

§ 3. Пластмассы

– это материалы на основе полимеров.

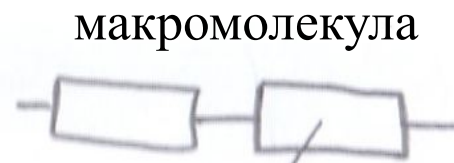
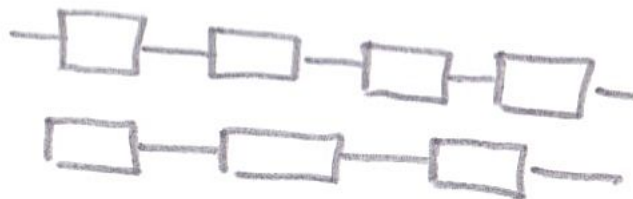
Полимеры – вещества, состоящие из макромолекул.

Макромолекула – длинная цепочка из одинаковых звеньев.

Полимеры бывают двух типов:

□ полимеры с линейными гибкими макромолекулами

- между звеньями связи сильные, а связи между молекулами слабые (или их отсутствуют);



состояние	σ_y , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %	ψ , %	НВ
огнет	220	75	50	75	55
ПД, $\alpha \sim 80\%$	450		3		125

- такие полимеры размягчаются при нагреве, затвердевают при охлаждении; процесс обратим многократно;

На базе таких полимеров созданы термопластичные пластмассы (полиамид, полистирол, ПВХ, ...) ~ 80 % от всех пластмасс

достоинства: - очень удобная технология получения изделий

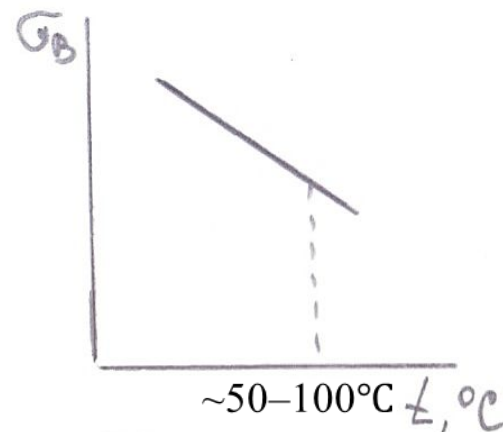
(нагреть □ размягчить □ приложить давление □ получить готовую деталь)

- усадка min (1-3 %);

- нет явной хрупкости.

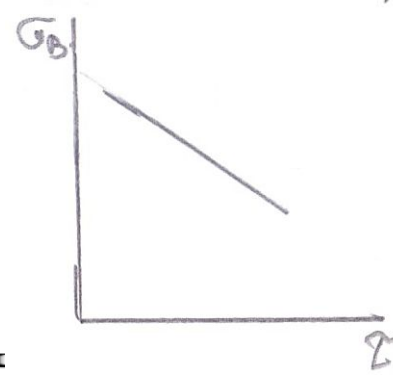
недостатки:

- прочность при нагреве не держится;



- деградация свойств во времени (!)

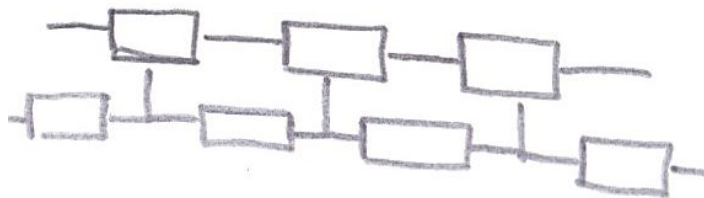
на бронежилете из
кевлара стоит срок
годности!



Си менее прочнее
более пластична, чем
Fe ($\sigma_B = 250$ МПа,
 $\delta = 40\%$, отжиг)
однофазные (α)
 $\approx 32\%$ Zn
Л196, Л190 (близкий к
золоту цвет, чекалка)
Л168 (!) $\delta \approx 60\%$
(очень высокая
пластичность, для
холодной обработки
давлением, пластин
дорогих радиаторов)

□ полимеры с сетчатым строением

- в результате химической реакции устанавливаются сильные связи между молекулами, полимер затвердевает (сильная твёрдость) и больше не может размягчиться при нагреве;



На базе таких полимеров созданы термореактивные пластмассы

Примеры: смолы полиэфирные, полиуретановые, эпоксидные, ...

достоинства: - не нужно давление;

- свойства малочувствительны к температуре и ко времени (!).

недостатки: - сильная усадка 10-15 %;

- очень хрупкие.

- } устраняются с помощью наполнителей
- сыпучие: песок, тальк, древесная мука или стружка;
 - волокно: асбест, углерод, бор, ...
 - слои: ткань, бумага

Пример:

	+ волокна			У.П., км	удельная жёсткость, км
	бор	~1000	2,0	50	13000
	углерод	~1000	1,5	65	11500
	стекло (~80%)	~2100 (!)	2,2 (!)	96 (!)	3200

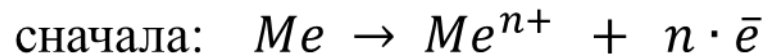
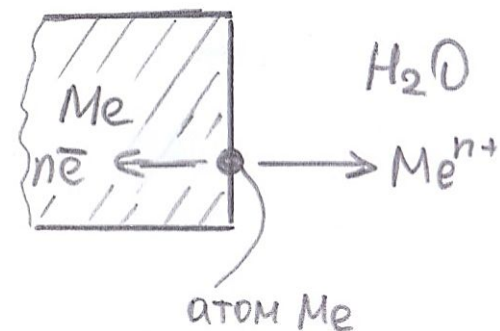
(!) для батискафа на дно океана

Выбор А.Ф.М.: по $f_{\text{тр}}$ и $P \cdot V$ – удельная мощность трения (P – давление на опору,

P_a ; V – скорость вращения, м/сек)

А. Электро-химическая коррозия

□ Особенности взаимодействия металла с электролитом



в раствор остаются на Me

затем:

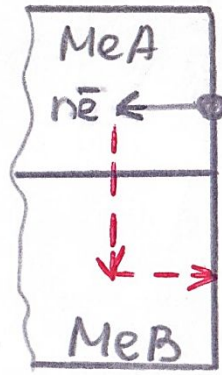
на металле происходит постепенное накапливание избыточных электронов, в результате процесс переходит в равновесную стадию



Потенциал, накопленный металлом к концу равновесия называется обратимым равновесным электродным потенциалом:

Me	Mg	Al	Ti	Zn	Cr	Fe	Ni	Sn	H	Cu	Ag	Pt	Au
	-2,37	-1,63	-1,63	-0,76	-0,74	-0,44	-0,25	-0,14	0	+0,52	+0,8	+1,19	+1,68

- чем отрицательнее обратимый равновесный электродный потенциал, тем легче металл переходит в раствор;
- «+» означает, что атомы таких металлов (благородные) «добровольно» в раствор не переходят;
- процесс коррозии может продолжиться, только если избыточные электроны с металла снимать.



