

Шимкова І.В.

**ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА
НЕМЕТАЛЕВИХ
КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ**

ПРАКТИКУМ

2019

Вінниця



**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВІННИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ МИХАЙЛА КОЦЮБИНСЬКОГО**

Факультет математики, фізики, комп'ютерних наук і технологій

Кафедра технологічної освіти, економіки і безпеки життєдіяльності

Шимкова Ірина Вікторівна

**ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА НЕМЕТАЛЕВИХ
КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Практикум

ВІННИЦЯ – 2019

DOI: 10.31652/620.22+66(075.8)-1-99

УДК 620.22+66(075.8)

ББК 35 + 37

Ш 61

Рецензенти:

Петрук В. Г., доктор технічних наук, професор – Вінницький національний технічний університет

Цвілик С. Д., кандидат педагогічних наук, доцент – Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського

Шимкова І. В. Технології виробництва неметалевих конструкційних матеріалів. Практикум: навчально-методичний посібник / І. В. Шимкова. Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського. Вінниця: ВДПУ, 2019. 99 с.

У посібнику подано теоретичні відомості і методичні рекомендації щодо виконання практичних робіт з основних методів виробництва неметалевих конструкційних матеріалів.

Практикум призначений для студентів вищих педагогічних закладів освіти. Може використовуватися студентами технічних ЗВО, учнями ПТНЗ, технічних коледжів і ліцеїв.

Рекомендовано до друку Вченою радою факультету математики, фізики, комп'ютерних наук і технологій

Протокол № 3 від «28» листопада 2019 року

З М І С Т

Вступ.....	4
Практична робота № 8 Композиційні матеріали.....	5
Практична робота № 9 Аморфні метали і сплави.....	20
Практична робота № 10 Технології виробництва полімерів і пластмас.....	31
Практична робота № 11 Технології виробництва гуми та гумових деталей.....	39
Практична робота № 12 Технології приготування скломаси і способи виробництва скловиробів.....	48
Практична робота № 13 Лакофарбові матеріали.....	60
Практична робота № 14 Технології приготування клеїв. Склеювання....	66
Практична робота № 15 Технології деревообробки.....	77
Список літератури.....	91
Тестові завдання для самоперевірки	92

ВСТУП

Мета практикуму – закріпити і поглибити теоретичні знання; розвинути вміння застосовувати їх для розв’язання конкретних практичних завдань, а також вивчити будову і принцип дії необхідних пристосувань й інструментів.

Навчальний час, визначений для виконання кожної практичної роботи, буде використаний з максимальною ефективністю лише за умови проведення попередньої високоорганізованої і якісної самостійної роботи студентів.

Порядок підготовки до виконання практичної роботи такий:

- уточнити і записати в зошит тему роботи, її мету, прилади, обладнання і матеріали, програму підготовки до виконання роботи, контрольні запитання;
- вивчити теоретичний матеріал до практичної роботи, опрацювати вказані літературні джерела;
- виконати в письмовій формі завдання, зазначені в розділі “Програма підготовки до виконання роботи”. Відповіді повинні бути короткі, чіткі, але досить точно і повно розкривати суть питання.

У аудиторії студентам варто дотримуватися таких правил техніки безпеки:

- починати виконання практичної роботи можна тільки з дозволу викладача, після проведеного ним інструктажу з техніки безпеки;
- на занятті студент виконує тільки ту роботу, яку визначив викладач;
- переходити на інше робоче місце, без дозволу викладача забороняється;
- включення й вимикання устаткування робить викладач, навчальний лаборант або, з їхнього дозволу, студенти;
- при виконанні практичної роботи потрібно бути досить уважним, зосередженим, не виявляти поспіху, неухважності;
- працювати в аудиторії за відсутності викладача або лаборанта, а також у невстановлений час без дозволу викладача – заборонено;
- категорично заборонено студентам виконувати в навчальній аудиторії експериментальні роботи, не пов’язані з навчальним практикумом, за відсутності викладача.

Практична робота № 8

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Мета: вивчити теоретичні основи одержання композиційних матеріалів, їхню структуру, властивості, застосування.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Знайомство з властивостями багатьох матеріалів у навколишньому світі дозволяє говорити про їхню незвичайність. Якщо метали з властивою їм високою міцністю й пластичністю, або бетон з його високою твердістю й крихкістю, або пластики з їхньою низькою міцністю й піддатливістю є для нас звичними матеріалами, то є значна група матеріалів, що вражає незвичайною комбінацією властивостей різнорідних матеріалів. Так, усім добре відомий залізобетон дозволяє споруджувати конструкції, що витримують значно більші згинаючі навантаження (прольоти мостів, балки, оболонки), ніж вихідний бетон, – він розтріскується при досить невеликих згинаючих навантаженнях.

Якщо зрівняти міцність двох стержнів однакового перерізу з деревини й бамбука, то можна переконатися, що бамбук приблизно у два рази міцніший і гнучкіший. Упродовж тривалого часу ці його особливості використовували при виготовленні жердин для стрибків, для виготовлення корабельних щогл і т. п. Незвичайною комбінацією міцності, твердості й легкості характеризуються кістки тварин і людей. Особливо високі характеристики трубчастих кісток птахів, що мають мінімальну вагу. Виготовлені з відомих матеріалів подібні вироби мали б незрівнянно більшу масу. Нарешті, вивержена вулканічна лава, з хімічним складом досить добре відомих гірських порід, характеризується дуже низькою густиною (навіть меншою за одиницю) у комбінації з достатньою міцністю й гарними теплоізоляційними властивостями, що визначають можливість її застосування, наприклад, у будівництві. Такі матеріали, що поєднують у собі властивості, типові декільком матеріалам, називаються звичайно композиційними матеріалами (КМ).

