середовища?

15. Поясніть стійкість алюмінію до корозії.

17. Чим відрізняються рівномірний та нерівномірний типи корозії?

18. Яка характерна відмінність місцевої корозії?

19. Який вид корозії є найменш небезпечним з точки зору контролю?

20. Які метали піддаються місцевій корозії?

21. Поясніть суть мікроскопічної корозії.

22. Через наявність яких хімічних елементів сталі піддаються мікроскопічній корозії?

23. Яке місце на поверхні металу найбільш піддається корозії?

24. Чи переходить вибіркова корозія з одного виду в інший?

25. Які матеріали піддаються вибірковій корозії?

26. Як впливає процес графітизації чавунів і знецинкування латуні на стійкість до вибіркової корозії?

27. Назвіть види хімічної корозії.

28. Як виражають швидкість рівномірної корозії?

4 НЕМЕТАЛІЧНІ КОНСТРУКЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ, ЩО ЗАСТОСОВУЮТЬСЯ У ВИРОБНИЦТВІ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

4.1 Неорганічні неметалічні матеріали

Неорганічні корозійностійкі матеріали широко використовуються в хімічній промисловості для захисту апаратури. У багатьох випадках вони успішно замінюють дефіцитні і дорогі високолеговані сталі і сплави, забезпечуючи в той же час довговічність служби апаратури і надійність її роботи. Ці матеріали володіють рядом специфічних властивостей; а) низькою механічною міцністю на розтягування і досить високою на стиснення; б) низькою теплопровідністю; у) значно меншим температурним коефіцієнтом лінійного розширення в порівнянні з металами; г) високою теплостійкістю.

У промисловості знаходять застосування як матеріали природного походження (азбест, андезит, бештауніт, діабаз, базальт), так і штучні (вогнетривка цегла, скло, кераміка і в'яжучі силікатні матеріали).

Неметалічні матеріали, особливо неорганічні, використовують для виготовлення хімічного устаткування в набагато меншому об'ємі у порівнянні з металами і сплавами.

Найбільшого поширення серед неорганічних неметалічних конструкційних матеріалів набули порцеляна, азбест, емаль, діабаз, кераміка, скло. Деякі з цих матеріалів використовуються для виготовлення хімічних апаратів у виробництвах особливо чистих речовин [8,9].

Андезит і бештауніт – гірські породи вулканічного походження. Як

і більшість силікатів, вони нестійкі до фтористоводневої кислоти.

Ці матеріали застосовують для футерування апаратури, що працює в тяжких умовах. Рідше їх використовують як конструкційні матеріали для виготовлення корпусів башт, електрофільтрів і колосникових пристроїв апаратів абсорбції. Андезит і бештауніт застосовують у вигляді щебеню і муки в якості наповнювачі в кислототривких бетонах і замазках.

Плавлений діабаз отримують обробкою певних гірських порід в мартенівських печах при 1400 °С. Він містить приблизно 48 % оксиду силіцію (IV) і 16 % оксиду алюмінію, є стійким до дії мінеральних кислот, за винятком фтористоводневої і фторсиліцієвої. Луги його роз'їдають. Кислотостійкість інших силікатних гірських порід складного і непостійного складу, також використовуваних для створення футерувань в кислотостійких апаратах, декілька нижче, ніж у андезита і бештауніта. Кам'яне литво з діабазу володіє високою стійкістю до абразивного зносу і газонепроникністю. З кам'яного литва виготовляють футерувальні плитки, труби, штуцери та ін. [1,5].

Базальт – гірська порода, що застосовується головним чином для виготовлення різних деталей шляхом литва після розплавлення в печах при 1400-1500 °С. Кам'яне литво зазвичай містить 47-48 % SiO_2, 15-16 % $A1_2O_3$, 11-12 % FeO і Fe_2O_3, 6-7 % CaO і 2-4 % K_2O. Воно відрізняється високою міцністю (межа міцності на стиснення 250, на вигин 47 МПа), зносостійкістю і кислотостійкістю (99,3 %) в усіх кислотах, за винятком фтористоводневої. З кам'яного литва виготовляють футеровану плитку розміром 180×115×18 мм і плити розміром 235×360×30 мм, труби діаметром 200-400 мм, а також фасонні деталі для трубопроводів (патрубки, штуцера, трійники і т.д.). Крім того, з нього отримують порошок, який використовують як наповнювач кислототривких замазок.

Азбест – природний мінерал тонковолокнистої будови, що містить

41,5-58 % SiO_2; 29-40 % MgO; 2-10 % FeO і Fe_2O_3, 1,7-12,5 % H_2O. Зустрічаються два різновиди азбесту – антофіліт і хризотил.

Антофіліт відноситься до кислотостійких матеріалів (кислотостійкість 87,0-88,5 %), його можна застосовувати при температурі 600-800 °С.

Найважливіший з азбестів (до 90 % всього використовуваного) – *хризотил*. Хризотил в кислотах нестійкий, він є лугостійким матеріалом, застосовувати його можна при температурі до 400 °С.

Азбести володіють низькою теплопровідністю. Їх можна застосовувати як теплоізолятори і прокладки при температурах до 600-800 °С. З азбестів виготовляють листи площею до 1 $м^2$ і товщиною від 2 до 12 мм, вогнестійкі тканини, шнури і азбестову вату.

Азбести також використовується у вигляді картону, шнура і тканини як ізолюючий і прокладочний матеріал, а також в різних корозійностійких композиціях як наповнювач на основі органічних смол [2,3.4].

4.2 Кераміка

4.2.1 Склад, будова, властивості кераміки

Кераміка – неорганічний конструкційний матеріал, що отримується з мінеральних мас (глин і їхніх сумішей з мінеральними добавками, а також оксидів та інших неорганічних сполук) в процесі високотемпературного випалу (1200-2500 °С), в ході якого формується структура матеріалу і необхідні фізико-механічні властивості.

По будові черепка кераміка поділяється на дві групи: з поруватою структурою (поруватість більше 5 %) – цегла, черепиця, архітектурно-оздоблювальна кераміка тощо, та із щільною кам’яноподібною структурою

(поруватість менше 5 %) – плитки для підлоги, каналізаційні труби та інші. Вироби з грубої кераміки можуть бути неглазурованими і глазурованими (покритими тонким шаром легкоплавкого скла).

Кераміка є багатофазові системою, в якій можуть бути наявними усі три фази: кристалічна, склоподібна і газова.

Кристалічна фаза представляє певні хімічні сполуки або тверді розчини. Ця фаза становить основу кераміки і визначає механічну міцність, термостійкість та інші її властивості.

Склоподібна фаза знаходиться в кераміці у вигляді скла, що зв'язує кристалічну фазу. Зазвичай кераміка містить 1-10 % склофази, яка знижує механічну міцність і погіршує теплові показники. Однак компоненти, що утворюють скло полегшують технологію виготовлення виробів.

Газова фаза заповнює пори кераміки, по цій фазі кераміку підрозділяють на щільну, без відкритих пор і порувату. Наявність навіть закритих пор знижує механічну міцність кераміки.

Питома вага керамічних матеріалів, що мають порувату будову (цегла і їй подібні, а також будівельний фаянс), знаходиться в межах від 2,5 до 2,65 г/см^3, а матеріалів, що мають щільнішу будову (плитки для підлоги), – від 2,7 до 2,8 г/см^3 для щільного клінкеру, порцеляни.

Глиняна цегла зазвичай має порівняно велику об'ємну вагу (до 1,9 г/см^3), для зниження якої цеглу виробляють підвищено поруватою і порожнистою. Будівельна цегла легка і має об'ємну вагу близько 0,7 г/см^3.

Поруватість керамічних матеріалів коливається в широких межах: практично від 0,0 % для порцеляни, до 60-80 % для легкої цегли і керамзиту. Поруватість звичайної глиняної цегли становить 20-40 %. Для керамічних матеріалів і водопоглинаючих виробів вона може коливатися від 0,0 % для твердої порцеляни до 60-70 % для легковагової цегли.

Водопроникність як показник властивостей має велике значення для покрівельних (черепиця) і санітарно-будівельних керамічних матеріалів. Вона може бути знижена шляхом випалювання до спікання, глазурування та іншими засобами.

Газопроникність – здатність матеріалу пропускати (або не пропускати) газ. Це властивість більшою мірою відноситься до поруватої кераміки, що призначена для очищення газів і повітря від пилу та інших механічних домішок. Вона повинна мати поруватість в межах 30-50 % з рівномірно розподіленими порами діаметром 70-200 мкм, а також високу проникність. Наприклад, поруваті труби внутрішнім діаметром 40-60 мм, довжиною 300-1000 мм, поруватістю 45-50 %, розміром пор 80-100 мкм мають газопроникність 300-400 $м^3/(м^2 \cdot год)$ при атмосферному тиску і температурі 20 °С

Межа міцності при стисненні для кераміки коливається у великому інтервалі: від 35 $кг/см^2$ для цегли будівельної легкої до 5500 $кг/см^2$ для технічної порцеляни. Цегла глиняна звичайна пластичного пресування марки 200 має міцність 200 $кг/см^2$ і вище.

Межа вигину кераміки невисока. Наприклад, для цегли глиняної звичайної марки 200 $\sigma_{ви}$=26-34 $кг/см^2$, для порцелянових виробів – до 1200 $кг/см^2$.

Вогнетривкість кераміки – здатність протистояти дії високих температур без розплавляння. Матеріали, що характеризуються цим показником підрозділяються на легкоплавкі (менше 1350 °С), тугоплавкі (1350-1580 °С) та вогнетривкі (більше 1580 °С), які у свою чергу підрозділяються на власне вогнетривкі (від 1770 до 2000 °С) і вищої вогнетривкості (вище 2000 °С).

З керамічних матеріалів і виробів до вогнетривких можна віднести шамотні вогнетриви, вогнетривкість яких зберігається до температури 1610-1750 °С).

Термостійкість – властивість матеріалу не розтріскуватися при різких і багаторазових змінах температури. Вона підвищується в міру зменшення відносного температурного коефіцієнта лінійного розширення матеріалу і по мірі набуття ним однорідної структури. Термостійкість посилюється глазуруванням. Належної термічної стійкістю повинні володіти плитка для внутрішнього облицювання стін, вбудовані деталі, каналізаційні труби та інші.

Морозостійкість – здатність матеріалу в насиченому водою стані витримувати потрібне за умовами довговічності число циклів поперемінного заморожування і відтаювання. Матеріал вважається морозостійким, якщо він після випробування за заданим режимом не втратив своєї міцності або знизив її не більше ніж на 25 % і втратив у вазі не більше 5 %.

Для підвищення морозостійкості дуже важливе значення мають однорідність глиняної маси, відсутність у ній легкорозчинних солей та хвилеподібної шаруватості при формуванні, правильно підібрані режими сушіння та випалу, що забезпечують отримання виробів без тріщин [6,7].

Термічне розширення – властивість матеріалу збільшувати свої розміри при нагріванні.

В табл. 4 наведені значення відносного температурного коефіцієнта лінійного розширення для деяких матеріалів.

Таблиця 4. **Значення коефіцієнта температурного розширення (α)**

Назва матеріалу	Температурний інтервал визначення, °С	α 10-6, 1/град
Глина	0-100	6
Каолін	0-100	5
Порцеляна	0-100	3-5
Фаянс	20-100	2,5-3,5
Груба кераміка	20-100	4,3-4,9
Шамот цегловий класів А и Б	20-1300	5,2-5,3

В інтервалі температур від 20 до 1000 °С середній відносний температурний коефіцієнт лінійного розширення порцеляни складає $30 \cdot 10^{-7}$, а фаянсу $(47\text{-}58) \cdot 10^{-7}$ 1/град.

Електрична міцність – це здатність керамічного матеріалу або виробу витримувати дії прикладеної до нього електричної напруги. За межею цієї здатності відбувається пробиття. Найбільша напруга, при якій здійснюється пробиття, називається пробивною напругою і кількісно визначає електричну міцність матеріалу або виробу (наприклад, керамічного ізолятора).

Поруваті діелектрики мають значно меншу електричну міцність, ніж діелектрики з суцільною структурою. Такий керамічний матеріал, як порцеляна та вироби з неї, мають дуже високу електричну міцність і відповідно малу електропровідність, що є основною властивістю цієї групи матеріалів.

Робоча напруга керамічного ізолятора повинна бути менше його пробивної напруги. Тому в кожного керамічного ізолятора повинен бути певний запас електричної міцності, який визначається коефіцієнтом запасу електричної міцності ізоляції, рівний відношенню пробивної напруги до робочої.

Порцелянові та порцеляноподібні ізолюючі вироби характеризуються середньою пробивною напругою (при 50 Гц) в межах 20-250 кВ/см.

Питомий електричний опір при 100 °С порцелянових та порцеляно-подібних ізолюючих становить 1011-1015 Ом/см^2.

Кислотостійкість більшості хімічно стійких керамічних виробів дорівнює 90-98 %, термостійкість становить 1-10 теплозмін. Лугостійкість чинних стандартів на кислотостійкі вироби не передбачається.

Хімічно стійка кераміка, що працює при негативних температурах, повинна бути досить морозостійкої і витримувати 25-кратне заморожування і відтаювання [2,8].

4.2.2 Кераміка на основі глини

Порцеляна – основний представник тонкої кераміки. Характерні ознаки порцеляни – білий колір з синюватим відтінком, мала поруватість і висока міцність, термічна і хімічна стійкість. Його особливості визначаються хімічним складом і будовою, які залежать від призначення виробів, умов їх експлуатації і висунутих до них вимог.

Розрізняють два види порцеляни – твердий і м'який. Твердий фарфор отримують з маси, яка містить 50 % глини та каоліну, 25 % кварцу і 25 % польового шпату. Це класичний склад, який може бути змінений залежно від виду вихідних матеріалів. Найбільш раціональний склад твердого фарфору – 55 % глинистих речовин і по 22,5 % кварцу і польового шпату. Хімічний склад твердого фарфору, виходячи зі співвідношення різних окислів, що містяться в ньому, може бути представлений в наступному вигляді: 68 % SiO_2, 2,6 % Al_2O_3 і 6 % K_2O.

Для одержання щільного спеченого черепка твердий фарфор обпалюють при температурі 1350-1400 °С. Одним із показників, що характеризує поведінку порцеляни при випалюванні та експлуатації, є відношення еквівалентів кислот до еквівалентів основ, яка називається коефіцієнтом кислотності (КК) і визначається за формулою: $КК=RO_2/(RO_2+RO+3R_2O_3)$.

Для твердої порцеляни цей коефіцієнт дорівнює 1,1-1,3, у міру переходу до м'якої порцеляни він зростає до 1,68-12,75. З підвищенням коефіцієнта кислотності крихкість черепка збільшується.