● Me A (более электроотрицательный)
источник электронов
 $Me \rightarrow Me^{n+} + n \cdot \bar{e}$
анод «-»
повреждается

Me B (более электроположительный)
приёмник электронов
 $2 \cdot \bar{e} + 2 \cdot H^+ \rightarrow H_2 \uparrow$
 $4 \cdot \bar{e} + O_2 + 2 \cdot H_2O \rightarrow 4 \cdot OH^-$
катод «+»
не повреждается

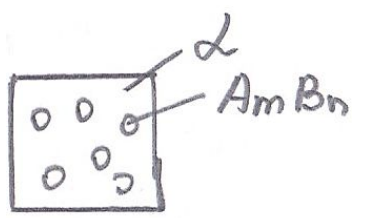
Итоги:

- при контакте двух металлов противоположно заряженные частицы начинают перемещаться по замкнутому контуру, т.е. идёт ток;
- наличие тока есть признак электро-химической коррозии (!);
- при таком контакте повреждается только металл анод (!!!)

□ Разновидности электро-химической коррозии:

а) контакт двух металлов (повреждается анод)
при наличии влаги бронза+сталь использовать нельзя;

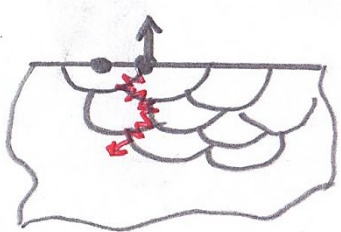
б) контакт двух фаз



матрица – А
частица – К
большая скорость коррозии
(дюралюмины Al + CuAl₂)

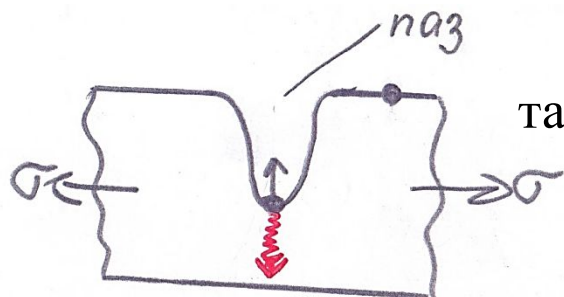
матрица – К
частица – А
небольшая скорость коррозии

в) металл+вода



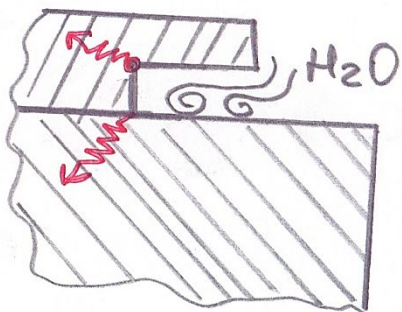
границы зёрен любого металла – анод
такая коррозия называется межкристаллитной (МКК)

г) деталь+вода



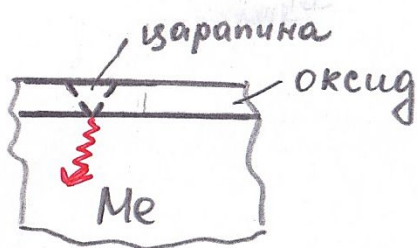
зона концентрации напряжений всегда анодная
такая коррозия называется коррозионным растрескиванием
(КР)

д) место застоя+электролит



зона застоя электролита всегда анодная
такая коррозия называется щелевой коррозией

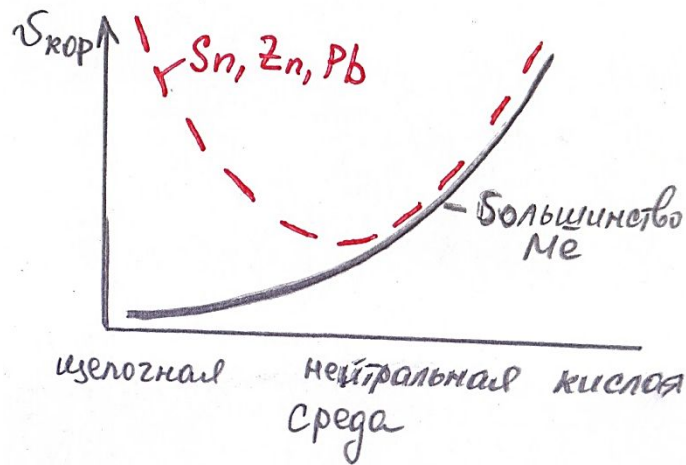
е) царапина (повреждение) оксидной плёнки+электролит



повреждение оксидной плёнки всегда анодное
такая коррозия называется точечной (или питтинговой)

→ Скорость электро-химической коррозии зависит от:

- разницы $V_{обр}$ катода и анода (чем больше эта разница, тем хуже);
- состава среды



- наличием или отсутствием стойкой плотно прилегающей оксидной плёнки: если такая плёнка образуется, то наступает явление пассивации (коррозия замедляется или полностью замедляется)

Ti Al Cr Ni Mo W

→ Материалы, устойчивые против электро-химической коррозии (коррозионно-стойкие):

а) - Cu, Ag, Pt, Au (благородные $V_{обр} > 0$; сами стойкие и в паре не повреждаются);

- Ti, Al, Cr, Ni, Mo, W (пассивирующиеся; всё зависит от стойкости окисла, например, TiO_2 - отличный, а Al_2O_3 - не стоит в морской воде);

б) при содержании $Cr > 12\%$ сталь приобретает способность к пассивации и становится нержавеющей;