Як пише в одній зі своїх робіт професор МТІ Альберт Дітц, «наука й техніка, подібно літературі й мистецтву, мають свої модні фрази й штампи. Одним із самих модних у наш час є вираз “композиційні матеріали”, що містить у новій формі дуже стару й просту думку про те, що спільна робота різнорідних матеріалів дає ефект, рівносильний створенню нового матеріалу, властивості якого кількісно і якісно відрізняються від властивостей кожного з його складових».

Дійсно, історія використання людиною композиційних матеріалів нараховує багато століть, а уявлення про композиційні матеріали запозичене людиною в природи. Уже на ранніх стадіях розвитку цивілізації людина використовувала для будівництва цеглу з глини, в яку замішувалася солома, що надавала підвищену міцність. Використання природних бітумів дозволило підвищити водостійкість природних матеріалів і виготовляти судна з очерету,

просоченого бітумом. Спостерігається певна аналогія між муміфікацією померлих з наступною обмоткою тіла у вигляді кокона зі смуг тканини й сучасними технологіями обмотки корпусів ракет, між виготовленням бойових луків у кочівників з використанням декількох шарів з деревини, рогів, шовку, що скріплюються за допомогою клею, і сучасними метало-дереву-тканинними шаруватими конструкціями, що з'єднуються затверділими смолами. Одним із найяскравіших прикладів такого роду є матеріал фіберглас зі скляних волокон, скріплених полімерним зв'язуючим, структура якого повторює структуру бамбука, де безперервні волокна із целюлози перебувають у більш пластичній матриці з низьким модулем (рис. 8.1).

Наведені приклади дозволяють виділити те загальне, що поєднує композиційні матеріали незалежно від їхнього походження, а саме всі ці матеріали є результатом об'ємної комбінації різнорідних компонентів, один з яких пластичний (зв'язуючий, матриця), а інший має високу міцність і твердість (наповнювач, арматура), і при цьому композиції мають властивості, яких не мають окремі складові.

Очевидно, що в якості як першого, так і другого компонента можуть виступати найрізноманітніші за природою й походженням матеріали. Відомі композити на базі металів, кераміки, скла, вуглецю, пластиків і інших матеріалів. Тобто практично всякий сучасний матеріал є композицією, оскільки всі матеріали надзвичайно рідко застосовуються в найчистішому виді. Це створює певні складності з точки зору використання терміну – він поширюється найчастіше механічно на всі складні системи, що містять кілька компонентів. Зазначимо, що наука про композиційні матеріали (розділ матеріалознавства) зародилася недавно, на рубежі 60-х років, і розроблялася головним чином для розв'язання проблеми поліпшення механічних характеристик і жаростійкості. В останні роки у зв'язку з розширенням комплексу властивостей, зреалізованих за допомогою полімерних композиційних матеріалів, значно розширилися дослідження зі створення антифрикційних композиційних матеріалів медичного й біологічного призначення, газонаповнених композиційних матеріалів, тепло- і електропровідних КМ, негорючих КМ і ін.

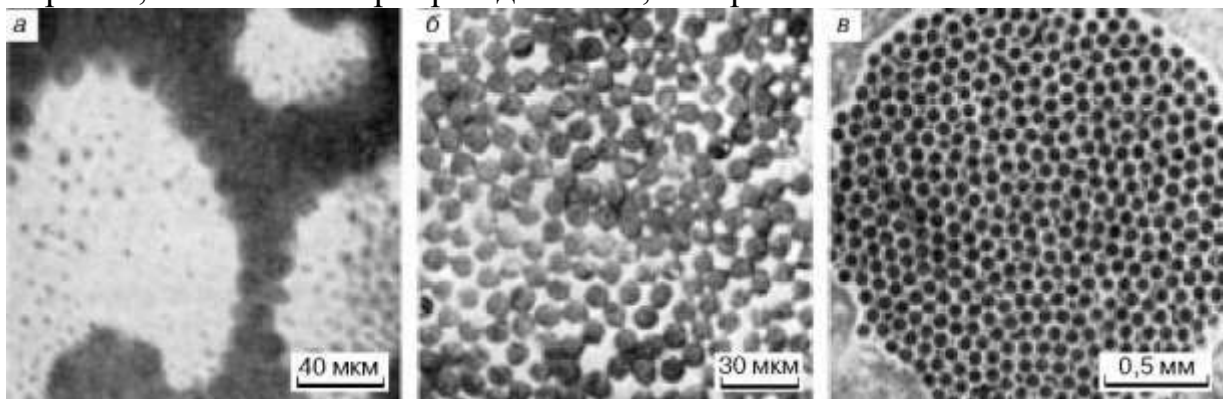


Рис. 8.1. Мікроструктура різних композиційних матеріалів (переріз армуючих елементів): а – бамбук; б – склопластик; в – композит з міді, армований вольфрамовим дротом

У цьому зв'язку доречно сказати, що сучасне визначення композиційних матеріалів припускає виконання таких умов.

1. *Композиція повинна бути комбінацією хоча б двох різнорідних матеріалів із чіткою границею поділу між фазами.*

2. *Компоненти композиції утворюють її своєю об'ємною комбінацією.*

3. *Композиція повинна мати властивості, яких немає в жодного з її компонентів окремо.*

Отже, **композиційними** називаються штучно створювані матеріали, що складаються з двох або більше хімічно різнорідних компонентів, істотно відмінних за властивостями й розділених добре вираженою міжкомпонентною межею. Основу композитів називають **матрицею**. Її виготовляють із металів (найчастіше з Al, Mg, Ni, Ti та сплавів на їхній основі, полімерів, кераміки та інших матеріалів. Матриця надає виробам певної форми і створює монолітний матеріал, а також передає зусилля, прикладені до виробу, на армуючі елементи.