Тверда порцеляна характеризується підвищеним вмістом каоліну та глини, що надає йому високої білизни, зумовлює утворення кристалічної фази і підвищення термічної стійкості. Каолін сприяє дифузії іонів алюмінію та розчиненого дегідратованого залишку каоліну в розплав польового шпату, що веде до збільшення їх концентрації та утворення муліту. Муліт і затверділий при охолодженні розплав обумовлюють механічні, термічні і хімічні властивості виробів. Основну масу порцелянових виробів в Україні виготовляють з глазурованої твердої порцеляни.

У масі для отримання *м'якої порцеляни* міститься більше плавнів і менше глини та каоліну. При збільшенні у масі плавнів кількість склоподібної фази в черепку зростає, при цьому підвищується й прозорість. Маса для отримання м'якого фарфору містить 25-30 % каоліну та глини, 20-45 % кварцу і 30-36 % польового шпату. Іноді додають 1,5-2,5 % крейди і оксиду цинку. Молекулярна формула м'якої порцеляни характеризується підвищеним вмістом основ і може бути представлена як $(0,3\text{-}0,4)\cdot RO\times R_2O_3\times(5,5\text{-}6,0)\cdot SiO_2$.

У м'якій порцеляні кристалічна фаза, яка зумовлює високу міцність, незначна. По міцності і термічній стійкості м'який порцеляна поступається твердій. Її випал ведуть при більш низькій температурі 1250-1300 °С [2,9].

4.2.3 Технічна кераміка

Технічна кераміка включає штучно синтезовані керамічні матеріали різного хімічного і фазового складу, вона має специфічний комплекс властивостей. Така кераміка містить мінімальну кількість глини або зовсім її не містить. Основними компонентами технічної кераміки є оксиди та безкисневі сполуки металів.

Більшість видів спеціальної технічної кераміки володіє щільною спеченою структурою полікристалічної будови, для її отримання застосовують специфічні технологічні прийоми.

Кислототривку кераміку отримують при випаленні спеціальних глин з добавками піску і польового шпату. Вона містить 50-75 % SiO_2, 20-40 % $A1_2O_3$, 0,4-2,2 % MgO і CaO, 0,5-3,0 % Na_2O і K_2O, 0,3-1,6 % Fe_2O_3. Кераміка володіє високою міцністю, газонепроникністю і стійкістю до дії мінеральних і органічних кислот. Проте руйнується під дією фтористоводневої кислоти і лугів, а при високій температурі – під дією фосфорної кислоти. З кислототривкої кераміки виготовляють цеглу, плитку і труби.

Вироби з кераміки отримують формуванням і випаленням спеціально підібраної глини, в яку додають кремнезем і польовий шпат. З кераміки виготовляють кислототривку цеглу, плитки, труби, арматуру, холодильники, колони, відцентрові насоси, ємності, насадки адсорбційних колон.

Недоліками керамічних виробів є їх крихкість і низька механічна

міцність. Коефіцієнт теплопровідності кераміки становить ~1,2 Вт/(м·К). Вона володіє значною поруватістю (3-10 %), тому вироби з кераміки зазвичай покривають зсередини і зовні глазур'ю.

4.2.3.1 Кераміка на основі чистих оксидів

У виробництві оксидної кераміки використовуються в основному такі оксиди: Al_2O_3 (корунд), ZrO_2, MgO, CaO, BeO, ThO. Структура оксидної технічної кераміки однофазна кристалічна. Крім кристалічної фази, може міститися невелика кількість газів (пори) і склоподібної фази, яка утворюється в наслідок наявності домішок у вихідних матеріалах. Температура плавлення чистих оксидів перевищує 2000 °С, тому їх відносять до класу високовогнетривів. Як і інші неорганічні матеріали, оксидна кераміка має високу міцність при стисненні в порівнянні з міцністю при розтягуванні або згинанні; більш міцними є дрібнокристалічні структури, так як при крупнокристалічній будові на кордоні між кристалами виникають значні внутрішні напруги.

З підвищенням температури міцність кераміки знижується. При використанні матеріалів у галузі високих температур важливою властивістю є здатність до окислення. Кераміка з чистих оксидів, як правило, не схильна окислюватися [1,3].

Кераміка на основі Al_2O_3 (корундова) має високу міцність, яка зберігається при високих температурах, хімічно стійка, відмінний діелектрик. Термічна стійкість корунду невисока. Вироби з нього широко застосовують у багатьох галузях техніки. Різці, що використовуються при великих швидкостях різання, калібри, філь’єри для протягування сталевого дроту, деталі високотемпературних печей, підшипники пічних конвеєрів, деталі насосів, свічки запалювання в двигунах внутрішнього згоряння

виготовляються із технічної. Кераміку з щільною структурою використовують в якості вакуумної, порувату – як термоізоляційний матеріал. У корундових тиглях проводять плавлення різних металів, оксидів, шлаків. Корундові матеріал мікроліт (ЦМ-332) за властивостями перевершує інші інструментальні матеріали, його щільність до 3960 кг/м^3, $\sigma_{сж}$ до 500 МПа, твердість 92-93 HRA і червоностійкість до 1200 °С. З мікролітів виготовляють різцеві пластинки, філь'єри, насадки, сопла матриці та інше.

Особливістю *оксиду цирконію (ZrO_2)* є слабокислотна або інертна природа, низький коефіцієнт теплопровідності. Рекомендовані температури застосування кераміки з ZrO_2 2000-2200 °С; вона використовується для виготовлення вогнетривких тиглів для плавки металів і сплавів, як теплова ізоляція печей, апаратів і реакторів, як покриття на металах для захисту від дії температур.

Кераміка на основі оксидів магнію та кальцію стійка до дії основних шлаків різних металів, у тому числі, лужних. Термічна стійкість такої кераміки низька. Оксид магнію при високих температурах леткий, оксид кальцію здатний до гідратації навіть на повітрі. Їх застосовують для виготовлення тиглів, крім того, MgO використовують для футерування печей, пірометалургійної апаратури і т.д.

Кераміка на основі оксиду берилію відрізняється високою теплопровідністю і термостійкістю. Міцнісні властивості цього матеріалу невисокі. Оксид берилію має здатність розсіювати іонізуюче випромінювання високих енергій, має високий коефіцієнт уповільнення теплових нейтронів, застосовується для виготовлення тиглів для плавки деяких чистих металів, як вакуумної кераміки в ядерних реакторах.

Кераміка на основі оксидів торію та урану має високу температуру плавлення, але володіє високою щільністю і радіоактивна. Ці види

кераміки застосовують для виготовлення тиглів для плавки родію, платини, іридію та інших металів, у конструкціях електропечей для тепловиділяючих елементів в енергетичних реакторах (UO_2) [8,9].

4.2.3.2 Безкиснева кераміка

До тугоплавких безкисневих сполук відносяться хімічні сполуки металів з вуглецем – карбіди (MeC), з бором – бориди (MeB), з азотом – нітриди (MeN), з кремнієм – силіциди (MeSi), з сіркою – сульфіди (MeS). Ці сполуки відрізняються високою вогнестійкістю (2500-3500 ^{o}C), твердістю (іноді як у алмазу) і зносостійкістю по відношенню до агресивних середовищ. Однак матеріали з безкисневої кераміки мають високу крихкість. Опір окисленню при високих температурах (окаліностійкість) карбідів і боридів становить 900-1000 °C, у нітридів трохи нижчий. Силіциди можуть витримувати температуру 1300-1700 °C (на поверхні утворюється плівка кремнезему).

Широке застосування одержав карбід кремнію – *карборунд (SiC)*. Він має високу жароміцність (1500-1600 °C), високу твердість, стійкість до кислот і нестійкість до лугів. Застосовується у якості нагрівальних стрижнів, захисних покриттів графіту і як абразив.

Бориди мають металеві властивості, їх електропровідність дуже висока. Вони зносостійкі, міцні, стійкі до окислення. У техніці набули поширення бориди тугоплавких металів (TiB_2, ZrB_2 та ін.) Їх легують силіцієм або силіцидамі, що робить їх стійкими до температури їх плавлення. Борид цирконію стійкий у розплавах алюмінію, міді, чавуну, сталі та ін. Його використовують для виготовлення термопар, що працюють при температурі понад 2000 °C в агресивних середовищах, труб,

ємностей, тиглів. Покриттям з боридів підвищують твердість, хімічну стійкість і зносостійкість виробів.

Неметалічні нітриди є високо термостійкими 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 нітридів менше, ніж твердість і міцність карбідів і боридів. У вакуумі при високих температурах вони розкладаються. Вони стійки до окислення, дії металевих розплавів.

Нітрид бору α-BN – «білий графіт» має гексагональну, графітоподібну структуру. Його м'який порошок, стійкий до нейтральної і відновної атмосфери, використовується як вогнестійке мастило, вироби з нього термостійкі. Спечений нітрид бору хороший діелектрик при 1800 °С в безкисневому середовищі. Найбільш чистий нітрид бору застосовується як матеріал обтічників антен і електронного обладнання літальних апаратів. Інша модифікація – алмазоподібний нітрид бору з кубічної структурою β-BN, називається *ельбором*. Його отримують при високому тиску і температурі 1360 °С в присутності каталізатора. Щільність ельбора 3450 кг/м^3, температура плавлення 3000 °С. Він є замінником алмазу, стійкий до дії окисників за температури до 2000 °С (алмаз починає окислюватися при температурі 800 °С).

Нітрид кремнію (Si_3N_4) найбільш стійкий на повітрі і в окислювальній атмосфері до 1600 °С нітрид. За питомою міцністю при високих температурах перевершує всі конструкційні матеріали, а за вартістю він дешевше жароміцних сплавів у кілька разів. Нітрид кремнію міцний, зносостійкий, жароміцний матеріал. Він застосовується в двигунах внутрішнього згоряння (головки блоку циліндрів, поршні та ін), стійкий до корозії і ерозії, не боїться перегріву теплонавантажених деталей.

Силіциди відрізняються від карбідів і боридів напівпровідниковими властивостями, окаліностійкістю, вони стійкі до дії кислот і лугів. Їх можна застосовувати при температурах 1300-1700 °С, а при 1000 °С вони не реагують з розплавленим плюмбумом, станумом і натрієм. Дісиліцид молібдену ($MoSi_2$) широко використовується в якості стабільного електронагрівача в печах при температурі 1700 °С протягом декількох тисяч годин. Із спеченого $MoSi_2$ виготовляють лопатки газових турбін, соплові вкладиші двигунів; його використовують як тверде мастило для підшипників, для захисних покриттів тугоплавких металів від високотемпературного окислення.

З сульфідів знайшов практичне застосування тільки *дисульфід молібдену* (MoS_2), що має високі антифрикційні властивості. Його застосовують як сухий вакуумстійкий мастильний матеріал. Робочі температури на повітрі від -150 до 435 °С, у вакуумі до 1100 °С, в інертному середовищі до 1540 °С. Дисульфід молібдену має електропровідність, стійкий до радіації, води, інертних мастил і кислот, крім концентрованих HCI, HNO_3 і «царської водки». При температурі вище 400 °С починається процес окислення з утворенням оксидної плівки, а при 592 °С утворюється MoO_3, що є абразивом [4,5].

4.3 Полімерні матеріали

4.3.1 Класифікація, структура

Полімерами називають речовини, макромолекули яких складаються з численних елементарних ланок (мономерів) однакової структури. Молекулярна маса їх становить від 5000 до 1000000. При таких великих

розмірах макромолекул властивості речовин визначаються не тільки хімічним складом цих молекул, але й їх взаємним розташуванням.

Макромолекули полімеру являють собою ланцюжки, що складаються з окремих ланок. Довжина ланцюга в кілька тисяч разів більше його поперечного перерізу, тому макромолекулам полімерів властива гнучкість (яка обмежена розміром сегментів – жорстких ділянок, що складаються з декількох ланок). Гнучкість макромолекул є однією з відмінних особливостей полімерів.

Атоми, що входять в основний ланцюг, пов'язані міцним хімічним (ковалентним) зв'язком. Енергія хімічних зв'язків складає 330-360 кДж/моль, а сили міжмолекулярної взаємодії, що мають 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 притягнення називається когезією. Макромолекули можуть бути побудовані з однакових за хімічною будовою мономерів (полімери) або різнорідних елементів (сополімери).

Велике значення має стереорегулярність полімеру, коли всі ланки та заступники розташовані в просторі в певному порядку. Це надає матеріалу високих фізико-механічних характеристик у порівнянні з нерегулярними полімерами.

Полімери, що зустрічаються у природі, це – натуральний каучук, целюлоза, слюда, азбест, природний графіт. Синтетичні полімери складають більш чисельну групу.

За складом всі полімери поділяються на органічні, елементорганічні, неорганічні.

Органічні полімери складають найбільш велику групу сполук. Якщо основний молекулярний ланцюг полімерів утворений тільки вуглецевими атомами, то вони називаються *карболанцюговими* полімерами.

У *гетероланцюгових* полімерах в основному ланцюзі, крім вуглецю, присутні атоми інших елементів, які істотно змінюють властивості полімеру. Так, атоми кисню сприяють підвищенню гнучкості ланцюга, атоми фосфору і хлору підвищують вогнетривкість, атоми фтору (навіть у вигляді радикалів) надають полімеру високої хімічної стійкості. Органічними полімерами є смоли і каучук.

Елементоорганічні полімери містять у складі основного ланцюга неорганічні атоми (Si, Ti, Al), що з'єднуються з органічними радикалами (CH_3, C_6H_5, CH_2). Ці радикали надають матеріалу міцність і еластичність, а неорганічні атоми забезпечують підвищену теплостійкість. У природі таких сполук не зустрічається. Типовим представником елементоорганічних полімерів є силіційорганічні сполуки.

До *неорганічних полімерів* відносяться силікатне скло, кераміка, слюда, азбест. У складі цих сполук вуглецевого скелета немає. Основу неорганічних матеріалів складають оксиди кремнію, алюмінію, магнію, кальцію та ін.

У силікатах існують два типи зв'язків: атоми в ланцюгу з'єднані ковалентними зв'язками (Si–O), а ланцюги між собою – іонними зв'язками. Неорганічні полімери відрізняються більшою щільністю та підвищеною тривалою теплотривкістю. Однак скло і кераміка тендітні, погано переносять динамічні навантаження. До неорганічних полімерів відноситься також графіт, що представляє собою карболанцюговий полімер.

В хімічній технології використовують окремі види полімерів і поєднання різних груп полімерів, такі матеріали називають композиційними (наприклад, склопластики).

Своєрідність властивостей полімерів зумовлена структурою їх макромолекул. За формою макромолекул полімери поділяються на лінійні

(ланцюгоподібні), розгалужені, пласкі стрічкові (сходові), просторові та сітчасті.

Лінійні макромолекули полімеру являють собою довгі зигзагоподібні або закручені в спіраль ланцюжки (рис. 17, а). Лінійні макромолекули з високою міцністю уздовж ланцюга і слабкими міжмолекулярними зв'язками забезпечують еластичність матеріалу, здатність його розм'якшуватися при нагріванні, а при охолодженні знову тверднути (поліетилен, поліаміди тощо).