групп таких сталей всего две

% Cr

$\approx 13\%$

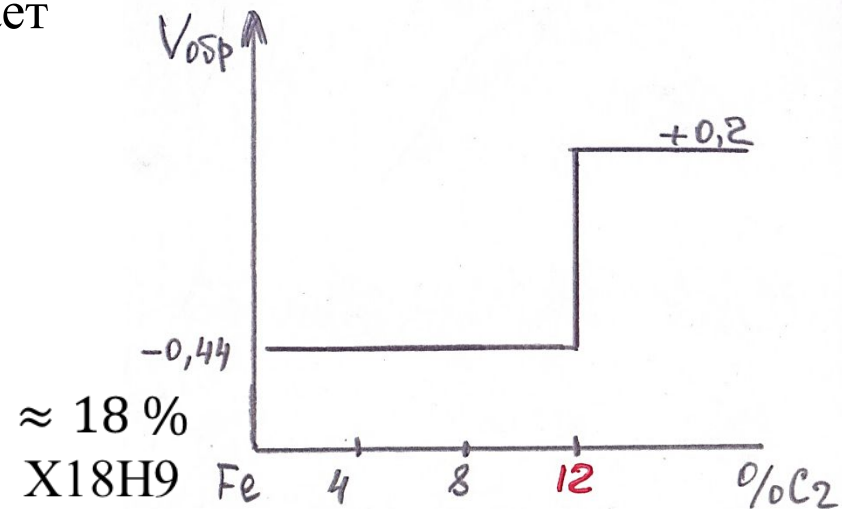
12X13 – свариваемые, вытяжка;
20X13, 30X13 – конструкционные материалы;
40X13 – медицинский инструмент (хороший нож);
65X13 – лезвия

Т.О.: закалка ($1050\text{ }^\circ\text{C}$, воздух) + низкий отпуск

$\sigma_B \sim 1500 \div 1700\text{ МПа}$

ограниченная коррозионная стойкость ($C + Cr \rightarrow Cr_{23}C_6$; хром уходит от границ \rightarrow МКК)

магнитны



03
08
12

+

X18H10
X18H10T

очень мало углерода;
А класса
стоят в морской воде;
 $\sigma_B \sim 600\text{ МПа}$, $\delta \sim 50\%$
18/10 – маркировка

немагнитны

в) защитные покрытия и устройства:

- благородные металлы (покрытие электрических контактов Ag и Au);

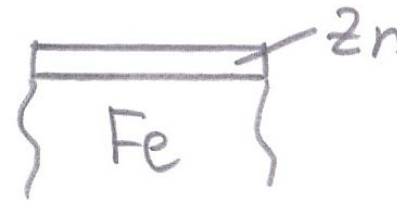
- покрытие более благородным металлом

консервные банки
пока покрытие целое



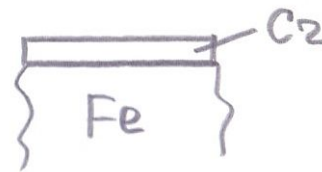
- более электроотрицательным металлом

автомобильный лист
Zn защищает будучи повреждённым



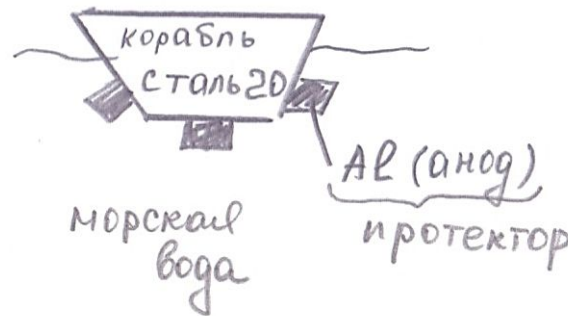
- пассивирующимися металлами

хромированные детали
пока покрытие целое



- протекторная защита

защищает протектор -
алюминий

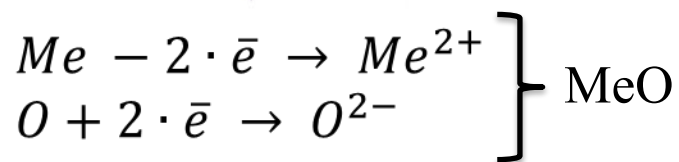
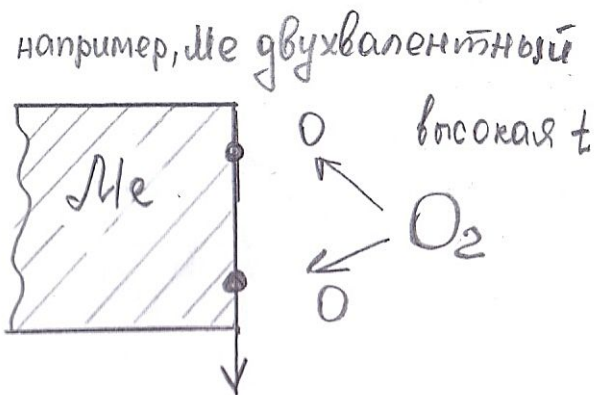


Б. Химическая коррозия

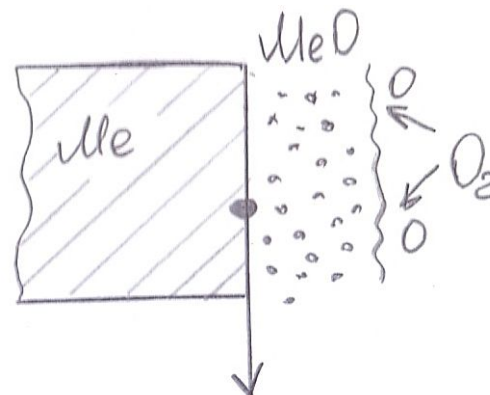
(газовая коррозия без влаги □ влаги нет при высоких температурах)

□ Особенности взаимодействия металла с кислородом при повышенной температуре

сначала:



затем:



между металлом и O_2 находится слой окисла; процесс окисления может продолжаться только, если окисел проницаем для электронов и ионов (как правило, ионов металла)

→ Скорость окисления при химической коррозии зависит от:

- проницаемости окисла

малопроницаемы Cr_2O_3, SiO_2, \dots

наименее проницаемы окислы типа шпинели $Me_3O_4 (Fe_3O_4)$

самые непроницаемые сложные окислы двух металлов $(Fe, Cr_2)O_4, (Fe, Al_2)O_4$

- от плотности прилегания окисла к металлу:

Окисел прилегает плотно, если:

а) удельные объёмы окисла и Me близкие:

$$1 < \frac{V_{\text{окисла}}}{V_{\text{металла}}} < 2,5 \quad (Cr_2O_3 \sim 2, NiO \sim 1,5)$$

$\frac{V_{MgO}}{V_{Mg}} = 0,79 < 1$ – окисел очень рыхлый (пропускает весь кислород);

$\frac{V_{WO_3[MoO_3]}}{V_{W[Mo]}} \sim 3,5 > 2,5$ – окисел легко отслаивается

б) близкие коэффициенты линейного расширения;

в) шероховатость минимальна (плотнее прилегают друг к другу);

г) нет внешнего нагружения.