Матриця, як правило, є порівняно пластичним матеріалом, вона надійно з'єднана зі зміцнювальним (армуючим) компонентом, надає готовому виробу потрібну форму й захищає зміцнювальний компонент від можливих пошкоджень. Водночас матриця надає виробу запроектовані міцність і жорсткість.

Армуючі (зміцнювальні) (від лат. „*armo*” – наповнюю) **компоненти** повинні відзначатись високими міцністю і жорсткістю, малою густиною, доброю хімічною й температурною тривкістю, а також максимально досяжною технологічністю; крім того, вони не повинні виділяти отруйних речовин у процесі виготовлення композитів. Для армування композитних матеріалів застосовують порошкові, волоконні й пластинчасті компоненти. Порошкові зміцнювальні компоненти – це зазвичай тверді тугоплавкі дрібні частинки карбідів, оксидів, нітридів, що не розчиняються у матриці в усьому інтервалі температур експлуатації композитів. Зі зменшенням їхніх розмірів і відстаней між ними підвищується міцність композитного матеріалу. До волоконних компонентів належать безперервні та короткі волокна неорганічного й органічного походження, металевий дріт і сітки на їхній основі. Волокна в композитах гальмують поширення тріщини в напрямку, перпендикулярному до них і практично виключають раптове руйнування конструкції. Міцність волоконподібних кристалів залежить від шорсткості їхньої поверхні й площі поперечного перерізу. Гладеньке волокно має менше мікрodefектів на його поверхні і воно міцніше. Як пластинчастий зміцнювальний компонент використовують, наприклад, тонку плівку карбіду бору, осаджену пошарово на поверхню матриці.

Комплекс властивостей композитного матеріалу залежить не лише від властивостей матриці та зміцнювального матеріалу, але й від міцності зв'язку між ними, від об'ємної частки зміцнювального компоненту, розмірів і орієнтації волокон, їхньої термічної тривкості. Головну роль у зміцненні композитних матеріалів відіграють армуючі компоненти. Якщо на межі поділу

між матеріалами матриці й зміцнювального компоненту утворюються тверді розчини або хімічні сполуки, то надійність з'єднання компонентів висока.

Композитний матеріал повинен мати такі властивості, які не може мати ні один із компонентів окремо. Лише при цій умові є зміст в їх застосуванні.

Проекти нових космічних кораблів, літаків, ракет, глибоководних апаратів, нових видів водного і наземного транспорту і багатьох інших виробів висувають такі вимоги, які в найкращій мірі задовольняють композиційні матеріали, а часто – тільки ці матеріали.

Композиційні матеріали надзвичайно різноманітні. Звичайно вони поділяються на три головні групи залежно від вибору армуючих матеріалів (рис. 8.2).

1. *Волокнисті матеріали, тобто матеріали, які складаються із волокон одного компонента, розподілених в іншому компоненті (матриці) – рис. 8.2, а.*

2. *Дисперсні матеріали, які складаються із одного або більше компонентів, розміщених в матриці і утворюючи з нею механічну суміш – рис. 8.2, б.*

3. *Шаруваті матеріали, які складаються з двох або більше шарів різних компонентів – рис. 8.2, в.*

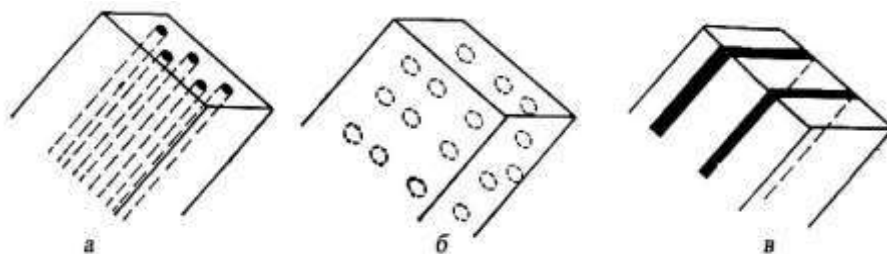


Рис. 8.2. Схема будови композиційних матеріалів:
а – волокнисті; б – дисперснозміцнені; в – шаруваті

У свою чергу кожен із перерахованих груп композитних матеріалів можна класифікувати різними способами: за видом матеріалу компонентів, їхніми розмірами, формою, орієнтуванням, а також за призначенням або методом отримання. Наприклад, волокнисті матеріали за виглядом матриці ділять на металеві, полімерні і керамічні; за виглядом волокон – на матеріали, армовані дротинами, скляні, борні, вуглецеві, керамічні і інші волокна або ниткоподібні кристали – „вуса” (діаметром від часток до кількох міліметрів і довжиною до кількох сантиметрів); за розмірами волокон – на матеріали з неперервними або короткими (дискретними) волокнами; за орієнтацією волокон – на матеріали з однонаправленими або орієнтованими в двох і більше напрямках волокнами.

Структура й властивості композиційних матеріалів

Існуючі композиційні матеріали можна розділити на три основні класи, що вирізняються мікроструктурою: *дисперсно-зміцнені, зміцнені частинками*

й армовані волокном.

Усі ці матеріали – це матриця з якої-небудь речовини або сплаву, у якій розподілена друга фаза – звичайно більш тверда, ніж матриця, яка слугує для поліпшення тої або тої властивості. В основі поділу трьох згаданих класів композиційних матеріалів лежать особливості їхньої структури. Для дисперсно-зміцнених композицій характерною є мікроструктура, коли в матриці рівномірно розподілені дрібні частки розміром від 0,01 до 0,1 мкм у кількості від 1 до 15% .

У композиціях, зміцнених частинками, розмір останніх перевищує 1 мкм, а вміст – 20-25%. Для структури армовано-зміцнених композитів типові значна анізодіаметричність армуючих волокон – їхній діаметр коливається від часток мікрона до десятків мікронів, а довжина – від мікронів до безперервних волокон практично необмеженої довжини при вмісті від декількох відсотків до 70-80 %. В останні роки з'явився ще один клас композиційних матеріалів – так звані нанокомпозити, структура яких характеризується включеннями другої фази з розмірами в кілька нанометрів, вміст якої теж достатньо невеликий.