Розгалужені макромолекули (рис. 17, б), будучи так само лінійними, відрізняються наявністю бічних відгалужень, що перешкоджає їх щільній упаковці, як, наприклад, в поліізобутилені.

Макромолекула сходового полімеру (рис. 17, в) складається з двох ланцюжків, що з'єднані хімічними зв'язками. Сходові полімери мають більш жорсткий основний ланцюг і володіють підвищеною теплостійкістю, більшою жорсткістю, вони нерозчинні у стандартних органічних розчинниках (силіційорганічні полімери).

Просторові або сітчасті полімери утворюються при з'єднанні («зшиванні») макромолекул між собою в поперечному напрямку міцними хімічними зв'язками безпосередньо або через хімічні елементи (радикали). У результаті утворюється сітчаста структура з різною частотою сітки (рис. 17, г). *Рідкосітчасті* (сітчасті) полімери втрачають здатність розчинятися і плавитися, вони володіють пружністю (наприклад, м'які гуми). *Густосітчасті* (просторові) полімери відрізняються твердістю, підвищеною теплостійкістю та нерозчинністю. Просторові полімери лежать в основі конструкційних неметалевих матеріалів. К сітчастим полімерам відносяться також пластинчасті (паркетні) полімери (рис. 17, д).

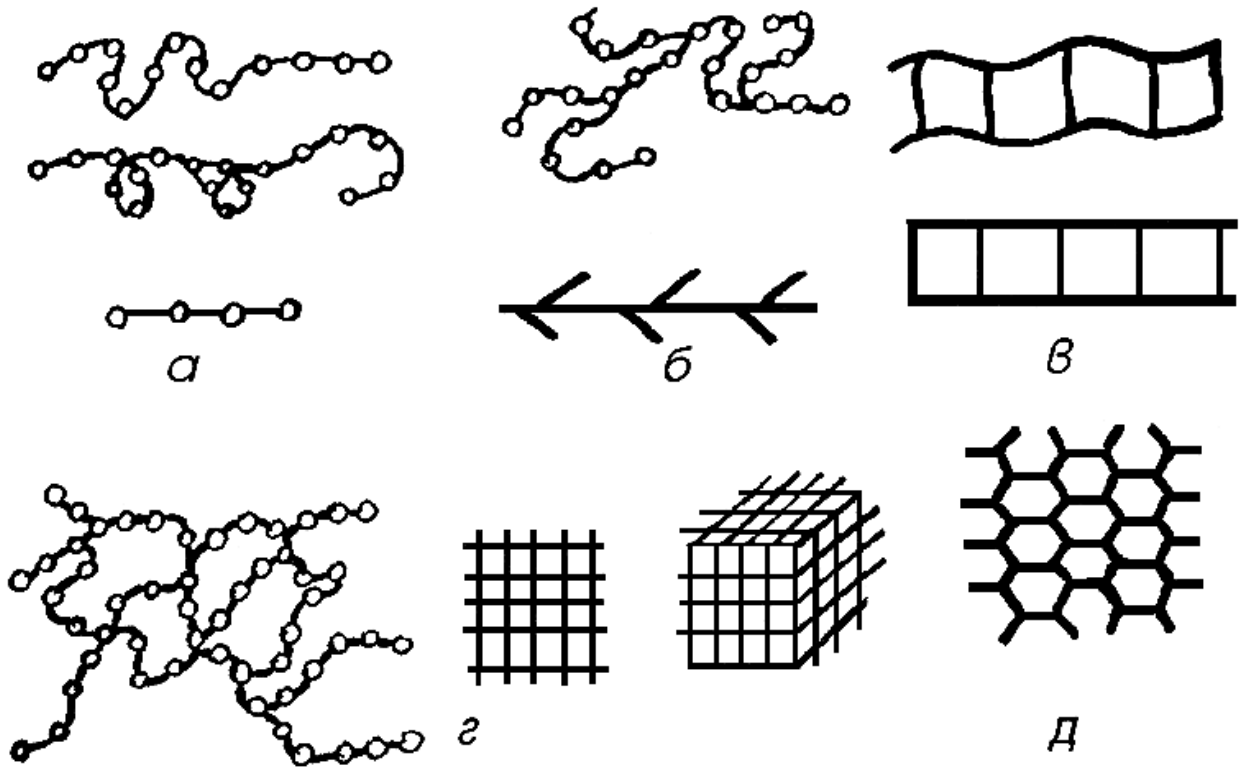


Рис. 17. Форми макромолекул полімерів:

а – лінійна; б – розгалужена; в – сходова;
г – просторова, сітчаста; д – паркетна.

За фазовим станом полімери поділяють на аморфні та кристалічні. Макромолекули в полімерах розташовані не хаотично, а мають впорядковане взаємне розташування. Структури, що виникають у результаті різного укладання молекул, називають надмолекулярними. Упорядкованість в структуроутворенні визначається гнучкістю лінійних та розгалужених макромолекул, здатністю їх міняти форму, переміщатися по частинах; великий вплив мають жорсткість ланцюга і сили міжмолекулярного притягнення [2,5].

Аморфні полімери однофазні і побудовані з ланцюгових молекул, що зібрані в пачки. Пачка складається з багатьох рядів макромолекул, що розташовані послідовно один за одним. Пачки здатні переміщатися відносно сусідніх елементів, так як вони є структурними елементами.

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

Кристалічні полімери утворюються в тому випадку, якщо їх макромолекули достатньо гнучкі і мають регулярну структуру. Тоді при відповідних умовах можливий фазовий перехід всередині пачки і утворення просторових ґраток кристалів.

Гнучкі пачки складаються в стрічки шляхом багаторазового повороту пачок на 180°. Потім стрічки, з'єднуючись один з одним своїми пласкими сторонами, утворюють пластини (рис. 18, а). Ці пластини нашаровуються, в результаті чого виходять правильні кристали. У тому випадку, коли утворення правильних об'ємних кристалів з дрібних структурних елементів ускладнене, виникають сфероліти (рис. 18, б). Сфероліти складаються з поперемінних кристалічних та аморфних променів (ділянок). У процесі орієнтації гнучколанцюгових полімерів виходять фібрилярні структури, що складаються з мікрофібрил (рис. 18, в). Між кристалітами знаходяться аморфні ділянки.

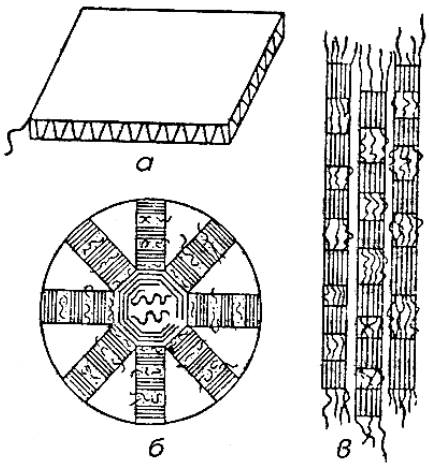


Рис. 18. Схеми надмолекулярних структур полімерів:

а – пластинчастий одиничний кристал; б – сфероліт;
в – фібрила, що складається з трьох мікрофібрил.

Кристалічні структури є дискретними, організованими, термодинамічно стабільними. Кристалізація відбувається в певному інтервалі температур. За звичайних умов повної кристалізації не відбувається, і структура виходить двофазною. Кристалічність надає полімеру велику жорсткість і твердість, а також теплостійкість. При тривалому зберіганні, експлуатації та переробці надмолекулярні структури можуть зазнавати змін.

За полярністю полімери поділяють на *полярні* і *неполярні*. Полярність визначається наявністю в їх складі диполів – роз'єднаних центрів розподілу позитивних і негативних зарядів. Першою умовою полярності є присутність у полімері полярних зв'язків (угруповань типу –Cl, –F, –OH), другим – несиметричність їх структури. За полярністю найпоширеніші зв'язки утворюють такий ряд: C–H < C–N < C–O < C–F < C–Cl. У неполярних полімерах дипольні моменти зв'язків атомів взаємно компенсуються.

Неполярні полімери (на основі вуглеводів) є високоякісними високочастотними діелектриками, вони мають високу морозотривкість. Полярність надає полімерам жорсткість, теплотривкість, але морозотривкість у полярних матеріалів низька.

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

Термопластичні полімери при нагріванні розм'якшуються, навіть плавляться, а при охолодженні тверднуть, причому цей процес зворотній. Структура макромолекул таких полімерів лінійна або розгалужена.

Термореактивні полімери на першій стадії утворення мають лінійну структуру і при нагріванні розм'якшуються, потім внаслідок протікання хімічних реакцій тверднуть (утворюється просторова структура) і надалі залишаються твердими. Затверділий стан полімеру називається *термостабільним* [3].

4.3.2 Властивості полімерних матеріалів

Особливості будови полімерів значно впливають на їх фізико-механічні та хімічні властивості. Внаслідок високої молекулярної маси вони не здатні переходити в газоподібний стан і утворювати рідини з низькою в'язкістю при нагріванні, а термостабільні полімери навіть не розм'якшуються. З підвищенням молекулярної маси розчинність полімерів зменшується.

Механічні властивості полімерів (пружність, міцність тощо) теж залежать від їхньої структури, фізичного стану, температури і т.д. Полімери можуть знаходитися в трьох фізичних станах: склоподібному, високоеластичному і в’язкотекучому.

У *склоподібному стані* полімери тверді і аморфні. Атоми, що входять до складу молекулярного ланцюга полімеру, здійснюють коливальний рух близько положення рівноваги; руху ланок і переміщення макромолекул не відбувається.

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

В'язкотекучий стан нагадує рідкий стан, але відрізняється від нього дуже великою в'язкістю (рухлива вся молекула). Зі зміною температури лінійний або розгалужений полімер може переходити з одного фізичного стану в інший.

Полімери з просторовою структурою знаходяться тільки в склоподібному стані. Рідкосітчата структура дозволяє отримувати полімери і в склоподібному і високоеластичному станах. Різні фізичні стани полімеру виявляються при змінюванні його деформацій з температурою. Графічна залежність деформації, що розвивається за певний час при заданій напрузі, від температури називається термомеханічною кривою (рис. 20). На кривих є три ділянки, що відповідають трьом фізичним станам. Середні температури перехідних областей називаються температурами переходу. Для лінійного полімеру, що не кристалізується, (крива 1) область I – область пружних деформацій (ε=2-5 %), пов'язана зі зміною відстані між частинками речовини. При температурі нижче $t_{хр}$ полімер стає крихким. Руйнування відбувається в результаті розриву хімічних зв'язків у макромолекулі. В області II невеликі напруги викликають переміщення окремих сегментів макромолекул і їх орієнтацію в напрямку діючої сили. Після зняття навантаження молекули в результаті дії міжмолекулярних сил приймають первинну рівноважну

форму. Високоеластичний стан характеризується значними зворотними деформаціями (сотні відсотків). Близько точки $t_т$, крім пружної і високоеластичної деформації, виникає і пластична.

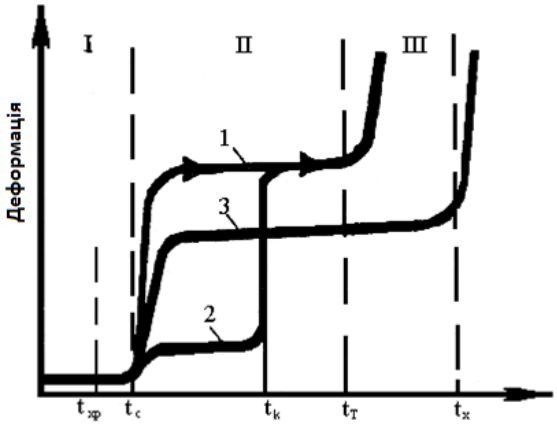


Рис. 20. Термомеханічні криві некристалічного лінійного (1), кристалічного (2) і рідкосітчатого (3) полімерів:

t_c, t_k, $t_т$, t_x – температури склування, кристалізації, початку в'язкої течії і початку хімічного розкладання відповідно,
I-III – ділянки склоподібного, високоеластичного і в'язкотекучого станів

Кристалічні полімери нижче температури плавлення/кристалізації $t_к$ є твердими, але мають різну твердість (рис. 20, крива 2) внаслідок наявності аморфної частини, яка може перебувати в різних станах. При $t_к$ кристалічна частина плавиться, і термомеханічна крива стрибком досягає ділянки кривої 1, що відповідає високоеластичній деформації некристалічного полімеру.

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

Температурні переходи (t_c і $t_т$) є одними з основних характеристик полімерів.

Залежність напруги від деформації для лінійних і сітчастих полімерів різна. При дії великих напруг в склоподібних полімерах розвиваються значні деформації, які за своєю природою близькі до високоеластичних. Ці деформації носять назву вимушено еластичними, а саме явище – вимушеною еластичністю. Вимушено еластичні деформації з'являються в інтервалі температур $t_{хр}$ і t_c, і при нагріванні вище t_c вони зворотні (рис. 21, а). Максимум на кривій відповідає умові $d\sigma/d\varepsilon=0$ і називається межею вимушеної еластичності. У полімерів із щільною сітчастою структурою під дією навантаження виникає пружна і високоеластична деформація, пластична деформація звичайно відсутня (фенолоформальдегідна смола в стадії резит). У порівнянні з лінійними полімерами пружні деформації сітчастих полімерів складають більшу частину, а високоеластичних деформацій набагато менше. Природа їх високоеластичної деформації, як і в лінійних полімерах, полягає в зворотній зміни деформації полімерної молекули, але максимальна деформація при розтягуванні зазвичай не перевищує 5-15 %.

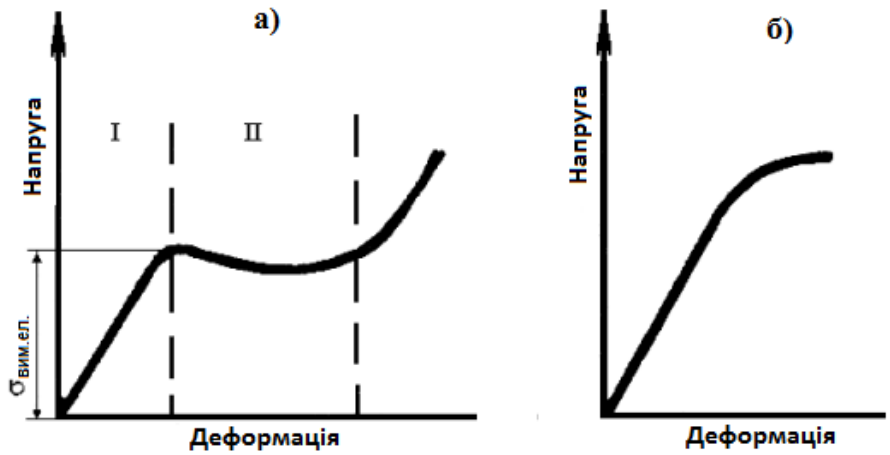


Рис. 21. Діаграма розтягування: а – склоподібного полімеру ($\sigma_{вим.ел.}$ – межа вимушеної еластичності); I – область пружних деформацій; II – область високоеластичних деформацій; б – полімеру з щільною сітчастою структурою

Для кристалічних полімерів залежність напруги від деформації виражається лінією з чіткими переходами (рис. 22). На першій стадії (ділянка I) подовження пропорційно діючій силі. Потім раптово у зразку виникає так звана «шийка», яка подовжується за рахунок більш товстої частини зразка (ділянка II). Після того, як весь зразок перетворився на «шийку», процес переходить у третю стадію (ділянка III), яка закінчується розривом. За структурою та властивостями матеріал «шийки» відрізняється від структури і властивостей вихідного зразка: елементи кристалічної структури орієнтовані в одному напрямку, оскільки відбувається рекристалізація [2,9].