Выбор А.Ф.М.: по $J_{\text{тр}}$ и $P \cdot V$ – удельная мощность трения (P – давление на опору,

Па; V – скорость вращения, м/сек)

Ф класс

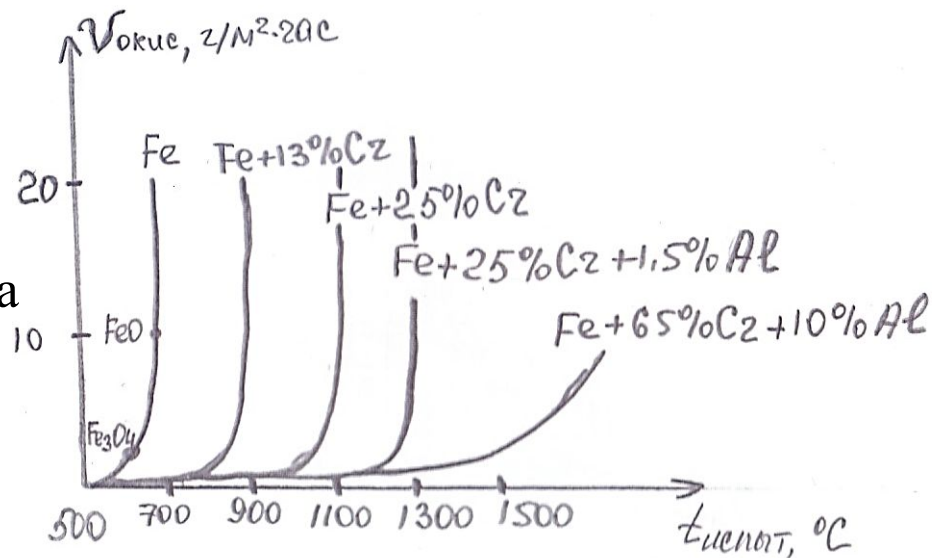
при $t_{\text{комн}}$ $\sigma_B \sim 400 \div 600$ МПа

$t_{\text{раб}} = 1100$ °С $\sigma_B \sim 40 \div 60$ МПа

15Х25Т (до 1150 °С) мало углерода

05Х27Ю5Т (до 1300 °С) много хрома

для различных нагревателей (в печах, утюгах, чайниках и т.д.)

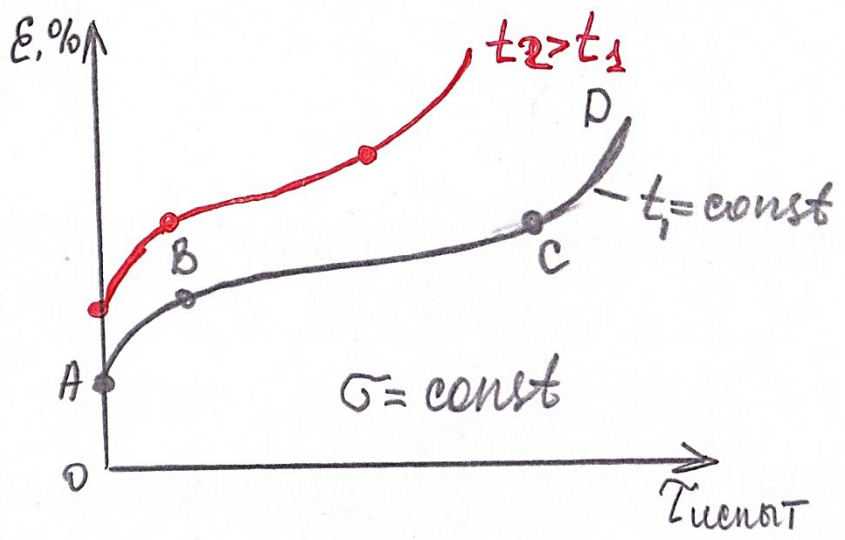


§ 2. Материалы, способные сохранять прочность при нагреве

□ Особенности поведения нагретого металла при нагружении при нагреве + нагрузке:

- колебания атомов увеличиваются;
- количество вакансий увеличивается;
- диффузия атомов ускоряется;
- перемещение дислокаций облегчается.

При нагружении нагретого металла дислокации не могут удержаться на своих местах и будут постепенно перемещаться, такое явление называется ползучестью

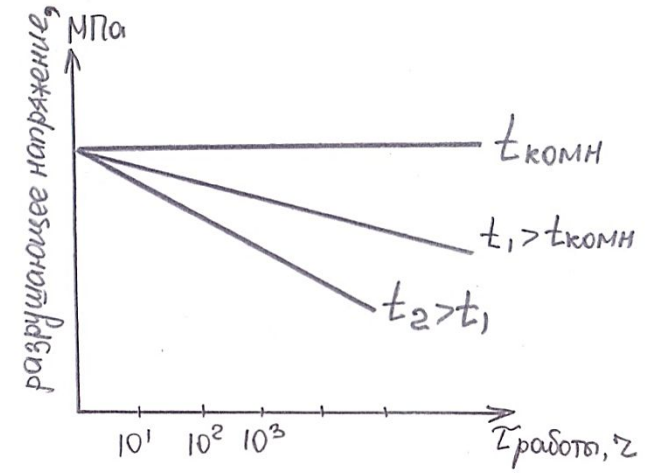


OA – участок прикладывания нагрузки;
 AB – неустановившаяся ползучесть;
 BC – установившаяся ползучесть;
 CD – быстрое разрушение металла.

Ползучесть – это постепенное накопление деформации при длительном прикладывании постоянной нагрузки при определённой температуре.