Істотне підвищення деяких характеристик, яке є найважливішою перевагою композиційних матеріалів, на практиці призвело в цей час до відносно широкого застосування лише двох груп матеріалів на їхній основі: *високоміцних і жаростійких*. Розглянемо їх детальніше.

Природа зміцнювального ефекту в КМ пов'язана з використанням двох матеріалів з різними міцністю й модулем. Якщо говорити про зміцнювальну роль компонентів КМ, то в загальному вигляді цей ефект варто зв'язати з появою в матеріалі поверхні поділу фаз і приграничних шарів, що прилягають до неї. Саме більш високі характеристики матеріалу приграничних шарів забезпечують ріст показників міцності матеріалу, і саме з цієї причини в дисперсно-зміцнених композитах прагнуть до використання тонко дисперсних твердих компонентів, розподілених у більш пластичній матриці. У композиціях, зміцнених частинками, їхній вміст досягає більших значень – 40-50 % і більше. У такій системі реалізація найбільш високих показників досягається за умови доброго контакту (змочування) на поверхні поділу. Водночас можливість хімічної взаємодії на поверхні й у приграничному шарі, особливо в умовах експлуатації, небажана, тому що це може призвести до втрати зміцнювального ефекту.

Для досягнення максимального зміцнювального ефекту міцніший компонент повинен відігравати роль посилюючої, зміцнювальної структури. Для цього потрібно, щоб зміцнювальні елементи мали достатню довжину, в цьому разі міцність зчеплення з матрицею досить велика, щоб вони могли виконати свою основну роль арматур. Цілком природно, що в цьому разі найвигіднішою формою використання армуючої фази є тонке волокно: відомо, що зі зменшенням товщини волокон їх міцність помітно зростає.

Як і у разі дисперсно-зміцнених систем, у волокно-армованих композитах найкращі характеристики міцності зреалізуються при високому вмісті армуючих волокон – 65-70 % і більше. Теоретично на прикладі полімерних

композиційних матеріалів було показано, що максимальний вміст армуючої фази становить близько 88-90%. Однак застосування безперервних волокон необмеженої довжини далеко не завжди можливе з технологічної точки зору – занадто багато відповідальних виробів через особливості геометрії не може бути виготовлене з безперервних волокон, та й не із усіх видів матеріалів вдається виготовити безперервні волокна досить великої довжини. Було показано, що існує певна критична довжина волокна, нижче якої зміцнювальний ефект падає. Ця довжина залежить від модулів і міцності матриці й волокна, величини адгезії на поверхні й приблизно в 20 раз більша діаметра волокна. Експериментальна перевірка розрахунків ускладнена неможливістю одержання матеріалу з однаковою довжиною волокон і їхньою строгою орієнтацією через руйнування волокон у процесі виготовлення зразків.

Інший найважливіший напрямок практичного використання КМ – підвищення жароміцності, тобто здатності зберігати високий рівень механічних характеристик при підвищених температурах. У цьому разі основна небезпека, що визначає можливість застосування монолітних матеріалів, – зменшення міцності при температурах, що значно поступаються абсолютним температурам плавлення (для металів), або розм'якшення при температурах, також істотно менших за температури плавлення. Усі матеріали такого роду можуть бути зміцнені волокнами, однак для цього придатні лише такі види волокон, температура плавлення яких значно вище температури плавлення матриці. Однак і в цьому разі далеко не завжди можна використовувати комбінацію волокно-матриця. Для всіх такого роду матеріалів потрібно враховувати здатність до хімічної взаємодії при високих температурах, величину деформації при руйнуванні кожного з компонентів, а також тривалість проміжку часу до руйнування або величину відносного видовження при руйнуванні кожного з компонентів у процесі жароміцних випробувань під навантаженням.

У табл. 8.1, 8.2 подано характеристики різних матричних матеріалів для одержання волоконних композиційних матеріалів, а також дані про властивості найбільш уживаних волокон. Зазначимо, що для жароміцних матеріалів, як волокон, найцікавішими є ниткоподібні кристали різного складу й полікристалічні керамічні волокна. Разом з ними широке застосування мають також металеві волокна (дріт) зі сплавів і благородних металів (рис. 8.3).

Таблиця 8.1.

Властивості армуючих волокон

Тип волокон	Температура плавлення або розм'якшення, С	Густина, г/см ³	Межа міцності при розтягу, кгс/мм ²	Модуль Юнга $\times 10^{-3}$, кгс/мм ²	Типова товщина, мкм
Безперервні скляні					
Е-Скло	700	2,55	350	73,5	10
S-Скло	840	2,50	455	88,2	10
4Н-1	900	2,66	511	101,5	-
SiO ₂	1660	2,19	595	33,2	35

Полікристалічні					
Al ₂ O ₃	2040	3,15	210	175	-
ZrO ₂	2650	4,84	210	350	-
Вуглець/ Графіт	3650	1,50	245	210	5
BN	2980	1,90	140	91	7
Металеві					
W	3400	19,4	406	413	13
Mo	2620	10,2	224	364	25
Рене 41	1350	8,26	203	168	25
Сталь	1400	7,74	420	203	13
Be	1280	1,83	129	245	127
Вуса					
Керамічні					
Al ₂ O ₃	2040	3,96	2100	434	3-10
BeO	2570	2,85	1330	350	10-30
B ₄ C	2450	2,54	1400	490	-
SiC	2690	3,18	2100	490	1-3
Графіт	3650	1,66	1991	425	-
Металеві					
Cr	1890	7,20	903	245	-
Cu	1083	8,92	299	126	-
Fe	1540	7,83	1330	203	-
Ni	455	8,98	392	217	-