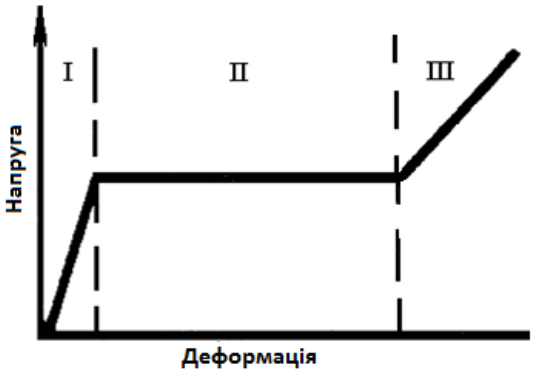


Рис. 22. Залежність напруги від деформації для кристалічного лінійного полімеру

4.3.3 Орієнтаційні зміцнення та релаксація напруги у полімерах

Полімери, як у кристалічному, так і в склоподібному станах можуть бути орієнтовані. Процес орієнтування здійснюється при повільному розтягуванні полімерів, що знаходяться в високоеластичному або в'язкотекучому станах. Макромолекули і елементи надмолекулярних структур орієнтуються в силовому полі і набувають більш впорядкованої

структури порівняно з неорієнтованими. Після того, як досягнута бажана ступінь орієнтації, температура знижується, і отримана структура фіксується.

У процесі орієнтації зростає міжмолекулярна взаємодія, що призводить до підвищення температури склування, зниження температури кристалізації та зростання міцності. Властивості матеріалу набувають анізотропності. Розрізняють одновісну орієнтацію, що застосовується для отримання волокон, плівок, труб та багатовісну, що проводиться одночасно в кількох напрямках (наприклад, в процесі отримання плівок).

Міцність при розриві в напрямку орієнтації збільшується в 2-5 разів, в перпендикулярному напрямку міцність зменшується і становить 30-50 % міцності вихідного матеріалу. Модуль пружності в напрямку одноосьової орієнтації збільшується приблизно в 2 рази. Для високополімерів характерне поєднання високої міцності з достатньою пружністю.

Деякі властивості орієнтованих аморфних та кристалічних полімерів однакові, проте вони розрізняються фазовим станом, тому з часом структура кристалічних полімерів поліпшується.

Механічні властивості полімерів залежать від часу дії і швидкості прикладання навантажень. Це зумовлено особливостями будови макромолекул. Під дією прикладених напружень відбувається як розпрямлення і розкручування кіл (змінюється їх конформація), так і переміщення макромолекул, пачок і інших надмолекулярних структур. Все це вимагає певного часу, і встановлення рівноваги (релаксація) досягається не відразу (від 10 с до кількох діб і місяців). Практичне значення мають випадки релаксації напруги при незмінному відносному подовженні, а також повзучість при постійному навантаженні в статичних умовах. Коли зразок миттєво доведений до якогось значення деформації, що

підтримується постійним, відбувається перебудова структури, внаслідок якої спостерігається поступове падіння напруги в матеріалі – її релаксація.

4.3.4 Старіння полімерів

Під старінням полімерних матеріалів розуміється самочинна, незворотна зміна їх найважливіших технічних і технологічних характеристик при експлуатації та зберіганні внаслідок протікання складних хімічних і фізичних процесів. Причинами старіння є світло, тепло, присутність окисників або агресивного середовища, а також немеханічні фактори. Старіння прискорюється при багаторазових деформаціях, менш істотно на старіння впливає волога. Розрізняють старіння теплове, світлове, озонове 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 ^{o}C нижче температури плавлення (розкладання) полімеру. Позитивність випробування визначається часом, що необхідний для зниження основних показників на 50 % від вихідних.

Сутність старіння полягає в складній ланцюговій реакції, що протікає з утворенням вільних радикалів (рідше іонів), і супроводжується деструкцією і переструктуруванням полімеру. Зазвичай старіння є результатом окислення полімеру киснем повітря. Якщо переважає деструкція, то полімер розм'якшується, і виділяються леткі речовини (наприклад, натуральний каучук). При структуруванні підвищуються твердість, крихкість, спостерігається втрата еластичності, як, наприклад, у бутадієнового каучуку і полістиролу). 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. Молекули, що здатні випаровуватися, утворюються в усьому об’ємі зразка.

Стабільними до термодеструкції є полімери, що володіють високою теплотою полімеризації (поліетилен, поліфеноли), та полімери з полярними заступниками (фторполімери). Процеси старіння прискорюються під дією механічних напруг. Стійкими до впливу озону є силіційорганічні сполуки.

У вологій атмосфері стійкі поліетилен, політетрафторетилен, поліамідні волокна, нестійкі натуральний і синтетичний каучук, віскоза, бавовняні волокна.

Для уповільнення процесів старіння в полімерні матеріали додаються стабілізатори (різні органічні речовини) та антиоксиданти (аміни, феноли тощо).

Загальна тривалість експлуатації поліетилену, що стабілізований сажею, становить більше 5 років. Труби з полівінілхлориду можуть працювати 10-25 років [2].

4.4 Пластичні маси

Пластмасами (пластиками) називають штучні матеріали, що одержуються на основі органічних полімерних зв'язуючих речовин. Ці матеріали здатні при нагріванні розм'якшуватися, ставати пластичними, і тоді під тиском їм можна надати задану форму, яка потім зберігається. Залежно від природи зв'язуючої речовини перехід формованої маси у твердий стан відбувається або при подальшому її нагріванні, або при подальшому охолодженні.

4.4.1 Склад, класифікація та властивості пластмас

Обов'язковим компонентом пластмаси є зв'язуюча речовина. В якості зв'язуючих для більшості пластмас використовують синтетичні смоли, рідше застосовують ефіри целюлози. Багато пластмас, головним чином термопластичних, складаються з однієї зв'язуючої речовини, наприклад, поліетилен, органічне скло та ін.

Іншим важливим компонентом пластмас є наповнювачі (порошкоподібні, волокнисті та інші речовини як органічного, так і неорганічного походження). Після просочування наповнювача зв'язуючою речовиною отримують напівфабрикат, який спресовується у монолітну масу. Наповнювачі підвищують механічні властивості, знижують усадку при пресуванні і додають матеріалу ті чи інші специфічні властивості. Для підвищення еластичності і полегшення обробки додають пластифікатори (ефіри кислот, гліколі, поліефіри, які містять хлор). Для пластифікації каучуків застосовують продукти переробки кам'яного вугілля та нафти (парафін, церезин, нафтові олії), рослинні олії, жирні кислоти.

Вихідна композиція може містити затверджувачі (аміни) або каталізатори (пероксидні сполуки) процесу твердіння термореактивних зв'язуючих, а також інгібітори, що запобігають самочинному твердінню напівфабрикатів.

Для захисту полімерних матеріалів від старіння застосовують стабілізатори. Принцип дії стабілізаторів заснований на гальмуванні процесів руйнування полімерних макромолекул під впливом зовнішніх факторів. Розрізняють стабілізатори наступних типів:

- антиоксиданти (сповільнюють термічне і термоокислювальне руйнування);
- антиозонанти (сповільнюють озонове старіння);

- світлостабілізатори (перешкоджають фотоокислювальному руйнуванню під впливом сонячних променів);
- антиради (що перешкоджають руйнування полімерного матеріалу під впливом радіаційного випромінювання);
- противтомлювачі (сповільнюють процеси втоми матеріалів).

Стабілізатори вводять у невеликих кількостях (0,01-2 % за масою) при синтезі або переробці полімерів.

Необхідний колір виробам з полімерів надають барвники. Вони повинні добре змішуватися з полімерним матеріалом, мати високу дисперсність, володіти достатньою термо-, світло- і атмосферною стійкістю, а також стійкістю до впливу технологічних середовищ. Розрізняють органічні і неорганічні барвники (пігменти). В якості барвників широко застосовуються оксиди металів (TiO_2, Fe_2O_3), солі металів (синій кобальт, ультрамарин), сажу.

Зшивальні агенти вводять в полімери для досягнення необхідного ступеня зшивки макромолекул, що забезпечує певний комплекс експлуатаційних характеристик полімерних матеріалів.

До зшивальних агентів відносяться тверджувачи смол і вулканізуючі агенти гум. Для зшивання каучуків застосовують сірку, селен, фенольні смоли. Тверджувачами епоксидних, поліефірних, фенольних смол служать багатофункціональні сполуки (гліколі тощо) і речовини, що викликають процеси полімеризації (пероксиди та ін.).

Порооутворюючі речовини (порофори) служать для надання полімерному матеріалу звуко- і теплоізоляційних властивостей, зниження об'ємної маси, підвищення точності деталі. При переробці полімерів порофори розкладаються з утворенням газоподібних продуктів.

До спеціальних інгредієнтів відносять:

- технологічні мастильні матеріали, що полегшують витяг полімерних виробів з прес-форми;
- речовини, що зменшують горючість полімерів (антипірени);
- речовини, що знижують статичну електризацію полімерів (антистатики);
- речовини, що усувають біологічну пошкоджуваність полімерів (антимікробні добавки);
- речовини для надання спеціальних властивостей (наприклад. водонепроникності) текстильним виробам.

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 поділяють на термопластичні (термопласти), що одержані з термопластичних полімерів, і термореактивні (реактопласти), які одержують з термореактивних смол. Термопласти є зручними при переробці у виріб, 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 та синтетичних волокон (органопласти).

Термореактивні полімери після затвердіння і переходу зв'язуючого в термостабільне стан тендітні, часто дають велику усадку (10-15 %) при переробці, тому в їх склад вводять підсилюючі наповнювачі.

По виду наповнювачів пластмаси поділяють на порошкові (*карболіти*), з наповнювачами у вигляді деревного борошна, графіту, тальку тощо; волокнисті, з наповнювачами у вигляді сміття, бавовни і льону (*волокніти*); скляного волокна (*скловолокніти*); азбесту (*азбоволокніти*); шаруваті, що містять листові наповнювачі (аркуші паперу

у гетинаксі, бавовняна, скляна та азбестова тканина відповідно в текстоліті, склотекстоліті та азботекстоліті, деревний шпон у деревно-шаруватих пластиках); газонаповнені (наповнювач – повітря або нейтральні гази); піно- і поропласти.

По застосуванню пластмаси підрозділяють на силові (конструкційні, фрикційні та антифрикційні) і несилові (оптично прозорі, хімічно стійкі, електроізоляційні, теплоізоляційні, декоративні, ущільнювальні, допоміжні). Однак такий розподіл є достатньо умовним, так як одна і та ж пластмаса може володіти різними властивостями.

Особливостями пластмас є мала густина (1-2 кг/м^3); низька теплопровідність (0,1-0,3 Вт/мК), значне теплове розширення, яке в 10-30 разів більше, ніж у сталі; високі електроізоляційні властивості; висока хімічна стійкість; фрикційні та антифрикційні властивості. Міцність силових пластиків порівнювана з міцністю сталі. Пластмаси мають високі технологічні характеристики.

Недоліками пластмас є невисока теплостійкість, низький модуль пружності і ударна в'язкість (в порівнянні з металами і сплавами), а для деяких пластмас – схильність до старіння [2,8,9].

4.4.2 Термопластичні пластмаси

В основі термопластичних пластмас лежать полімери лінійної або розгалуженої структури, іноді до складу полімерів вводять пластифікатори. При температурі більше 60-70 ^{o}C в термопластах починається різке зниження фізико-механічних властивостей. Більш 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 в термопластах з'являється вимушено-еластична деформація та міцність знижується. Зі збільшенням швидкості деформування не встигає розвиватися високоеластична деформація, і з'являється жорсткість, іноді навіть крихке руйнування. Більш міцними і жорсткими є кристалічні полімери. Межа міцності термопластів становить 10-100 МПа. Модуль пружності $(1,8\text{-}3,5)\cdot 10^3$ МПа. Вони добре чинять опір втомі, їх довговічність вище, ніж у металів. Межа витривалості становить 0,2-0,3 межі міцності. При частотах навантаження понад 20 Гц відбувається розігрів матеріалу і зменшення міцності.

Термопласти поділяють на неполярні і полярні.

До *неполярних термопластичних пластмас* відносять поліетилен, поліпропілен, полістирол, фторопласт-4 і ін.

Поліетилен $(CH_2\text{-}CH_2\text{-})_n$ – типовий представник підгрупи поліолефінів. Залежно від умов полімеризації (тиск, вид каталізатора, температура) одержують продукт різної молекулярної маси.

Розрізняють поліетилен:

- високого тиску і низької щільності (ПЕВТ і ПЕНЩ);
- низького тиску і високої щільності (ПЕНТ і ПЕВЩ);
- середнього тиску (ПЕСД);
- високомолекулярний низького тиску (ВМПЕНТ).

Поліетилен володіє рядом цінних властивостей: волого- і газонепроникний, не набухає у воді, еластичний в широкому інтервалі температур, стійкий до дії кислот і лугів, володіє дуже хорошими діелектричними властивостями.

Поєднання високої хімічної стійкості, задовільних механічних властивостей з технологічністю переробки (переробляється усіма відомими способами: литтям під тиском, механічною обробкою, вакуумформуванням, зварюванням та ін) і низькою вартістю визначає

широке застосування поліетилену в машинобудуванні, радіотехніці, хімічній промисловості.

Поліетилен низького тиску має більшу механічну міцність і твердість і використовується для виготовлення труб, шлангів, листів, плівки, деталей радіоапаратури, різних ємкостей. Литтям під тиском виготовляють вентилі, крани, зубчасті колеса, які працюють з малим навантаженням. Поліетилен високого тиску застосовують як пакувальний матеріал у вигляді плівки або у вигляді тари, що не б'ється (пляшки, каністри, ящики).

Проте через недостатню механічну міцність для виготовлення деталей хімічних апаратів його застосовують обмежено. Головний недолік поліетилену – його невисока теплостійкість, вироби з нього рекомендується використовувати при температурах не вище 80 °С.

Поліпропілен – синтетичний полімер, який починає розм’якшуватися при температурі 140 °С і плавитися при 175 °. У порівнянні з поліетиленом відрізняється більш високою ударною в'язкістю, міцністю, зносостійкістю, низькою паро- і газопроникністю, має високі діелектричні властивості, стійкий до дії киплячої води і лугів, але має низьку термо- і світлостійкість. Застосовується для виготовлення деталей, що працюють у контакті з агресивними рідинами.