критерии выбора материала при ползучести:

- предел длительной прочности σ_{τ}^t
 ($\sigma_{1000}^{800} = 300$ МПа – материал выдержит нагрузку 300 МПа при 800 °С и 1000 часах без разрушения);
- предел ползучести $\sigma_{\epsilon/\tau}^t$
 ($\sigma_{5/1000}^{800} = 200$ МПа – при прикладывании нагрузки 200 МПа при 800 °С деформация составит 5 % за 1000 часов)



● Менее подвержены ползучести:

- материалы с высокой $t_{\text{плавл}}$ (медленнее диффузия; атомы медленнее раскачиваются) и высоким E (труднее двигаться дислокациям)

	W	Re	Ta	Mo
	3400	3200	3000	2600
$E, \text{ МПа}$	420000	460000	186000	300000
	(!)	самый дорогой		

- материалы, упрочняемые дисперсными частицами, которые устойчивы при нагреве (оксиды, карбиды, нитриды);

- материалы с крупным зерном (идеал – монокристалл)

→ Материалы, способные сохранять прочность при нагреве ($\sigma_{\text{раб}} = 100 - 200 \text{ МПа}$):

- теплостойкие ($t_{\text{раб}} < 750 \text{ }^\circ\text{C}$)

котельные стали (контакт с нагретым паром; трубопроводы) $t_{\text{раб}} = 600 \div 650 \text{ }^\circ\text{C}$
до 100000 часов (до 10 лет)

25Х2МФ (П класс), 15Х11МФ (М класс): Т.О. – закалка+высокий отпуск (650-750 $^\circ\text{C}$)

- жаропрочные ($t_{\text{раб}} \geq 750$):

а) с $t_{\text{раб}} = 750 \div 1050$ °С (1100 °С) до сотни – 1000 часов авиация, камеры сгорания; до 6000 часов – лопатки ГТД

– никелевые сплавы с переменной растворимостью

Ni + (10-20%) Cr + (до 14 компонентов: Ti, Al, Nb, Hf, W, Mo и др);

например, ХН77ТЮР; Т.О.: закалка 1100 °С + старение 850 °С ;

– дисперсно-упрочняемые композиционные материалы Ni + оксиды ~2% (ThO_2 , HfO_2 и др);

б) с $t_{\text{раб}} \geq 1100$ °С до нескольких часов и минут, $\sigma_{\text{раб}} = 100 \div 200$ МПа ; для ракетостроения

W+27% Re: $t_{\text{раб}}$ до 1600 °С до 100 часов (защита от окисления окисел WRe)

VII глава «Материалы с высокой удельной прочностью»

§ 1. Титан и его сплавы

● Титан по распространённости 4-ый в земной коре (после Al, Fe и Mg).

A. Физико-химические свойства титана

- $d \sim 4,6 \text{ г/см}^3$ $t_{\text{плавл}} \sim 1670 \text{ }^\circ\text{C}$

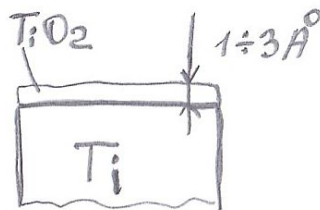
две решётки: ГПУ (до $882 \text{ }^\circ\text{C}$) решётка Ti- α ($c/a = 1,587 [1,639]$) → «приплюснутая КР» и 12 систем скольжения) и ОЦК (свыше $882 \text{ }^\circ\text{C}$) решётка Ti- β

$E \sim 112000 \text{ МПа}$

- немагнитен

- электропроводность ($\sigma_{Ti} \sim 0,04 \cdot \sigma_{Cu}$) и теплопроводность ($\lambda_{Ti} \sim 0,05 \cdot \lambda_{Cu}$)
плохие

- высочайшая коррозионная стойкость в атмосфере, в морской воде, в концентрированных кислотах, в контакте с биологическими тканями



- схватывается

- очень склонен к газопоглощению ($\geq 50^\circ\text{C}$ с H_2 , $\geq 400^\circ\text{C}$ с O_2 , $\geq 500^\circ\text{C}$ со всеми газами → требуются защиты)

TiO_2 - эталон сильнейшей химической связи

Получение титана:

«руда» TiO_2 + сложнейшая технология (Cl, J, Mg, ...) → титановая губка (полуфабрикат с заменёнными связями) → либо многократный переплав, либо размол+прессование+спекание.

итог – высокая цена (!!!) + большое количество примесей

Ti чистый (иодидный) – \sum примеси = 0,1 ÷ 0,2 %

Ti технический – BT1-00 \sum примеси = 0,4 ÷ 0,5 %

BT1-0 \sum примеси = 0,5 ÷ 0,7%

Б. Механические свойства титана

состояние				НВ
Ti иодидный	220-260	2,5	~50	110
BT1-00	300-450	1,2-2,0	~40	110-140
BT1-0			~30	130-160

Титан вдвое прочнее железа; свойства титана очень сильно зависят от примесей; у титана нет хладноломкости

В. Технологические свойства титана

- технологическая пластичность – хорошая (трубки, листы, проволока);
- обрабатываемость резанием – наитяжелейшая (большая твёрдость, сливная стружка + схватываемость, крайне низкая теплопроводность);
инструмент необходимо менять раз в полчаса (победит) → цена !
- свариваемость – хорошая (с защитой от газа);
- литейные свойства – удовлетворительные (с защитой от газа)

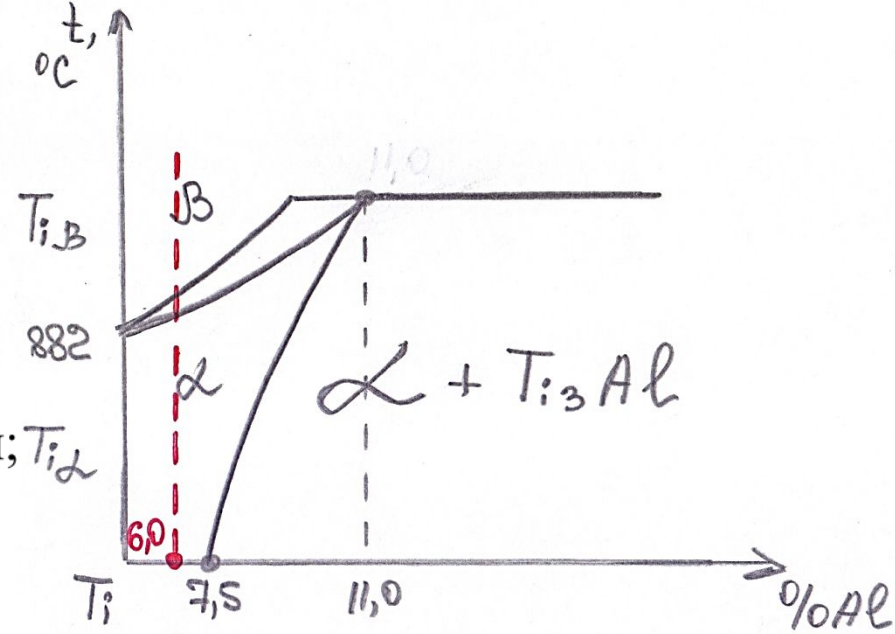
Применение алюминия: - титановая губка как газопоглотитель (геттер);
- сосуды для сжиженных газов;
- химическая промышленность (трубы);
- протезы;
- художественные цели.