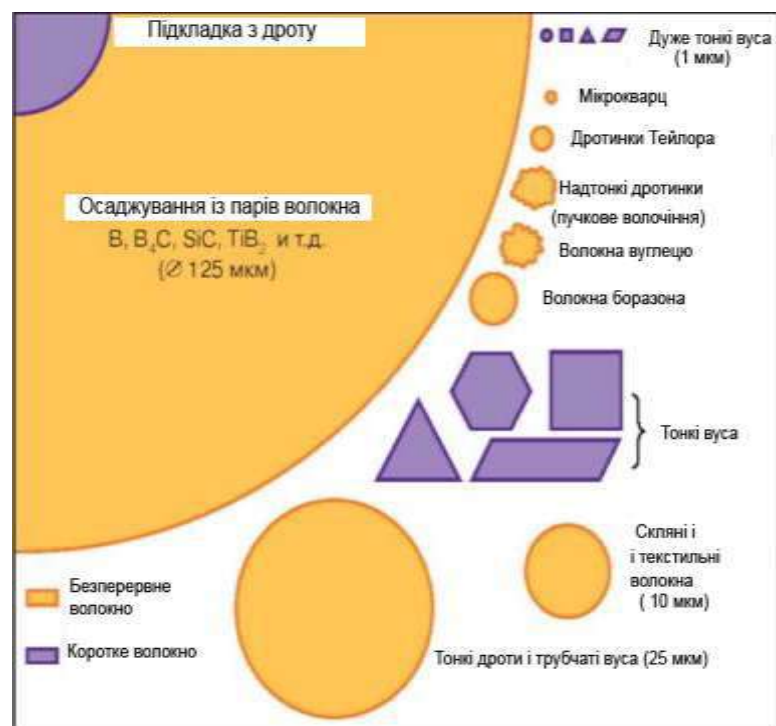


Рис. 8.3. Відносна площа й форма перерізів деяких видів армуючих волокон

Створення композиційних матеріалів, армованих ниткоподібними монокристалами ("вусами"¹), утруднене необхідністю створення умов для рівномірного розподілу цих найтонших і досить крихких волокон у матриці з

металу або кераміки. При цьому ниткоподібні волокна повинні укладатися певним чином, щоб не створювалися перешкоди для реалізації міцності кожного з них.

Таблиця 8.2.

Властивості матриці металів і сплавів

Матеріал	Щільність, г/см ³	Міцність при розтягуванні, кгс/мм ²	Модуль Юнга, $E \cdot 10^{-2}$, кгс/мм ²
Al термооброблений	2,70	32	7,0
Al відпалений	2,70	13	7,0
Ag	10,5	20	-
Ti + 6Al + 4V	4,43	45	11,3
Cu	8,7	20	1,1

Шляхи одержання композиційних матеріалів

Тут ми впритул наближаємося до найважливішої проблеми створення композиційних матеріалів – технології одержання матеріалів і виробів із них. При цьому треба мати на увазі, що в переважній більшості випадків матеріали, як такі, особливого інтересу не викликають, тому що вони не можуть оброблятися методами механічної обробки – це веде до їхньої втрати або значної частини, або ж усіх їхніх переваг. Тому, як правило, створюється технологія, орієнтована на виготовлення певних типів виробів: корпусів двигунів, турбінних насадок, профілів змінного перерізу.

Залежно від особливостей властивостей матричних матеріалів розроблене значне число різних технологічних операцій, що дозволяють виготовити досить широке коло виробів. Подробиці таких процесів мало висвітлюються в науковій і технічній літературі, тому що є плодом тривалих досліджень і коштують дуже дорого, забезпечуючи прорив у розвитку наукомістких оборонних галузей, таких, як аерокосмічна, виробництво озброєнь, засобів оборони й захисту. Опис деяких технологічних операцій одержання КМ описане в навчальній літературі. Для ілюстрації різноманіття використовуваних підходів продемонструємо лише найважливіші з них.

Якщо виходити із запропонованої раніше класифікації, то варто почати з так званих нанокомпозитів, у яких вміст однієї з фаз становить від декількох частинок до декількох відсотків, а розміри мають порядок 10-100 нм. Настільки малих розмірів частинок вдається досягти головним чином внаслідок хімічного виділення (найчастіше відновлення) з їхніх сполук із іншими елементами, зокрема з металоорганічних похідних. Природно, що в подібних системах про зміцнення не може бути й мови. Водночас введення такої кількості металів виявляється достатнім, щоб істотно змінити важливі фізичні властивості,

¹ "Вуса" (whiskers) – голкоподібні ниткоподібні високоміцні монокристали металів, окислів, карбідів і ін. зі значним відношенням довжини до діаметра (>20-25). Механічні властивості вусів близькі до теоретично розрахованих для бездефектних кристалів (див. табл. 8.1). Крім власне вусів для армування використовують також віскеризовані волокна – тонкі волокна, поверхня яких покрита вусами відносно невеликої довжини.

зокрема, такі як каталітична активність у хімічних реакціях, магнітні й електромагнітні властивості. Обмежене коло матеріалів, розробка яких поки ще не вийшла за лабораторні рамки, не дозволяє подати відомості про практичні шляхи їхнього одержання.