Полівінілхлорид (ПВХ) являє собою високомолекулярний продукт полімеризації вінілхлориду (CH_2=CHCl).

В основу класифікації ПВХ покладено спосіб його полімеризації: літери «СВ», «Е», «М» у позначенні марок відповідають суспензійному, емульсіонному і масовому (полімеризацією в масі) способам отримання. Наступні за буквою дві цифри вказують на середню молекулярну масу ПВХ, яка визначається константою Фікентчера (К). Завдання, що стоять після цифр літери вказують область застосування і властивості ПВХ: Т – термостабілізований, М – для виготовлення м'яких матеріалів, Ж – для

переробки в жорсткі матеріали та вироби, П – пастоутворюючий. Наприклад, ПВХ-М64 – полівінілхлорид, що отриманий полімеризацією в масі, з К=64-66.

Пластифікований полівінілхлорид називають *пластикатом*, непластифікований (жорсткий) листовий матеріал – *вініпластом*.

Пластмаси на основі полівінілхлориду мають високі діелектричні і механічні властивості, еластичність, хімічну стійкість, володіють підвищеною стійкістю до знакозмінних навантажень і вібрацій.

Полівінілхлорид знайшов широке застосування у хімічних виробництвах, зокрема, при виготовленні плівок, листів, труб, штучної шкіри, лінолеуму, клеїв.

Вініпласт. Перевагами вініпласту є високі механічні властивості, хімічна стійкість, технологічність переробки у вироби, оброблюваність різанням.

Робоча температура вініпласту від 0 до +40 ^{o}C, при різких коливаннях температури він коробиться, а при нагріванні вище 40 °С знезміцнюється і втрачає жорсткість. Вініпласт при знижених температурах стає крихким. Він не горить, але при температурі 120-140 °С починає розм'якшуватися, що використовується при зварюванні виробів з вініпласту. Температура розкладання 160-200 °С. Схильний до старіння під впливом атмосферних впливів і хімічних реагентів.

Вініпласт випускають переважно у вигляді листів і профільного прокату (труб, прутків, куточка і т.п.). Вироби з вініпласту виготовляють видавлюванням, штампуванням при температурі 130 °С; механічною обробкою; зварюванням; склейкою перхлорвініловим клеєм.

З вініпласту виготовляють ємності в хімічному машинобудуванні, корпуси та сепаратори для акумуляторних батарей, вентилі, клапани, фітинги для трубопроводів, деталі насосів і вентиляторів та інші вироби.

У всі композиції на основі полівінілхлориду вводять стабілізуючі речовини для захисту від тепла і світла. Наприклад, сажа, яка поглинає світло, служить світло стабілізатором [3,8].

Фторопласти. Ці полімери складаються переважно з вуглецю і фтору: тетрафторетилену ($CF_2=CF_2$) вінілфторід ($CH_2=CHF$) і ін. Перевагами фторопластів є висока стійкість до впливу агресивних середовищ, в тому числі сильних кислот, лугів, за винятком фтористоводневої кислоти. Фторопласти термостійкі – температура їх інтенсивного термоокислювального розкладання становить 400 °С. Фторопласти деяких марок мають унікальні антифрикційні властивості, зносостійкість при терті і без підведення мастильного матеріалу.

Політетрафторетилен (ПТФЕ) – найбільш широко вживаний представник фторопластів: фторопласт-4, тефлон, флюон. ПТФЕ є найстійкішим із всіх машинобудівних матеріалів до впливу агресивних середовищ, кліматичних факторів, мікроорганізмів.

Найбільше застосування в промисловості одержали непрозорі для світла фторопласт-4 і фторопласт-3. Фторопласт-4 хімічно абсолютно стійкий. На нього чинять дію тільки розплави лужних металів і фтор при високих температурах. Коефіцієнт тертя фторопласту-4 в сім разів нижче коефіцієнта тертя добре полірованої сталі, що сприяє його використанню в машинобудуванні для тертьових деталей без застосування змащення, але при незначних навантаженнях, оскільки фторопласт-4 має холодотекучість, що збільшується з підвищенням температури. Для усунення цього істотного недоліку до складу композицій вводять різні модифікатори і наповнювачі. Фторопласт-4 працює в інтервалі температур від –50 до +260 °С.

Фторопласт-4 застосовують для виготовлення конденсаторних та електроізоляційних плівок, антифрикційних матеріалів, самозмащувальних

вкладишів підшипників, ущільнювальних деталей – прокладок, набивок, що працюють в агресивних середовищах; труб, гнучких шлангів, кранів, тари харчових продуктів; нею використовують у відновній хірургії. Фторопласти також знайшли застосування для захисту металу від дії агресивних середовищ. Покриття виготовляється з суспензій або емульсій з наступним спіканням.

Фторопласт-4 не переробляється у вироби звичайними для термопластів методами, тому що не переходить у в'язкотекучий стан. Вироби з нього отримують спіканням при температурі 350-370 °С порошку, що спресований за формою деталі.

Розроблено різні модифікації фторопласту, наприклад, фторопласт-4Д, фторопласт-4М (-4Мб,-4Мб-2,-4МД), фторопласт-4НА, які більш технологічні в переробці, допускають можливість виготовлення виробів литтям під тиском.

Для виготовлення плівок, лаків, волокон, тканин, захисних покриттів застосовується фторопласт-3 (фторлон-3, дайфлон, флюоретен). Фторопласт-3 при нагріванні до температури 210 °С розм'якшується і плавиться, що і дає можливість переробляти його методом лиття під тиском [4,9].

Полімери складних вінілових ефірів використовуються в якості основи адгезійних матеріалів. Представниками цієї підгрупи є полівінілацетат (ПВА) і полівінілбутираль (ПВБ).

Поліаміди – полімерні матеріали, що містять в основному ланцюзі макромолекулу азоту, і є одним з найпоширеніших конструкційних полімерних матеріалів.

Залежно від складу компонентів, умов полімеризації можливе одержання поліамідів з різними механічними і теплофізичними

властивостями. Вітчизняна промисловість випускає поліаміди різних марок: П6 (капрон), П66 (анід), капролон та інші.

Капрон набув найбільшого поширення як відносно дешевий і найменш дефіцитний матеріал з багатьох марок поліамідів. Головною його перевагою як конструкційного матеріалу є поєднання високої міцності, зносо-, тепло- і хімічної стійкості з технологічністю переробки у виріб.

Зносостійкість капрону в кілька разів вище, ніж у сталі, чавуну і деяких кольорових металів. Найкращі антифрикційні властивості має капрон з додаванням 3-5 % графіту.

Для виготовлення деталей з капрону і інших поліамідів найбільш широко використовують метод лиття під тиском. Капрон добре обробляється різанням, склеюється і зварюється. З нього виконують деталі антифрикційного призначення, підшипники, зубчасті колеса, кронштейни, рукоятки, кришки, корпуси, трубопровідну арматуру, прокладки, шайби. Використовують поліаміди також для виготовлення ниток, корду, тканин.

Полістирол являє собою продукт полімеризації стиролу. Випускають наступні види полістиролу і матеріалів на його основі:

- загального призначення;
- ударостійкий;
- спінюючий,
- акрілонітрілбутадієнстирольні пластики (АБС);
- співполімери стиролу.

Полістирол загального призначення – це безбарвний прозорий матеріал, що володіє абсолютною водостійкістю, високими електроізоляційними властивостями, світлостійкістю і твердістю. Полістирол стійкий до лужних і кислих середовищ. Головне застосування полістиролу цього виду – невідповідальні конструкційні деталі, вироби

побутового призначення. Відповідальні деталі з цього виду полістиролу не виготовляють зважаючи на його крихкості.

У техніці широко застосовують сополімери стиролу. Сополімеризація покращує властивості чистого полімеру (механічну міцність, теплостійкість). При сополімеризації стиролу з нітрильним каучуком отримують матеріал ПКНД, що володіє великою гнучкістю, і більш міцний матеріал СНП.

Поліметилметакрилат (органічне скло) має прозорість, твердість, стійкість до атмосферних впливів, водостійкість і стійкість до багатьох мінеральних та органічних розчинників, високі електроізоляційні та антикорозійні властивості. Він випускається у вигляді прозорих листів і блоків.

Органічне скло вигідно відрізняється від мінерального низькою щільністю, пружністю, відсутністю крихкості, більш високої прозорістю, легкою формованістю в деталі складної форми, простотою механічної обробки, а також зварюваністю і склеюваністю. Однак органічне скло, на відміну від мінерального має більш низьку поверхневу твердість. Тому поверхня органічного скла легко пошкоджується, і його оптичні властивості різко падають. Крім того, органічне скло легко займається.

Великі вироби з органічного скла методом формування за допомогою вакууму виготовляють з розігрітих листів, дрібні – штампуванням, витяжкою, видуванням гарячим повітрям.

Органічне скло розчиняється в діхлоретані. Розчин органічного скла в діхлоретані використовують як клей для з'єднання скла.

Органічне скло застосовується для виготовлення санітарно-технічного обладнання, світильників, ліхтарів, деталей приладів управління.

Полікарбонати – це термопластичні матеріали, що володіють цінними властивостями: високою поверхневою твердістю, ударною міцністю і теплостійкістю. Вони водо- і морозостійкі (до -100 °С), стійки до окислювальних середовищ при підвищених температурах, мають гарні електроізоляційні властивості.

Полікарбонати володіють високою прозорістю і можуть бути використані замість силікатного скла. Застосовуються для виготовлення зубчастих коліс, втулок, клапанів, кулачків і т.п., а також електроізоляційних деталей. Полікарбонати переробляються у вироби всіма способами, що застосовуються для термопластів.

Поліміди – це термопластичні пластмаси, які стійкі при нагріванні до 250 °С, мають високі електричні характеристики і механічні властивості. Здатні витримувати ударні навантаження, морозостійкі. Вироби з поліімідів успішно експлуатуються при температурі від -200 до 350 °С (короткочасно до + 400 ^{o}С).

Поліміди хімічно стійки. Вони не розчиняються в більшості органічних розчинників, на них не діють розбавлені кислоти, мінеральні масла і вода. Руйнування поліімідів викликають концентровані кислоти і луги, а також перегрітий водяний пар.

Поліміди застосовують для одержання конструкційних матеріалів, клеїв, плівок, лаків. З поліімідів виготовляють електроізоляційні плівки світложовтого або коричневого забарвлення. Поліімідні плівки випускають товщиною від 5 до 100 мкм і більше. Використовують як чисті поліміди, так і наповнені скловолокном та іншими термостійкими наповнювачами. Вироби з поліімідів виготовляють литтям під тиском і пресуванням.

Пентапласт – це полімер, що відрізняється хімічної стійкістю і атмосферостійкістю. За водостійкості пентапласт порівняний з фторопластами, поліетиленом до полістиролом.

Кремнійорганічні полімери (силікони). Найважливішими властивостями застосовуваних у хімічному виробництві силіконів є висока термічна стійкість, стійкість до впливу окислювальних і агресивних середовищ, високі діелектричні властивості.

На основі силіконів розроблені клеї, лаки, емалі, мастила. Для підвищення адгезійних властивостей лаків та емалей до складу силіконів вводять епоксидні, поліефірні та фенольні смоли. Силікони широко застосовуються в електротехнічній промисловості, машино- і авіабудуванні. Каучуки, що модифікований силіконом, використовують для отримання морозостійких і теплостійких гум.

Поліетилентерефталат (ПЕТФ) – лавсан, представляє собою складний поліефір. ПЕТФ не розчиняється в більшості, органічних розчинників, має високу температуру плавлення (255-260 °С), стійкий до дії слабких лугів мастил, олій, спиртів, ефірів. В основному лавсан застосовується у вигляді плівок і волокон, які отримують з розплаву.

Поліформальдегід (ПФ) і сополімери формальдегіду СФД і СТД. Матеріали цієї групи характеризуються поєднанням високих показників ударної в'язкості, модуля пружності при розтягуванні і вигинанні. За механічним характеристикам вони перевершують більшість термопластів, відрізняються високою зносостійкістю, низьким коефіцієнтом тертя, малою повзучістю.

Поліформальдегід застосовується при виготовленні деталей машин, в тому числі, деталей вузлів тертя.

Фенолоформальдегідні смоли – продукт взаємодії фенолу з формальдегідом, який володіє високою атмосферо- і термостійкістю, гарними електроізоляційними властивостями. Вони розчиняються в розчинах лугів, фенолу і багатьох органічних розчинниках.

Застосовуються для виготовлення просочувальних композицій, клеїв, лаків і як основу композиційних матеріалів.

Фенопласти виготовляють на основі фенолформальдегідних смол. Вони широко поширені завдяки простим і дешевим способом отримання та переробки сировини у вироби. Фенопласти відрізняються високими фізико-механічними властивостями, а також стійкістю до кислот, лугів і органічних розчинників. З фенолформальдегідних смол після введенням наповнювачів отримують прес-порошки, волокнисті і шаруваті пластики.

Серед термореактивних полімерних матеріалів найбільш перспективні ароматичні поліаміди. Промислове значення має ароматичний поліамід – фенілон. Фенілони завдяки високим механічним властивостям, зносо-, термо- і тепло- і хімічній стійкості застосовують для виготовлення деталей вузлів тертя, в тому числі експлуатованих при підвищених температурах (до 220 °С), тисках робочого середовища (до 35 МПа), навантаженнях (до 20 МПа).

Текстоліт – це шаруватий полімерний матеріал, в якому наповнювачем слугує бавовняна тканина, а зв'язуючою речовиною – фенолформальдегідні смол.

Текстоліт володіє відносно високою механічною міцністю, малою щільністю, високими антифрикційними властивостями, високою стійкістю до вібраційних навантажень, зносостійкістю і хорошими діелектричними властивостями.

Текстоліт знайшов широке застосування як замінник кольорових металів для вкладишів підшипників ковзання, для виготовлення зубчастих шестерень в автомобілях і технічних виробах для авіа-та машинобудування. Текстолітові шестірні на відміну від металевих працюють безшумно. З електротехнічного текстоліту виготовляють деталі

підвищеної міцності електроустановок для роботи на повітрі і у трансформаторному маслі.

Гетинакс виготовляють гарячим пресуванням аркушів паперу, що просочені фенолформальдегідною смолою. Має високі діелектричні властивості, але нижчою, ніж текстоліту, механічною міцністю. Гетинакс випускають під марками А, Б, В, Г. Марки А і Б відрізняються підвищеними діелектричними властивостями, марки В і Г підвищеною механічною міцністю.

Гетинакс застосовується для виготовлення ізоляційних деталей декоративних матеріалів для оздоблювальних робіт, а також для виготовлення фасонних виробів технічного і побутового призначення.

Азботекстоліт виробляють гарячим пресуванням на основі азбестової тканини, що просочена фенолформальдегідною смолою. Для підвищення механічної міцності і теплопровідності азбестова тканина може бути армована мідним дротом.