Г. Сплавы титана

- легирование элементами α -стабилизаторами
элемент один - алюминий

упрочняющая Т.О. таких сплавов неприменима, т.к.:

- при введении Al температура превращения $T_{i\beta} \leftrightarrow T_{i\alpha}$ повышается, поэтому при любой скорости охлаждения превращение протекает диффузионно \rightarrow неравновесной структуры получить нельзя;
- линию переменной растворимости использовать нельзя, т.к. фаза Ti_3Al очень хрупкая.



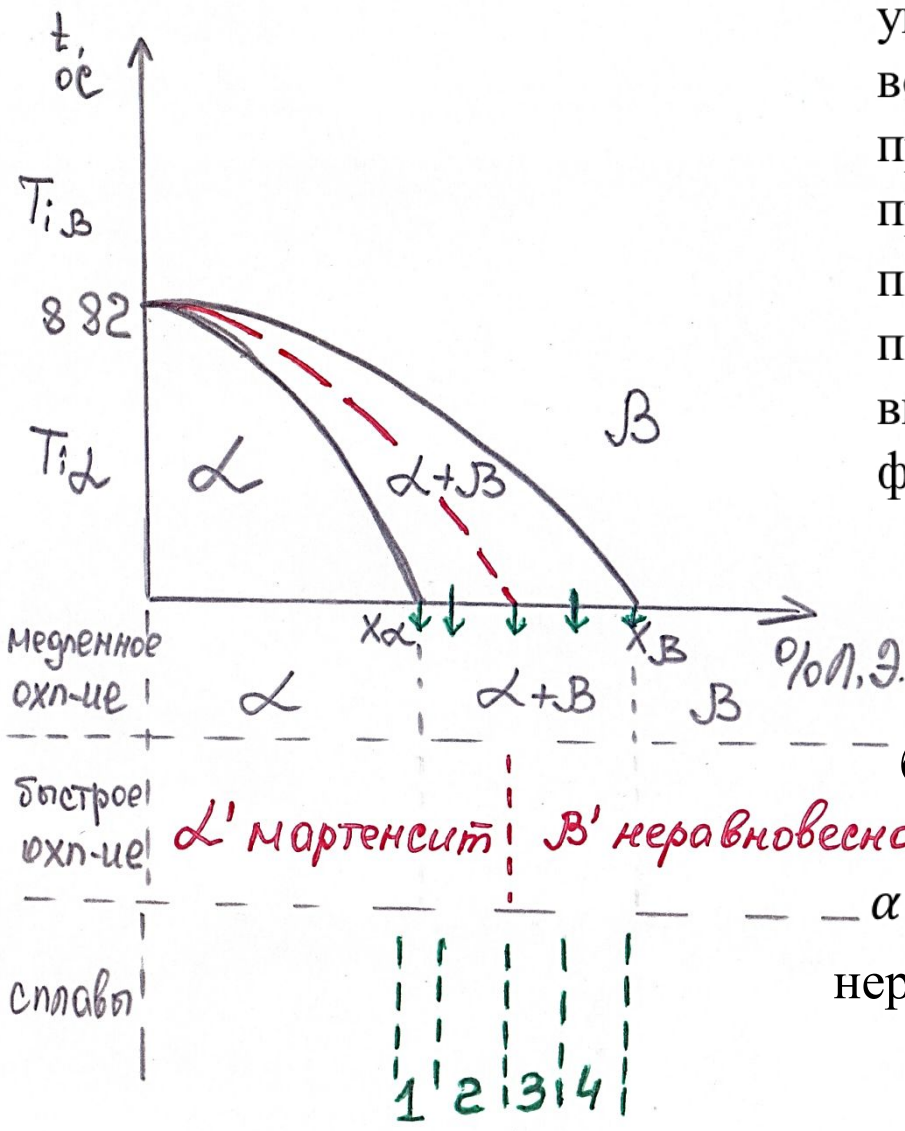
но Ti+Al {

- легче, чем Ti
- прочнее, чем Ti
- дешевле, чем Ti
- чуть менее чувствительны к H₂

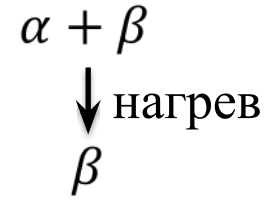
Ti + Al ($\leq 6\%$) - α сплавы титана (α фаза, ГПУ)
 BT5 [«5» – номер в ГОСТе]
 Ti+5%Al $\sigma_B = 750 \div 950$ МПа,
 $\delta = 10 \div 14\%$

Заключение: такие сплавы хорошо деформируются, лучше всего свариваются, самые хладостойкие, но всё-таки они чувствительны к H₂

➔ легирование элементами β -стабилизаторами (Cr, Fe, Mn, V, Mo, Nb, Ta)



упрочняющая Т.О. для таких сплавов возможна, т.к.:
 при введении таких элементов температура превращения $T_{i\beta} \leftrightarrow T_{i\alpha}$ понижается,
 поэтому при быстром охлаждении можно получить неравновесные структуры – вместо двух фаз $\alpha + \beta$ получить либо одну фазу α' мартенсит, либо β' неравновесную



быстрое охлаждение (всегда закалка в воде)

α' мартенсит | β' неравновесная

α' мартенсит | β' неравновесная
 неравновесные твёрдые растворы замещения (твёрдость небольшая)

старение

$\alpha + \beta$ упрочняющая

$\beta + \alpha$ упрочняющая

Ti + β -упрочнители + Al – (α + β) сплавы титана

название	
2 группа мартенситный класс	
3 группа переходный класс	

Чем больше β -стабилизаторов, тем выше эффект от упрочнения

Заключение: ($\alpha + \beta$) сплавы титана: лучше деформируются (т.к. решётка ОЦК), меньше чувствительны к водороду (т.к. H_2 идёт только в α), но хуже свариваются (т.к. две фазы) и менее хладостойки (т.к. α – самая хладостойкая), а также имеют высокую цену.

Итоги по всем Ti-сплавам: высокая У.П., а также коррозионная стойкость и немагнитность позволили использовать Ti сплавы для:

- авиации;
- ракетостроении;
- подводных лодках;
- химическом машиностроении (баки для опреснения: из нержавеющей стали стоят полгода, из Ti сплавов – 10 лет);
- инвалидные коляски;
- спортивный инвентарь.