До групи дисперсно-зміцнених композицій належать головним чином матеріали на основі металевих матриць, де дисперсними частинками є оксиди (наприклад, SiO_2 , Al_2O_3 у мідній матриці), а також на основі деяких силікатних матриць. Через близькість форми дисперсних частинок до сферичної анізотропії властивостей у матеріалах практично не виникає. Основний механізм зміцнюючої дії в таких композиційних матеріалах пов'язаний з підвищенням опірності матриці деформаціям під дією навантажень. Величина зростання характеристик міцності відносно невелика. Однак більшу цінність цим матеріалам надає їхня здатність працювати при підвищених (у порівнянні з металами) робочих температурах, що перевищують половину абсолютної температури плавлення або фазового перетворення. Для композиційних матеріалів на основі металевих матриць найбільше поширення одержали методи порошкової металургії, електрохімічні, окисленням або відновленням, кристалізацією з розплаву (Mo-TiC). Деякі з таких композиційних матеріалів мають цікаві властивості. Так, композиційний матеріал на основі міді й окислу берилію зберігає більше 80% електричної провідності при кімнатній температурі навіть після 2000 год. витримки при 850°C , будучи при цьому більш міцним, ніж мідь і низку її сплавів. При відновленні окису нікелю, що містить дисперсний двоокис торію (3%), виходить матеріал, відомий за назвою TD-Нікель, який має значно більш високу здатність зберігати характеристики міцності при температурі 1090°C у порівнянні з надміцними сплавами нікелю (інконель і хастеллой).

Найчисельнішими за кількістю й різноманітністю властивостей є композиційні матеріали, зміцнення яких досягається завдяки використанню частинок або волокон [2, 3]. До перших належать неорганічні порошкові композиції, багаточисленні й різноманітні керамічні матеріали, а також полімерні матеріали (термопласти й реактопласти), наповнені різноманітними дисперсними наповнювачами (слюдаю, тальком, крейдою тощо). При досить високому вмісті дисперсної фази, що досягає 30-40%, у формуванні властивостей таких композитів вирішального значення набувають як особливості деформаційної поведінки кожного з компонентів, так і характер взаємодії на поверхні поділу фаз. Для виготовлення матеріалів на основі металевих матриць найчастіше використовують процеси просочення (Cu-W, Mo-Cu, Ni-Ag), попереднього компонування сумішей порошків з наступним твердофазним (Ag-графіт, Cu-Fe) або рідкофазним (W-Ni-Cu, W-Ni-Fe, Ti-SiC-Ni) спіканням.

В основі одержання таких матеріалів на базі керамічних матриць лежить процес зміни фазового стану багаточисленних систем внаслідок утворення центрів кристалізації й росту кристалів, росту зерен, твердо- і рідкофазного спікання. Добором відповідних умов нагрівання, термообробки, відпалювання

можна регулювати зміни структури й властивостей керамічних композиційних матеріалів у широких межах.

Основні їхні переваги пов'язані з високими температурами експлуатації (що характерно для кераміки) при одночасному значному підвищенні характеристик міцності. Матеріали на керамічних матрицях готуються шляхом змішування компонентів у різних установках з подальшим формуванням заготовок шляхом ущільнення, лиття й ін. Однак найважливішим етапом формування структури таких матеріалів є термічна обробка, часто досить тривала. При використанні полімерних матриць основний шлях – це інтенсивне змішування в розплаві з наступною грануляцією.

У зміцнених частинками КМ коефіцієнт зростання міцності досить великий (від 2 до 25), а високотемпературна стабільність залежить від характеру зміни властивостей дисперсної фази при високих температурах. Як і у разі дисперсно-зміцнених матеріалів, їхні властивості, зазвичай, ізотропні; поява анізотропії може бути пов'язана з витягнутою формою частинок деяких дисперсних матеріалів. У зв'язку з ростом поверхні поділу у формуванні характеристик міцності істотно зростає роль міжфазної взаємодії. Основний ефект підвищення міцності в цих КМ досягається в результаті зменшення здатності до пластичної деформації відносно більш рухливої матриці, при цьому міцність зростає зі зменшенням долі матриці.

Найбільшу й найрізноманітнішу за своїм складом групу становлять КМ, армовані волокнами. Це пояснюється тим, що в композитах цього типу вдається зреалізувати найбільш високі міцності й термічні характеристики, тому що саме використання волокон дає найбільший зміцнювальний ефект. Для цієї групи КМ і теоретичні уявлення розроблені найбільше повно, і практична реалізація, незважаючи на дуже значні технологічні труднощі, просунута найбільше істотно.

Не стосуючись матеріалів на основі вуглецевих матриць, де роботи ще тільки розпочинаються, і полімерних композитів, властивості яких докладно описані в одній зі статей, уже опублікованої в "Соросовському Освітньому Журналі" [4], обмежимося трьома найважливішими видами таких КМ.

До числа найбільш універсальних видів КМ варто віднести армовані волокнами метали – вони дозволяють істотно підвищити й міцність, і жаростійкість. Для ефективного зміцнення волокно повинне бути міцніше й жорсткіше матриці, яка в цьому разі передає навантаження на міцніше волокно. Використовувані для цих цілей волокна в значній мірі визначають можливі методи одержання КМ і виробів з них: керамічні волокна й волокна з окислів (вуса окислів, боридів, карбідів, нітридів) через високу крихкість не допускають пластичного деформування матриці, тоді як більш пластичні волокна й вуса з металів допускають можливість переформування заготовок. Через погане змочування металами й з метою зменшення небезпеки передчасного руйнування керамічні волокна й вуса іноді покривають плівкою з металу (через розплав або з газової фази). Як уже зазначалося, використання дуже тонких волокон і вусів дозволяє досягати найкращих показників міцності

КМ, однак необхідність запобігання їхньому руйнуванню на всіх проміжних стадіях і надання їм орієнтації створює дуже значні труднощі в технологічному плані.

Зазвичай, усі процеси включають попереднє одержання заготовок, які потім перетворюються у вироби або напівфабрикати шляхом їхнього обпресування, прокатки, протягування через філь'єру, дифузійного зварювання й ін. До числа найбільш освоєних методів їхнього одержання належать просочування пучків волокон розплавами металів, електроосаджування (або осадження з пари), змішування з порошком металу (з подальшим пресуванням або спіканням) (рис. 8.4).