Азботекстоліт стійкий до різких коливань температури і вологості, відрізняється високими фрикційними, електроізоляційними і теплоізоляційними властивостями. Однак азботекстоліт не слід піддавати дії температури вище 370 °С, щоб уникнути руйнування азбесту через втрату гігроскопічної води, а також контакту з водою і олією, які (як і нагрів) знижують коефіцієнт тертя.

З азботекстоліта виготовляють фрикційні накладки для гальмівних колодок та дисків зчеплення. Замаслені азботекстолітові накладки слід промивати бензином. Накладки дисків зчеплення і гальмівних колодок можуть бути виготовлені з добавкою каоліну [2,6,9].

Карболен представляє собою пластмасу, в якій наповнювачем слугують деревне борошно або глина. Робоча температура експлуатації

деталей з карболіту не повинна перевищувати 80 °С, і їх слід оберігати від вологи.

З карболіту виготовляють кришки і ротори переривників-розподільників, ізолятори котушок запалювання та інші електротехнічні деталі хіміко-технологічного устаткування.

Поліарилати – синтетичні полімери, що володіють високою міцністю, термостійкістю (температура розкладу близько 700 °С), вогнестійкістю. Стійкі до впливу ультрафіолетового та іонізуючого випромінювань, розчинів мінеральних і органічних кислот, деяких окисників, бензину.

В хімічній технології поліарилати застосовуються для виготовлення конструкційних деталей, що працюють при високих температурах.

Епоксидні смоли – синтетичні полімери, що мають високу адгезію до металів, скла, кераміки та інших матеріалів. Затверділі епоксидні смоли стійкі до дії лугів, окисників та більшості неорганічних кислот, але руйнуються в органічних кислотах, вуглеводах.

Застосовуються епоксидні смоли в якості зв’язуючих у композиційних матеріалах, клеях, лаках.

Склопластики виготовляють із синтетичних смол (зв’язуючих) і скляного волокна (армуючий та підсилюючий наповнювач). У якості зв’язуючого найчастіше використовують епоксидні, фенолформальдегідні, поліефірні та силіційорганічні смоли. Наповнювач – скляне волокно товщиною в тисячні частки міліметра, пронизує кожен міліметр пластмаси.

Склопластики мають особливо високу механічну міцність, теплостійкість, гарні електроізоляційні властивості та стійкість проти дії води, масел, палив, розбавлених кислот і багатьох органічних розчинників.

Із склопластиків виготовляють кузова та інші великогабаритні і високонавантажені деталі.

Газонаповнені пластмаси складаються з найдрібніших порожнин або пор, що відокремлені один від одного тонкою плівкою полімеру. Матеріали, що складаються з замкнутих, не сполучених порожнин, називаються пінопластами, а матеріали, в яких переважають сполучені між собою пори, – поропластами. Коли від матеріалу потрібні високі тепло-і електроізоляційні властивості, застосовують *пінопласти*. Для звукоізоляції використовують *поропласти*.

Піно- і поропласти отримують насиченням розплавленої смоли спінювачем, при цьому відбувається спінювання полімеру. Найбільше застосування з пінопластів отримали пінополіуретани. Наприклад, пінополіуретан ПУ-101, що володіє високою еластичністю, використовується для виготовлення автомобільних сидінь і спинок.

Серед *неорганічних полімерів* найбільше практичне застосування отримали карбон, силіцій, германій, бор і селен. Полімерна форма карбону – графіт використовується не тільки як самостійний машинобудівний матеріал, але і як складова композиційних матеріалів. Графіт та матеріали на його основі застосовують в автомобілебудуванні для виготовлення деталей вузлів тертя (вижимні підшипники зчеплення), рухомих контактів приладів, електрообладнання автомобілів (центральний контакт кришки переривника-розподільника, щітки генератора і стартера) тощо. Силіцій використовується при виготовленні напівпровідникових приладів. Кристалічний бор представляє собою речовину, за твердістю поступається лише алмазу. Його застосовують для підвищення термостійкості і твердості деталей. Наприклад, для покриття компресійних поршневих кілець [5,8].

4.5 Силікати

4.5.1 Склад і будова силікатного скла

Під склом розуміють тверді речовини аморфно-кристалічної будови, які отримують шляхом переохолодження розплаву, що складається з різних оксидів, і володіють механічними властивостями твердих тіл при поступовому підвищенні в'язкості (незалежно від складу). Перехід з рідкого стану в склоподібний є оборотним. Хімічний склад скла різний у залежності від вимог, що пред'являються до властивостей скловиробів, від умов експлуатації, а також від способу вироблення.

Склад скла може бути виражений загальною формулою трисиліката R_2O-RO-6SiO_2. З одновалентних окислів найчастише застосовують Na_2O і K_2O, з двовалентних – CaO, MgO, ZnO, PbO, BaO, а також такі, як Al_2O_3. В даний час при виробництві скловиробів використовують близько 80 елементів періодичної системи Д.І. Менделєєва.

Скло являє собою складні системи, які складаються не менше ніж з п'яти окислів, серед яких SiO_2 (72-75 %), CaO (8,5-9,5 %) і Na_2O (13-15 %), а також оксиди фосфору, бору, алюмінію та ін. Назва стекол залежить від вмісту в них тих чи інших оксидів: натрієво-вапняні, калієво-вапняні, фосфатні, боратні, калієво-свинцеві (кришталеві).

Для отримання виробів з необхідними властивостями з урахуванням їх призначення змінюють хімічний склад скла. Так, при заміні оксиду натрію оксидом калію скло набуває підвищеного блиску і чистого відтінку; з такого скла виготовляють сортовий посуд методом видування. При введенні в калієво-вапняне скло оксидів плюмбуму, що має підвищений коефіцієнт заломлення, одержують вироби, які характеризуються блиском, своєрідною грою і підвищеною щільністю. Ці вироби називають

кришталевими. Кришталеве скло широко застосовують для виготовлення посуду, а також оптичних виробів.

Скло як аморфно-кристалічна речовина характеризується однорідністю, відсутністю видимих кристалів, а також певних точок плавлення і переходу в рідкий стан, а при охолодженні поступово твердне і в результаті збільшення в'язкості перетворюється на тверде тіло з притаманними йому механічними властивостями. При розм'якшенні не спостерігається поглинання теплоти плавлення, яка у кристалічних тіл легко виявляється по температурній площадці. Процес твердіння не супроводжується утворенням в системі нової фази, тоді як при затвердінні і охолодженні металів у системі, як правило, спостерігається дві фази – рідка і тверда.

Скло не має строго орієнтованого розташування частинок, його структура за всіма правилами однорідна, про що свідчить відсутність подвійного променезаломлення. При нагріванні скла виділяється зона між температурою, вище якої в ньому починають проявлятися властивості, характерні для рідкого стану. Величина температурного інтервалу цієї зони, в якій скло знаходиться у пластичному стані, залежить від хімічного складу скла і коливається від десятків до сотень градусів. Різне скло має різну будову і відрізняється типом хімічних зв'язків, ступенем мікрогетерогенності, характером полімерної структури та іншими особливостями.

За *кристалітною гіпотезою* будову скла представляється у вигляді каркаса, що складається з безладно розташованих атомів або іонів, які утворюють так звані кристаліти, які складають основну масу скла (рис. 23).

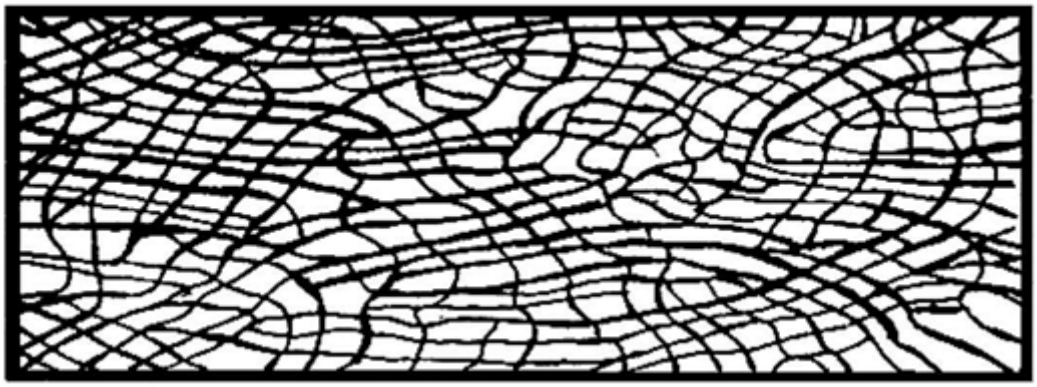


Рис. 23. Кристалітна структура скла

Отже, за наявністю просторових груп, що пов'язані між собою, скло аналогічно кристалічним тілам. Різниця полягає лише в тому, що періодичність розташування структурних груп у склі зберігається у меншій мірі, ніж в кристалах. Кристали представляють собою вкрай малі і сильно деформовані структурні утворення. У центральній частині структура кристалітів нагадує структуру правильної кристалічної решітки, а в міру переходу від центру до периферії відбувається поступовий перехід у аморфний стан. Однак яскраво виражених кордонів між кристалічними гратками і аморфної частиною немає, спостерігається лише поступовий перехід [2,6].

На основі кристалітної гіпотези можуть бути пояснені зміна показника світлозаломлення, коефіцієнта термічного розширення та теплового ефекту в області температур розм'якшення скла. Зміни, які спостерігаються зумовлені структурними перетвореннями кристалітів. У аморфних тілах властивості змінюються лише зі зміною хімічного складу.

Згідно *структурно-координаційної гіпотези* структура скла подібна до кристалічних сполук, але розташування координаційних багатогранників у ній менш впорядковано. Властивості скла залежать від ступеня зв'язаності основного каркасу, який створюється скло

утворювачами, і координаційним станом катіонів-модифікаторів.

За *агрегативною гіпотезою* випливає, що в склоподібних тілах завжди є угруповання іонів у вигляді обривків ланцюгів або шарів, які складаються з малого числа силіційоксигенових тетраедрів. З безладного поєднання цих агрегатів і утворюється каркас скла.

Структура скла являє собою безперервну просторову сітку, у вузлах якої розташовані іони, атоми чи атомні групи. На відміну від кристалічної ця сітка є неправильною. Сітка скла в даному випадку утворюється за рахунок повторення відповідної елементарної комірки, при цьому немає тієї впорядкованості, яка спостерігається в кристалічній решітці (рис. 24).

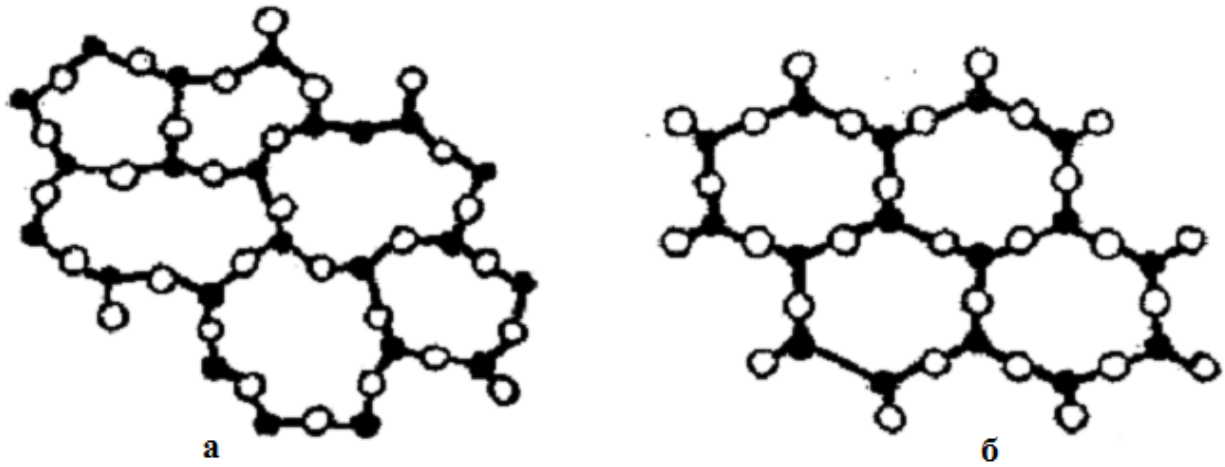


Рис. 24. Структура кремнезему: а – склообразна, б – кристалічна

Будова скла представляється у вигляді безперервних розгалужених каркасів, які складаються з ланцюжків, утворених силіційоксигеновими аніонами, що пронизаним електричним полем катіонів металів. Каркас силікатного стекла на відміну від органічних має характер полівалентного іонного радикала, а катіони мономірні. Такий каркас утворюється у вигляді багатогранників.

Найкращою гіпотезою будови скла є *аморфно-кристалітна*, згідно з якою скло має структуру, що складається, як правило, з упорядкованих кристалітів і неупорядкованої аморфної речовини [2,7].

4.5.2 Фізичні властивості скла

Скло характеризується ізотропністю властивостей. Показники фізичних властивостей скла можуть бути визначені розрахунковим шляхом за правилом адитивності, згідно з яким числове значення властивості скла може бути отримано складанням числових значень окремих оксидів, що входять до його складу. Незважаючи на те, що результати визначення складу за правилом адитивності мають наближене значення, воно дає можливість отримати вироби з необхідними показниками властивостей.

Чим простіше хімічний склад скла, тим ближчі його розрахункові показники до фактичних властивостей. Властивість будь-якого скла дорівнює сумі добутку процентного вмісту кожного з оксидів на коефіцієнт властивості цього оксиду, який розглядається.

Змінюючи хімічний склад скла, можна управляти властивостями готових виробів.

В'язкість скла в рідкому стані, або коефіцієнт внутрішнього тертя, характеризує здатність частинок переміщатися усередині даної речовини в залежності від температури.

В'язкість скла залежить від природи та кількості оксидів, що входять до його складу. Підвищують в'язкість скла оксиди алюмінію, цинку, кремнезем. Оксиди кальцію і бору знижують в'язкість при високих температурах і підвищують при низьких, при цьому скорочується час вироблення виробів. Окисли натрію, калію, магнію, мангану, плюмбуму,

барію розріджують скло, в результаті час виготовлення виробів збільшується. При заміні оксиду кальцію окисом магнію в'язкість скла при високій температурі збільшується.

В'язкість скла при варінні (за температури 1450-1500 °С) становить $10\text{-}10^2$ Па·с, при формуванні (1180 °С) – від 10^3 до 10^9 Па·с. Завдяки високій в'язкості скла з нього можна виготовляти вироби різних розмірів і форми.

Поверхнева напруга істотно впливає на звільнення скломаси від різних газових і повітряних включень у процесі її варіння. Найкраще освітлення скломаси досягається при зниженні поверхневого натягу. У натрієво-силікатного скла зі збільшенням вмісту SiO_2 поверхневий натяг знижується, у свинцево-силікатних зростає. Двовалентні оксиди металів не чинять помітного впливу на нього. Присутність у складі K_2O, PbO, B_2O_3, Cr_2O_3 сприяє зниженню поверхневого натягу натрієво-вапняного скла.