Но есть ограничения в применении:

- зона трения;
- повышенные температуры (газопоглощение);
- низкая теплопроводность (закалять можно только в небольших сечениях);
- низкий E (длинные детали делать нельзя из-за больших деформаций $\sigma = E \cdot \varepsilon$)

§ 2. Бериллий и его сплавы

А. Физико-химические свойства бериллия

- $d \sim 1,85 \text{ г/см}^3$ $t_{\text{плавл}} \sim 1284 \text{ }^\circ\text{C}$ $E \sim 310000 \text{ МПа}$

одна решётка ГПУ ($c/a = 1,6 [1,639]$) \rightarrow 3 системы скольжения)

- удельная жёсткость $У.Ж. = \frac{E}{\gamma} = \frac{E}{d \cdot g}$, [км] – это длина «одной атомной цепочки», которая порвётся под собственным весом.

У.Ж. бериллия ≈ 16000 км (у Fe ~ 2600 км, у Ti ~ 2400 км)

для гироскопических приборов

- теплопроводность ($\lambda_{Be} \sim 0,5 \cdot \lambda_{Cu}$) - хорошая и теплоёмкость $C_p \sim 20 \text{ Дж/моль}$ – очень хорошая

для тепловой защиты (тепловые обтекатели, закрылки, спусковые аппараты (на заре космонавтики))

- скорость звука 12600 м/сек (на воздухе 300 м/сек , в Me – 1000 м/сек)

для акустических систем и музыкальных инструментов

- высочайшая радиационная стойкость (не взаимодействует с нейтронами)

как реакторный материал

Б. Механические свойства бериллия

губка → многократный переплав → размол → спекание → горячее прессование → выдавливание прессованных заготовок

горячее прессование $\sigma_B \sim 370 \div 450$ МПа, $\delta \sim 2 \div 4$ % + поры (!)

выдавливание $\sigma_B \sim 450 \div 800$ МПа, $\delta \sim 8 \div 13$ % (!)

В. Технологические свойства бериллия

→ технологическая пластичность – никакая (специальные способы получения);

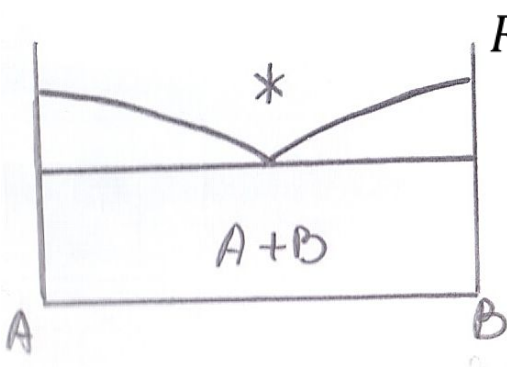
→ обрабатываемость резанием – очень тяжёлая (из-за модуля);

→ свариваемость – с защитой от газов;

→ литейные свойства – никакие (трещины)

→ токсичность (ПДК $\sim 0,001$ мг/м³)

Г. Сплавы бериллия



$R_{Be} \sim 1,13$ Å (самый маленький из металлов) → A – Al, B – Be

70 % Be + 30 % Al

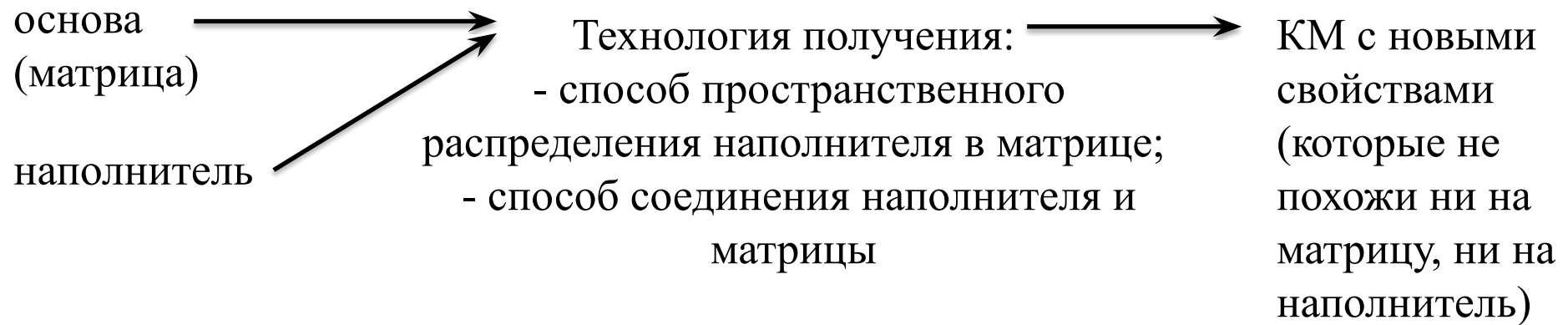
$E \sim 205000$ МПа (как у стали)

$\sigma_B \sim 450 \div 500$ МПа (как у Al сплава)

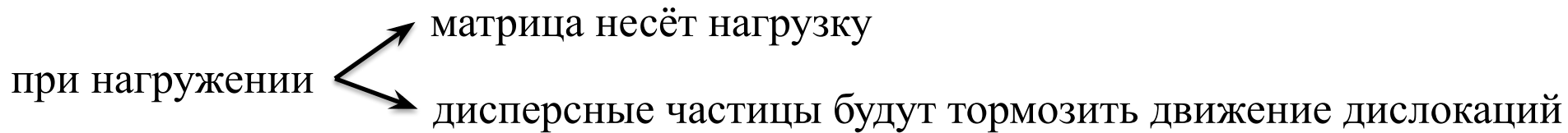
$\delta \sim 5$ %, $d \sim 2,0$ г/см³, У.Ж. = 10000 км