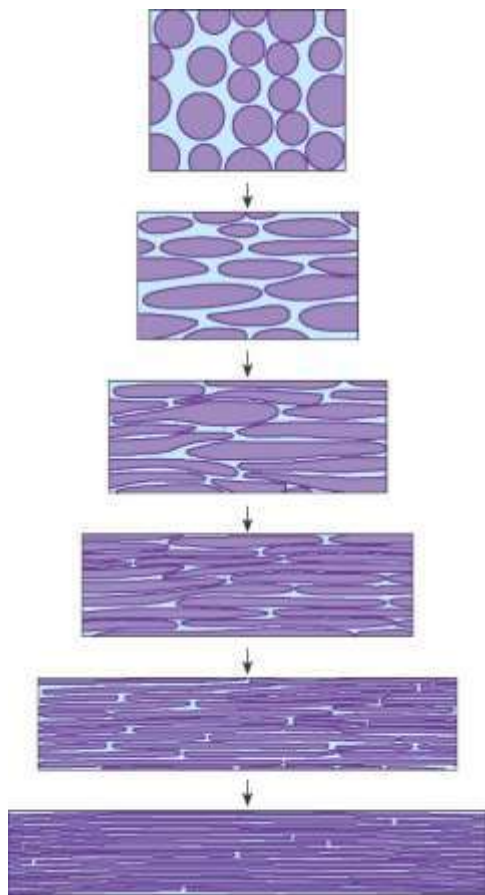


Рис. 8.4

Послідовні стадії перетворення сферичних частинок армуючої фази у волокна в процесі деформування (наприклад, при екструзії або прокатці)

8.3, 8.4). Для оцінки очікуваної міцності таких КМ широко використовується рівняння сумішей ($\sigma_{\text{км}}$, $\sigma_{\text{вол}}$, $\sigma_{\text{м}}$ – міцності відповідно композиційного матеріалу, волокон, матриці; $V_{\text{вол}}$, $V_{\text{м}}$ – об'ємні долі волокон і матриці)

$$\sigma_{\text{км}} = \sigma_{\text{вол}} V_{\text{вол}} + \sigma_{\text{м}} V_{\text{м}}$$

Однак це правомірно для безперервних волокон. У разі коротких волокон мають місце відхилення, навіть якщо середня довжина волокон вище критичної

Для одержання шаруватих заготовок іноді волокна (особливо безперервні) намотують на оправлення, укладають у спеціальні канавки в фользі, скріплюють летким клеєм – з подальшою гарячою прокаткою або пресуванням. При цьому вдається досягти високих значень міцності й працездатності при підвищених температурах. Так, у композиті зі срібла з 24% вусів Al_2O_3 межа текучості (162 кг/мм^2) в 30 раз перевищує межу текучості срібла й у два рази вище цього показника в інших зміцнених матеріалів на основі срібла. Цей же матеріал при температурі на 20°C нижче температури плавлення срібла зберігає міцність 58 кгс/мм^2 , що відповідає навантаженню на вуса в межах 40-60% їхньої міцності.

У цей час описане досить широке коло таких матеріалів на алюмінієвих, титанових, залізних, ніхромових і інших матрицях з використанням як металевих, так і оксидних армуючих волокон (табл.

(зазвичай $l/d > 20$). Це пов'язано з недостатнім зчепленням із матрицею, різницею у довжинах волокон, неоднорідністю в орієнтації волокон. Тому навіть при $l/d > 400$ не вдається досягнути показників міцності КМ із безперервними волокнами.

Таблиця 8.3.

Властивості деяких армованих волокнами металів

Матриця	Волокно	Вміст волокна, %	Міцність при розтягуванні, кгс/мм ²	Міцність/густин а σ/ρ , 10 км
Al	SiO ₂	47	91	3,75
	A ₂ O ₃	35	112,7	3,55
	A ₂ O ₃	10	3,6	1,17
	B	10	30,1	1,13
	B ₄ C	10	20,3	0,76
Ni	B	8	268,8	3,67
	A ₂ O ₃	19	119,7	1,50
	W	40	112,7	0,86
Ag	Al ₂ O ₃ *	24	162,4	0,18
	Si ₃ O ₄ *	15	28,0	0,03
	Mo*	20	67,2	0,11
Cu	W	77	178,5	0,10

* Короткі волокна або вуса.

Другим видом волокно-зміцнених КМ із металевою матрицею є направлено закристалізовані евтектичні сплави. При охолодженні рідин певного складу може відбуватися кристалізація з утворенням двох фаз. Якщо при цьому вдається створити плоский фронт кристалізації, то виникає впорядкована орієнтована мікроструктура.

Таблиця 7.4.

Властивості композиційних матеріалів з матрицею Ti + 6Al + 4V, армованих берилієвим дротом

Спосіб одержання КМ	Дріт			Композиційний матеріал		
	Склад	Діаметр	Міцність, кгс/мм ²	Склад Волокна В КМ	Міцність КМ, кгс/мм ²	Модуль Юнга, $E \times 10^6$, кгс/мм ²
Гаряче вакуумне пресування						
дріт + аркуш	Хім. чистий	1,5	65	50	70	19,5
дріт і фольга	Хім. чистий	1,5	65	50	81	21,2
дріт і фольга	Метал + 0,2% BeO	0,5	98	43	94	18,4
Спільна екструзія і прокатка	Те ж	0,95	60	38	81	17,2
Спільна екструзія	Те ж	0,95	60	0	77	18,3

Практично це один зі шляхів формування ниткоподібних кристалів (типу вусів) безпосередньо в матриці.

Такі композити отримані, зокрема, з міді й хрому, алюмінію й нікелю, міді й вольфраму. В останньому випадку була досягнута міцність 175 кг/мм^2 . Металографічні дослідження показали, що процес руйнування в таких композитах починається з руйнування вусів – це свідчить про високу міцність зв'язку на поверхні поділу.