Поверхневий натяг розплавленого скла в 3-4 рази вище, ніж води, і дорівнює 0,22-0,36 Н/м.

Щільність скла як маса одиниці об'єму залежить від щільності компонентів, які входять до його складу і коливається від 2,2 до 6,0 г/см^3. За щільністю можна приблизно визначити природу скла. Наприклад, щільність чисто кварцового скла дорівнює 2,2, натрієво-вапняного 2,5, кришталевого 3,5-6,0 г/см^3.

Найбільшу щільність має скло, що містить оксиди важких металів PbO, BaO, ZnO. Щільність скла залежить також від температури: при підвищенні температури вона знижується. Крім того, на щільність впливає стан кварцу: якщо кварц знаходиться в кристалічному стані, то щільність скла дорівнює 2,65 г/см^3, якщо в склоподібному – 2,2 г/см^3. Але щільність відпаленого скла приблизно на 0,5 % більше, ніж загартованого.

Величина модуля пружності скла різного хімічного складу

коливається в межах 470-860 МПа, кварцового скла – 650-720 МПа. Підвищують модуль пружності CaO, B_2O_3 (до 12 %), а також MgO, ZnO, BaO, PbO; лужні оксиди знижують його. За допомогою модуля пружності можна характеризувати термічні і міцнісні властивості виробів. Чим більше модуль пружності скла, тим вище його міцність, менше деформація, яку здатен витримати зразок за рахунок великих напружень, які виникають у ньому і термічна стійкість. Скло неоднаково веде себе при різних видах навантажень. Воно добре чинить опір стисненню і гірше розтягуванню і вигину.

Руйнівне напруження при стисканні для скла дорівнює 50-200 МПа, що в 15-20 разів більше міцності при розтягуванні. На підвищення міцності при стисненні позитивно впливають оксиди алюмінію, магнію, кремнезем. Лужні оксиди мають негативний вплив.

Руйнівне напруження при розтягуванні коливається від 3,5 до 9 МПа і залежить від хімічного складу скла, стану поверхні і діаметра зразка.

Наявність на поверхні найдрібніших тріщин і подряпин різко знижує міцність при розтягуванні. Міцність скляних ниток сильно підвищується зі зменшенням їх діаметра, особливо менше 8 мкм. Так, при зменшенні діаметра нитки від 0,1 до 0,03 мкм руйнівне напруження зростає від 5 до 10 МПа.

Міцність при розтягуванні підвищується при наявності в склі CaO, BaO, PbO і $A1_2O_3$. При вмісті оксидів бору до 15 % міцність підвищується, більше 15 % – різко знижується.

Міцність скла може бути підвищена шляхом термічної обробки (загартування), полірування, травлення, іонним обміном та іншими способами. Міцність загартованого скла в 3-4 рази вище, ніж відпаленого, так як при загартуванні у поверхневому шарі створюється велике, але рівномірно розподілене напруження, яке і послаблюють розклинювальною

дією тріщини і подряпини.

В результаті попередньої обробки поверхні скла фтоводневою кислотою або сумішшю розчинів солей усуваються дефекти поверхні, і зміцнюється поверхневий шар за рахунок зміни хімічного складу, при цьому міцність скла при розтягуванні підвищується в 4-5 разів. Збільшення міцності скла при повітряному загартуванні пояснюється підвищенням напружень стиску в поверхневих шарах, а також деякими структурними особливостями, що підтверджується визначенням спектрів поглинання.

Міцність скла підвищується і при вогневій поліровці поверхні, в результаті якої заплавляються мікротріщини.

При кислотному травленні міцність стрижнів з натрієво-вапняного скла зростає з 100 до 2100 МПа. Однак швидке охолодження їх в олії знижує міцність до 700 МПа, що пояснюється утворенням на поверхні скла нових мікротріщин. Після повторного травлення міцність стрижнів відновлюється; при цьому має значення глибина поверхневих тріщин. При глибині травлення 10-15 мкм (при знятті шару скла на цю товщину) міцність підвищується. Перспективним методом зміцнення скла є гарт в кремнійорганічних рідинах з подальшим травленням у 20 %-вому розчині плавикової кислоти. При цьому на поверхні скла утворюється кремстійкая полімерна плівка, і усуваються мікротріщини, в результаті чого міцність скла підвищується в кілька разів.

Самим твердим є кварцове, високоглиноземисте і боросилікатне скло,а самими м'яким – кришталеве і багате на лужні оксиди. Чим вище твердість скла, тим менше подряпин і пошкоджень утворюється на поверхні виробів, довше зберігається блиск і вище механічна міцність.

Твердість скла визначають різними методами: вдавленням і дряпання, шліфуванням та ін. За мінералогічною шкалою твердість скла між 5-7 (апетитом і кварцом). Вона може бути підвищена шляхом

термічної обробки.

Теплоємність скла залежить від хімічного складу і природи молекулярних зв'язків. Між хімічним складом і теплоємністю існує лінійна залежність. Теплоємність підвищується зі збільшенням вмісту в склі ZnO, LiO і знижується при введенні PbO, BaO. З підвищенням температури вона збільшується, особливо в інтервалі внутрішньоструктурних перетворень.

Теплоємність скла знаходиться в межах від 0,3 до 1,05 кДж/(кг°С).

Теплопровідність скла вельми невелика і становить 0,7-1,34 Вт/(м°С), що в 400 разів менше теплопровідності міді. Вона залежить від хімічного складу скла. При заміні кремнезему іншими оксидами теплопровідність зменшується. З підвищенням температури вона зростає, а при нагріванні до температури розм'якшення скла подвоюється.

Теплопровідність скла позитивно впливає на його термічну стійкість, яка зі збільшенням теплопровідності підвищується. Коефіцієнт термічного розширення залежить від хімічного складу скла і температури. Лужні оксиди різко підвищують його, а MgO помітно знижує, величина термічного розширення скла коливається від $5{,}8 \cdot 10^{-7}$ (кварцового скла) до $(70\text{-}90) \cdot 10^{-7}$ (скло звичайного складу).

Термічне розширення негативно впливає на термічну стійкість скла: чим вона вища, тим гірше скло переносить коливання температури. Зі збільшенням модуля пружності, ступеню неоднорідності скла за складом і товщини виробів термічна стійкість знижується. Високу термічну стійкість мають вироби з малим вмістом лужних оксидів і великою кількістю оксидів бору, титану та ін. Термічна стійкість скловиробів залежить також від стану їх поверхні: за наявності подряпин, тріщин та інших дефектів вона знижується. Для усунення дефектів, а, отже, для підвищення термостійкості вироби піддають термічній обробці з подальшим травленням фторводневою кислотою. Вироби з гострими гранями і

виступами мають меншу термостійкість.

Скло значно краще чинить опір швидкому нагріву, ніж різкому охолодженню. Це пояснюється тим, що при швидкому охолодженні в поверхневих шарах виникають великі розтягальні напруги, а у внутрішніх, ще більш нагрітих, напруження стискання. Чим більше перепад температур при охолодженні, тим вище ці напруги. Виникаючи в зовнішніх шарах напруги розтягнення не можуть протистояти більш високій напрузі стиснення внутрішніх шарів, і скло швидко руйнується. При швидкому нагріванні в поверхневих шарах скла виникають напруження стиску, у внутрішніх – напруги розтягнення. У даному випадку напруження стискання легко протистоять меншим напруженням внутрішніх шарів, тому вироби не руйнуються. Таким чином, термостійкість скла при швидкому нагріванні вище, ніж при швидкому охолодженні [2,7].

Показник заломлення скла залежить від середовища, довжини хвилі падаючого світла і температури. З підвищенням температури він зростає. У межах температури розм'якшення він змінюється в залежності від структурних перетворень у склі. Показник заломлення багато в чому залежить від хімічного складу, за його величиною можна судити про природу скла. Для натрієво-кальцієво-силікатних стекол він коливається в межах від 1,48 до 1,52, а для кришталевого – від 1,65 до 1,9. Показник заломлення підвищується при введенні до складу скла оксидів плюмбуму, бору, титану і вольфраму і знижується зі збільшенням вмісту кремнезему і оксиду алюмінію.

Гра світла, характерна для виробів з кришталевого скла, пояснюється високим показником заломлення. Для кращого виявлення цієї особливості кришталеві вироби виготовляють більш товстостінними і прикрашають глибокими алмазними гранями. Поглинання світла склом є істотним його

недоліком. Віконне скло поглинає до 20 % світлового потоку, що проходить крізь нього, і, перш за все, його ультрафіолетову частину, найбільш важливу для життєдіяльності організму. Найбільше світлопропускання, в тому числі і для ультрафіолетових променів, має кварцове скло, плавлений борний ангідрид та увіолеве скло.

Підвищений вміст оксидів заліза надає склу зеленувато-жовтуватого відтінку, що різко знижує світлопропускання. Віконне скло, що пропускає менше 84 % падаючого світлового потоку, не можна використовувати для скління житлових приміщень. Для одержання стекол, не прозорих для ультрафіолетової частини спектра, на поверхню скла наносять плівку оксиду феруму або вводять до його складу до 3,5 % Fe_2O_3.Таке скло застосовують у районах з жарким кліматом; вони затримують до 50 % і більше сонячної радіації.

Сонцезахисне скло одержують у такий спосіб. На поверхню скла, що знаходиться в стані, близькому до розм'якшення, наносять оксидно-металеві покриття з плівкоутворюючих розчинів. Такі плівки найчастіше бувають на основі хлоридів станому і сурми, кобальту та ін.

Відбивання світла склом залежить від його природи та характеру поверхні. Великий світловий потік відбивається від рівної блискучої поверхні і менший – від матової; ці властивості скла використовують для нанесення на вироби малюнка матовою стрічкою.

Для зниження коефіцієнта відбиття та підвищення світлосили поверхню виробу покривають тонкою плівкою з меншим показником заломлення. Цей метод називається *просвітленням*, він дозволяє скоротити коефіцієнт відбиття скла з 4-6 % до 0,7-0,3 %. Якщо коефіцієнт заломлення цієї плівки більше, ніж скла, то коефіцієнт відбиття поверхні збільшується.

Скло – поганий провідник електрики, воно відноситься до ізоляторів. При підвищеній температурі та високій напрузі електропровідність скла

зростає. Скло володіє іонною провідністю. Найбільшою здатністю до пересування під впливом електричного струму володіють іони натрію і калію, тому що їх зв'язки не так міцні, як у двовалентних іонах. Найбільш сильно впливають на електропровідність лужні оксиди; борний ангідрид і кремнезем знижує її.

Кращим діелектриком є чистий кварц. Діелектрична проникність скла залежить від його складу. Вона тим вище, чим більше в склі лужних оксидів. Із збільшенням вмісту в склі BaO і PbO вона особливо зростає.

Діелектрична проникність скла вище, ніж кристалічного тіла. Електрична міцність плавленого кварцу зростає при підвищеному вмісті кремнезему і лужноземельних оксидів і знижується зі збільшенням лужних оксидів. Оксиди, що підвищують питомий опір скла проходженню електричного струму, аналогічно впливають і на його електричну міцність [2].

4.5.3 Хімічні властивості

Скло стійке до нетривалого впливу при нормальній температурі різних хімічних середовищ (вологи, солей, газів та ін.) При тривалому впливі реагентів і підвищеній температурі скло піддається поступовому руйнуванню – корозії, яка супроводжується появою на поверхні білого нальоту чи ірізіруючої плівки. Під дією фтористоводневої кислоти скло легко руйнується, що використовують для нанесення на вироби різних прикрас.

Скло характеризується виборчою хімічною стійкістю до різних реагентів. Вона залежить від хімічного складу скла і, перш за все від вмісту в ньому кремнезему і лужних оксидів. Зі збільшенням кількості кремнезему хімічна стійкість скла підвищується, лужні оксиди сприяють її

зниженню. Хімічна стійкість скла, до якого входять два лужних оксиди, вище, ніж скла, яке містить еквівалентну кількість одного з цих окислів. Більш стійкими є силікати двовалентних металів (кальцієві і магнієві), малостійкі – силікати барію та плюмбуму. Хімічна стійкість скла зростає також зі збільшенням у ньому алюмінатів і боросилікатів (до 12 %).

Хімічна стійкість скла, як зазначалося вище, тим більше, чим менше вміст лужних оксидів. Проте при значному зменшенні кількості цих окислів різко підвищується в'язкість і у зв'язку цим температура варіння та освітлення скломаси. Стійкість скла до розчинів кислот тим вище, чим більше зміст SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, до розчинів лугів – SiO_2, CaO, BeO_2. Зі збільшенням у склі BaO, MgO, TiO_2 лугостійкість знижується. Скло гірше пручається впливу NaOH, ніж KOH.

Висока хімічна стійкість скла пояснюється гідролізом силікатів його поверхні при взаємодії з вологою. При цьому утворюються, рідкий луг і гель, кремнієва кислота залишаються на поверхні скла у вигляді рівномірної плівки товщиною до 7 мкм. Шар гелю кремнієвої кислоти у міру збільшення його товщини уповільнює процес руйнування поверхні скла. Швидкість руйнування силікатного скла залежить від швидкості гідролізу силікатів і швидкості дифузії води та продуктів руйнування через захисну плівку. На поверхні скла, що не містять кремнезем (боратних і фосфатних), під впливом хімічних реагентів захисна плівка не утворюється.

В результаті впливу на скло їдкою лугу з вуглекислотою утворюються карбонати, які поступово накопичуються, утворюючи дрібні краплі або суцільний наліт. Швидкість руйнування поверхні скла знижується в міру утворення на ній захисної плівки кремнезему, і хімічна стійкість скла залежить від товщини, щільності і хімічного складу плівки. Під впливом фторводневої кислоти захисна плівка гелю кремнієвої

кислоти поступово переходить у розчинний чотирьох фтористий кремній.

Скло з високою хімічною стійкістю, як правило, має високі механічні і електроізоляційні властивості. Хімічна стійкість скла підвищується в кілька десятків разів в результаті теплової обробки (400-450 °С) його поверхні, при якій відбувається ущільнення кремнеземної плівки. Крім того, хімічна стійкість виробів зі скла може бути підвищена в кілька тисяч разів за рахунок отримання на їх поверхні захисних покриттів, що володіють гідрофобністю (оксидів алюмінію або цинку, кислотно-парафінових та ін.) Позитивно впливає на хімічну стійкість скла підпал в середовищі газів і парів води. При цьому відбувається нейтралізація лужних оксидів і, перш за все натрію і калію, якими збагачується поверхню скла при нагріванні. Якщо при випалюванні лужні оксиди не будуть нейтралізовані, то хімічна стійкість зменшиться [2,4,8].