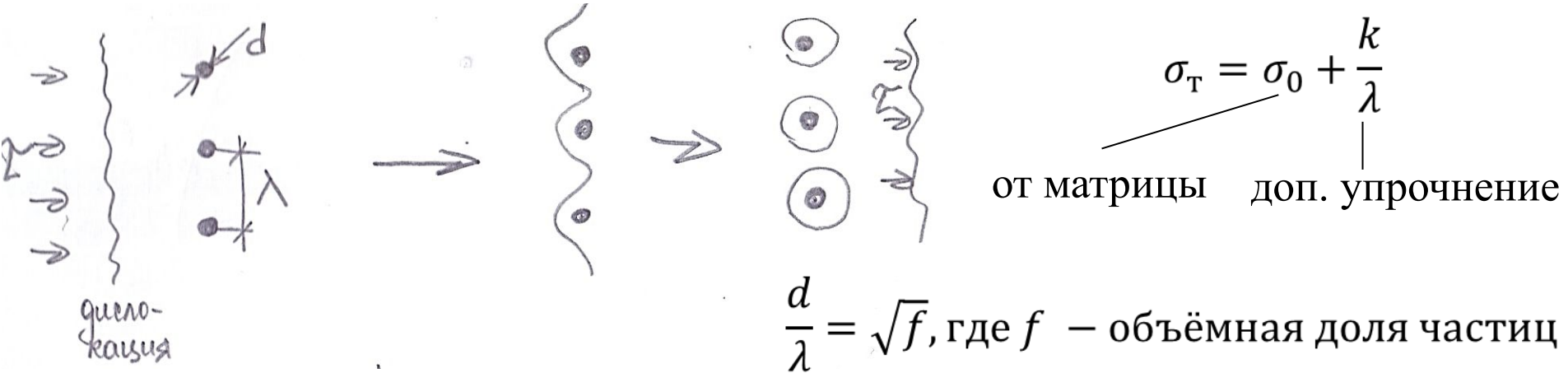
§ 3. Композиционные материалы (КМ)

КМ – материалы, с помощью специальных технологий в которых соединены разные составляющие; причём каждый компонент сохраняет химический состав, структуру и свойства.



А. Дисперсно-упрочняемые К.М. (Д.К.М.)





Итоги:

→ свойства Д.К.М. зависят от количества и размера частиц, но не зависят от свойств самих частиц

Реально: $d \sim 0,1 \div 0,01$ мкм, $\lambda \sim 1 \div 0,1$ мкм, $f \sim 2 \div 15$ % частиц должно быть немного, т.к., при $\lambda_{min} \sim 0,015$ мкм → $\delta = 0$ %)

сплав с переменной растворимостью	Д.К.М.
на одинаковой основе	

→ Д.К.М. способны сохранять прочность до $0,95 \cdot t_{\text{плавл}}$ при условии, что частицы не будут растворяться в матрице при нагреве

Примеры: Al матрица (лёгкая, коррозионно-стойкая) + Al_2O_3 (~15 %)

$$\sigma_B \sim 400 \text{ МПа}, \quad t_{\text{раб}} \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$$

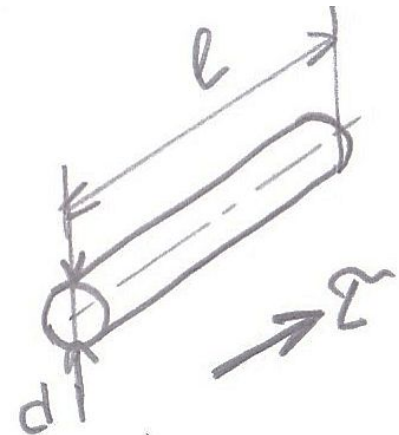
Ni матрица + HfO_2 или ThO_2 (~2 %)

$$\sigma_B \sim 100 \text{ МПа}, \quad t_{\text{раб}} \sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$$

Б. Волокнистые К.М. (В.К.М.)

матрица армирована волокнами

при нагружении $\left\{ \begin{array}{l} \text{волокна несут нагрузку} \\ \text{матрица перераспределяет нагрузку между волокнами} \end{array} \right.$



нагрузка, передаваемая на
ВОЛОКНО

$$\frac{\tau}{2} \cdot \pi \cdot d \cdot l$$

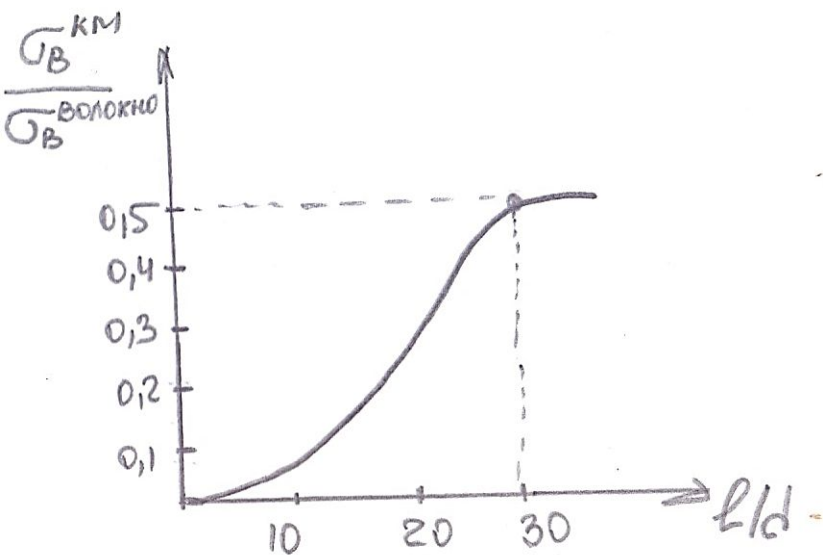
предельная нагрузка на
ВОЛОКНО

$$= \sigma_B^{\text{волокна}} \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4}$$

$$\frac{l}{d} = \frac{\sigma_B^{\text{волокна}}}{2 \cdot \tau}$$

максимальную нагрузку на волокно можно передать только при условии $l > l_{\text{крит}}$; если волокно короче, то не выдержит сцепление волокна с матрицей

длинное волокно $l/d > 30$



Итоги:

□ Свойства В.К.М. зависят от количества, размеров волокон, от сцепления волокна с матрицей и свойств самого волокна.

волокно		Е, МПа	
борное	~3000	~400000	~2,6
углеродное	~2500	~300000	~1,7
SiC	~3000	~450000	~3,2
SiC («усы»)	~36000	~570000	~3,2
стекло	~4500	~89000	~2,5
стальная проволока	~2500-4000	~21000	~7,8

Пример,

матрица	волокно			У.П., км	У.Ж., км
Al	В	~1200	2,6	46	9000
	С	~1000	2,2	45	12000
	сталь	~1600	4,8	43	4000

- при лёгкой матрице В.К.М. имеют уникальные показатели У.П. и У.Ж.
- В.К.М. – это К.М. высочайшей надёжности: в них не бывает внезапного хрупкого разрушения, усталости и они не чувствительны к концентраторам напряжений.