4.6 Склокристалічні матеріали

4.6.1 Ситал

Ситал отримують на основі неорганічного скла шляхом його повної або часткової керованої кристалізації. Термін «ситал» утворений від слів: скло і кристали. За кордоном їх називають склокерамікою, пірокерамами. За структурою і технологією одержання 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.

Ситал отримують шляхом плавлення скляної шихти спеціального складу з добавкою нуклеаторів (каталізаторів), охолодження розплаву до пластичного стану та формування з нього виробів методами скляної

технології та подальшої ситалізаціі (кристалізації).

Ситалові вироби отримують також порошковими методами спікання. До складу скла, що застосовується для отримання ситалу, входять оксиди Li_2O, $A1_2O_3$, SiO_2, MgO, CaO тощо і каталізатори кристалізації (нуклеатори). До числа останніх відносяться солі світлочутливих металів Au, Ag, Cu, які є колоїдними фарбниками і знаходяться в склі у вигляді найдрібніших колоїднодисперсних частинок, а також фтористі і фосфатні сполуки, TO_2, та інші, що представляють собою глушники, розподіляються в склі у вигляді погано розчинних частинок.

Нуклеатори мають кристалічну решітку, подібну до кристалічних фаз, що виділяються зі скла, і здатні в певних умовах утворювати центри кристалізації, призводячи до рівномірного закристалізовування всієї маси скла.

Ситали підрозділяють на фотоситали, термоситали і шлакоситали. Фотоситали отримують із скла літієвої системи з нуклеаторамі – колоїдними фарбниками. Фотохімічний процес протікає при опромінюванні скла ультрафіолетовим або рентгенівськими променями, при цьому зовнішній вигляд скла не змінюється. Процес кристалізації відбувається при повторному нагріванні виробу.

Термоситали виготовляють із скла систем: MgO-$A1_2O_3$-SiO_2, CaO-$A1_2O_3$-SiO_2 і інших з добавкою TiO_2, FeS, і т.п. нуклеаторів. Кристалічна структура ситалу створюється тільки в результаті повторної термообробки попередньо відформованих виробів. Структура цього ситалу, складається із зерен однієї або декількох кристалічних фаз, скріплених між собою склоподібним прошарком. Вміст кристалічної фази коливається від 30 до 95 %. Розмір кристалів зазвичай не перевищує 1-2 мкм. За зовнішнім виглядом термоситали можуть бути непрозорими і прозорими (кількість склофази до 40 %).

Шлакоситали отримують на основі доменних шлаків і каталізаторів (сульфати, порошки заліза тощо) при введенні сполуки фтор для посилення ситалізації.

На відміну від звичайного скла, властивості якого визначаються в основному його хімічним складом, для ситалу вирішальне значення мають структура і фазовий склад. Причина цінних властивостей ситалу полягає в його виключній дрібнозернистості, майже ідеальній полікристалічній структурі. Властивості ситалу ізотропні. У них зовсім відсутня будь-яка поруватість. Усадка матеріалу при його переробці незначна. Велика абразивна стійкість робить їх малочутливими до поверхневих дефектів.

Щільність ситалу лежить в межах 2400-2950 кг/м^3, міцність при вигині $\sigma_{виг}$=70-350 МПа (і навіть 560 МПа), $\sigma_в$=112-161 МПа, ($\sigma_{сж}$=700-2000 МПа), модуль пружності 84-141 ГПа.

Міцність ситалу залежить від температури: до температури 700-780 °С міцність матеріалу зменшується незначно, при більш високих температурах швидко падає. Жароміцності ситалу під навантаженням становить 800-1200 °С. Максимальна температура розм'якшення становить 1250-1350 °С. Ударна в'язкість ситалу вище, ніж ударна в'язкість скла (4,5-10,5 кДж/м^2), проте вони відносяться до крихких матеріалів. Твердість їх наближається до твердості загартованої сталі (мікротвердість 7000-10500 МПа). Вони дуже зносостійкі ($f_{тр}$=0,07-0,19). Коефіцієнт лінійного розширення лежить в межах (7-300)$\cdot 10^{-7}$ 1/°С. По теплопровідності ситал в результаті підвищеної щільності перевершує скло λ=2-7 Вт/м·К. Термостійкість висока (Δt=500-900 °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 [2,5,6].

Застосування ситалу визначається їх властивостями. З ситалу

виготовляють підшипники, деталі для двигунів внутрішнього згоряння, труби для хімічної промисловості, оболонки вакуумних електронних приладів, деталі радіоелектроніки. Ситал використовують як жаростійке покриття для захисту металів від дії високих температур. Їх застосовують у виробництві текстильних машин, абразивів для шліфування, філь'єр для витягування синтетичних волокон. З ситалу можуть бути виготовлені лопатки повітряних компресорів, сопла реактивних двигунів, вони використовуються для виготовлення точних калібрів.

4.6.2 Технічне скло і скловолокнисті матеріали

Для скління транспортних засобів використовують переважно триплекси, термопари і загартоване скло. Загартування полягає в нагріві скла і наступному швидкому і рівномірному охолодженні в потоці повітря або в маслі. При цьому опір статичного навантаженням збільшується в 3-6 разів, ударна в'язкість в 5-7 разів. При загартуванні підвищується також термостійкість скла.

Термохімічне зміцнення засноване на глибокій зміні структури скла і властивостей його поверхні. Скло піддається загартуванню у підігрітих силіційорганічних рідинах, в результаті чого на поверхні матеріалу утворюються полімерні плівки; цим створюється додаткове зміцнення.

Підвищення міцності та термостійкості можна отримати травленням загартованого скла фтористодневою кислотою, в результаті чого видаляються поверхневі дефекти, які знижують його якість. Силікатні триплекси представляють собою два аркуші загартованого скла (товщиною 2-3 мм), що склеєні прозорою полімерною плівкою. При руйнуванні триплексу утворюються негострі осколки, що утримуються на полімерній плівці. Триплекси бувають пласкими і гнутими.

Термопан – тришарове скло, що складається з двох шарів скла і повітряного проміжку між ними. Цей повітряний прошарок забезпечує теплоізоляцію. Оптичне скло, яке застосовується в оптичних приладах та інструментах, підрозділяють на крони, що відрізняються малим коефіцієнтом заломленням, і флінти – з високим вмістом оксиду плюмбуму і великими коефіцієнтами заломлення. Важкий флінт не пропускає рентгенівське і γ-випромінювання.

Світлорозсіювальне скло містить у своєму складі фтор. Скління кабін і приміщень, де знаходяться пульти управління мартенівських і дугових печей, прокатних станків і підйомних кранів в ливарних цехах, виконується склом, що містять оксиди феруму і ванадію, які поглинають близько 70 % інфрачервоного випромінювання в інтервалі довжин хвиль 0,7-3 мкм.

Кварцове скло внаслідок високої термічної і хімічної стійкості застосовують для виготовлення тиглів, чаш, труб, наконечників, лабораторного посуду. Близьке за властивостями до кварцового скла, але більш технологічне кварцоїдне (кремнеземне) скло використовують для електроколб, форм для точного лиття і т.д. Електропровідне (напівпровідникове) скло: халькогенідне і оксидно ванадієве, знаходять широке застосування в якості термісторів, фотоопорів.

Теплозвукоізоляційні скловолокнисті матеріали мають крихко волокнисту структуру з великим числом повітряних прошарків, волокна в них розташовуються безладно. Така структура дає цим матеріалам малу об'ємну масу (20-130 кг/м^3), низьку теплопровідність λ=0,030-0,0488 Вт/м·К.

Різновидами скловолокнистих матеріалів є скловата, застосування якої обмежено її крихкістю.

Скломат – матеріали АСІМ, АТІМС, АТМЗ, які складаються з

скловолокна, розташованого між двома шарами склотканини або склосітки, що простьобаних сконитками. Вони застосовуються в інтервалі температур від 60 до 600 °С. Іноді скловолокна поєднують з термореактивною смолою, яка надає матам більш стійкої рихлої структуру (матеріал АТІМСС), вони працюють при температурі до 150 ^{o}С.

Матеріали, що виробляються з короткого волокна і синтетичних смол, називаються плитами. Коефіцієнт звукопоглинання плит при частоті 200-800 Гц дорівнює 0,5 при частоті 8000 Гц – 0,65. Скловату, мати, плити застосовують для теплозвукоізоляції кабін літаків, кузовів автомашин, залізничних вагонів, тепловозів, корпусів судів, в холодильній техніці ними ізолюють різні трубопроводи, автоклави і т.д [2].

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТОЛЮ

1. У яких кислотах нестійкі андезит і бештауніт?
2. Які неорганічні речовини роз'їдають плавлений діабаз?
3. Із яких неорганічних оксидів складається базальт?
4. Які різновиди азбесту вам відомі?
5. Яку кислотостійкість має антофіліт? При яких температурах його можна застосовувати?
6. Який з азбестів найбільш використовуваний у хімічній промисловості?
7. При якій температурі можна використовувати кераміку вищої вогнетривкості?
8. Яку кислотостійкість мають хімічно стійкі керамічні вироби?
9. Скільки відсотків SiO_2 і $A1_2O_3$ міститься у кислототривкій кераміці?
10. Чи володіє стійкістю до органічних кислот кислототривка кераміка?

11. Чи руйнується під дією фтористоводневої кислоти і лугів кислототривка кераміка?
12. Як діє на кислототривку кераміку фосфорна кислота при високій температурі?
13. Чи зберігається висока міцність корундової кераміки при високих температурах?
14. Слабокислотна чи інертна природа характерна для кераміки з оксиду цирконію?
15. В яких межах лежить рекомендована температура застосування кераміки з ZrO_2?
16. Кераміка на основі якого оксиду здатна розсіювати іонізуюче випромінювання високих енергій та має високий коефіцієнт уповільнення теплових нейтронів?
17. Яку хімічну формулу має карборунд? До якого класу конструкційних матеріалів він відноситься?
18. У яких розплавах стійкий борид цирконію?
19. Який тип кераміки використовують для виготовлення термопар, що працюють при температурі понад 2000 °С?
20. Твердість і міцність нітридів менше ніж твердість і міцність карбідів і боридів?
21. Що таке «білий графіт»?
22. Яку щільність і температуру плавлення має ельбор?
23. Який конструкційний матеріал стійкий до дії окисників за температури до 2000 °С і є замінником алмазу?
24. Який нітрид найбільш стійкий на повітрі і в окислювальній атмосфері до 1600 °С?

25. Який нітрид за питомою міцністю при високих температурах перевершує всі конструкційні матеріали, а за вартістю він дешевше жароміцних сплавів у кілька разів?
26. Який конструкційний матеріал широко використовується в якості стабільного електронагрівача в печах при температурі 1700 °С протягом декількох тисяч годин?
27. Який сульфід знайшов практичне застосування як сухий вакуумстійкий мастильний матеріал?
28. В чому полягає стереорегулярність полімеру?
29. Як називаються полімери якщо їх основний молекулярний ланцюг утворений тільки вуглецевими атомами?
30. Які атоми можуть бути присутніми у гетероланцюгових полімерах в основному ланцюзі, крім вуглецю?
31. Атоми якого елементу сприяють підвищенню гнучкості ланцюга полімеру?
32. Атоми фосфору чи хлору підвищують вогнетривкість полімерів?
33. Назвіть представників органічнх полімерів?
34. Як називається група полімерів, що при нагріванні розм'якшуються, навіть плавляться, а при охолодженні тверднуть, причому цей процес зворотній?
35. Як називається затверділий стан полімеру?
36. Перерахуйте основні причини старіння полімерів?
37. Яка речовина є обов'язковим компонентом пластмаси?
38. Що є особливостями пластмас?
39. Яким рядом цінних властивостей володіє поліетилен?
40. Що являє собою ПВХ?
41. Назвіть представників фторопластів?
42. Який полімер володіє абсолютною водостійкістю?

43.Що таке органічне скло?

44.Що таке силікони?

45.Чим відрізняються пінопласти від поропластів?

46.Якою загальною формулою може бути виражений склад скла?

47.Які гіпотези будови скла ви знаєте?

48.Від чого залежить виборча хімічна стійкість скла?

49.Хімічна стійкість скла тим більше, чим менше вміст лужних оксидів?

50.Як і на основі чого отримують ситал?

51.Від яких слів утворений термін «ситал»?

52.Який матеріал закордоном називають склокерамікою, пірокерамами?

53.Чим відрізняються фотоситали, термоситали і шлакоситали?

54.Кварцове скло внаслідок високої термічної і хімічної стійкості застосовують для виготовлення …

55.Яке скло бизьке за властивостями до кварцового скла, але більш технологічне кварцоїдне?

ОСНОВНА ЛІТЕРАТУРА

1. Попович В. В. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство: Підруч. для студ. вищ. навч. закл. / В.В. Попович, В.В. Попович. – Львів: Світ, 2006. – 624 с.
2. Гольчевская Н.Ю., Гольчевский В.Ф. Материаловедение / Серия «Учебник, учебные пособия». – Иркутск: ИрГТУ, 2008. – 428 с.
3. Хільчевський В.В. Матеріалознавство і технологія конструкційних матеріалів: Посіб. / В.В. Хільчевський, С.Є. Кондратюк, В.О. Степаненко, К. Г. Лопатьмо. – К.: Либідь, 2002. – 328 с.
4. Атаманюк В. В. Технологія конструкційних матеріалів / В.В. Атаманюк. – Вінниця: ДОВ „Вінниця”, 2003. – 371 с.
5. Пахолюк А. П. Основи матеріалознавства і конструкційні матеріали: Підруч. для студ. вищ. навч. закл. / А.П. Пахолюк, О.А. Пахолюк. – Львів: Світ, 2005. – 172 с.
6. Сич А.М. Основи матеріалознавства: Посіб. / А.М. Сич, П.Г. Нагорний. – К.: Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2003. – 164 с.
7. Сажин В.Б. Иллюстрации к началам курса "Основы материаловедения" : Учеб. пособ. для хим.-технол. вузов. – М.: ТЕИС, 2005. – 156 с.
8. Тетеревков А.И., Печковский В.В. Оборудование заводов неорганических веществ и основы проектирования: Учеб. пособие для хим.-технол. вузов. и фак. – Мн.: Выш. школа, 1981. – 335 с.

9. Хускутдинов В.А., Сайфулин Р.С., Хабибуллин И.Г. Оборудование производств неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. – Л.: Химия, 1987. – 248 с.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Попов А.Н., Казаченко В.П. Основы материаловедения: Учебное пособие. – Изд-во: Гревцова, 2010. – 176 с.

2. Бобович Б.Б. Неметаллические конструкционные материалы: Учебное пособие. – Изд-во: МГИУ, 2009. – 384 с.

3. Адаскин А.М., Зуев В.М. Материаловедение и технология материалов. – Изд.-во: Форум, 2010. – 336 с.

4. Баженов В.К., Милых Т.И. Материаловедение: Учебное пособие для ВУЗов. – М.: РГОТУПС, 2003. – 101 с.

5. Жуков А.П. Основы материаловедения: Учебное пособие. – М.: РХТУ, 1999. – 155 с.