Для евтектичного сплаву Ni-Nbс (11%) середня міцність волокон 586 кгс/мм^2 , ці ж волокна, виділені шляхом розчинення матриці, мали міцність 1030 кгс/мм^2 , що свідчить про високу досконалість ниткоподібних кристалів, що формуються в процесі спрямованої кристалізації евтектики (рис. 8.5). До

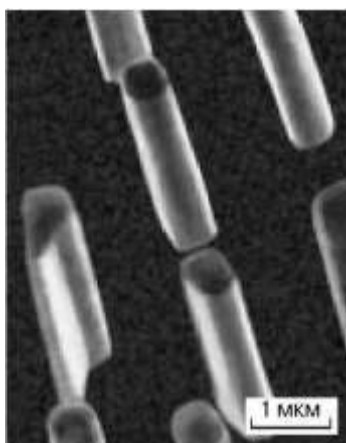


Рис. 8. 5.

Торець направлено-кристалізованого евтектичного сплаву Тас-(Co+Ni-Cr), протравлений після кристалізації.

Видні монокристалічні ниткоподібні волокна Тас

переваг таких КМ варто віднести простоту їх виготовлення – немає потреби окремого виготовлення вусів, зникають труднощі, пов'язані з їхнім використанням. Високі значення міцності зв'язку на поверхні поділу, відсутність окислених шарів забезпечують високу термічну стійкість – можливість тривалої роботи при підвищених температурах. Однак для таких КМ характерною є сталість об'ємної частки евтектичної фази, що унеможлиблює вплив на властивості шляхом зміни складу. Крім того, для реалізації плоского фронту кристалізації потрібно використовувати високочисті речовини, тому що домішки цьому перешкоджають.

Нарешті, кілька слів варто сказати про КМ на основі кераміки, армованої волокнами. Кераміка характеризується

низькою міцністю при розтягуванні в комбінації з високим модулем Юнга, низькою ударною в'язкістю. При високих температурах однією із причин виходу з ладу виробів з кераміки є розтріскування. Це створює більші труднощі при армуванні її волокнами, оскільки недостатнє видовження матриці перешкоджає передачі навантаження на волокно. Тому волокна повинні мати ще більший модуль, ніж матриця. Асортимент таких волокон обмежений, тому з цією метою часто використовують металеві волокна. Як і передбачалося, опір розтягуванню зростає при цьому мало, але істотно підвищується опір тепловим ударам. При цьому залежно від співвідношення коефіцієнта термічного розширення матриці й волокна можливі випадки, коли міцність падає [5].

Матеріали такого роду готуються методами гарячого пресування (таблетування з подальшим спіканням під тиском) або методом шлікерного

лиття, коли волокна заливаються суспензією матричного матеріалу, яка після сушіння також спікається.

Подані приклади композиційних матеріалів на різних матрицях свідчать про можливість реалізації в них надзвичайно цікавих комбінацій найважливіших експлуатаційних характеристик – високої міцності, включаючи діапазон високих температур, жаростійкості, втомленої міцності й ін. Уже зараз на керамічних матрицях робочі температури можуть досягати 1600 °С, на металевих – до 1370 °С. Збільшення робочих температур у двигунах призводить до зменшення їхніх розмірів, росту потужності й зниженню вартості експлуатації. Водночас, як засвідчує табл. 8.3, застосування для армування таких волокнистих матеріалів, як вуглецеве волокно, окисні волокна й вуса, карбіди й інші матеріали з низькою густиною, дозволяє зреалізувати в композитах значне зниження маси деталей при збереженні ними незмінної міцності. Це визначило той факт, що найбільші успіхи в практичному використанні КМ досягнуті в аерокосмічній техніці (соплові блоки ракет, носові конуса), виробництві газотурбінних двигунів (лопатки турбін), гвинтокрилобудуванні. Уже зараз КМ широко застосовуються в будівництві швидкісних автомобілів, корпусів екстремальних яхт і гоночних суден, спортивного реманенту й под. У цей час найважливішими факторами, що стримують застосування більшості КМ, є висока вартість армуючих волокон, у першу чергу ниткоподібних монокристалів, а також серйозні проблеми технологічного характеру, що утрудняють високий ступінь реалізації міцності армуючих волокон у деталях із композиційних матеріалів.

Тому основні зусилля дослідників і виробників спрямовані на розробку ефективних, технологічних і економічних методів одержання армуючих волокон, а також на вдосконалювання технологічних процесів виготовлення матеріалів і виробів. Успішне вирішення цих проблем дозволить сподіватися, що переваги, пов'язані з використанням КМ, будуть успішно зреалізовані в самих різноманітних асортиментах виробів, з якими нам доводиться мати справу постійно.

ПРОГРАМА ПІДГОТОВКИ ДО ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Вивчити теоретичний матеріал за цим посібником та поданою навчальною літературою.

2. Зарисувати спрощену схему будови композиційних матеріалів та схему послідовних стадій перетворення сферичних частинок армуючої фази у волокна в процесі деформування (наприклад, при екструзії або прокатці).

ЗАВДАННЯ Й МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

1. Пояснити: а) чим відрізняються властивості звичайних матеріалів від композиційних; б) що поєднує композиційні матеріали незалежно від їхнього походження; в) як називають складові композиційних матеріалів; д) для чого

виникла на 60-х років минулого століття і розроблялася наука (матеріалознавство) про композиційні матеріали; е) при яких умовах можливе сучасне визначення композиційних матеріалів; є) який компонент композиційних матеріалів надає готовому виробу потрібну форму, захищає від можливих пошкоджень і водночас надає запроектовані міцність і жорсткість; ж) які властивості повинні мати армуючі компоненти; з) які компоненти застосовують для армування композитних матеріалів; и) від чого залежить комплекс властивостей композиційного матеріалу; і) при якій умові є зміст в застосуванні композиційних матеріалів; ї) на які головні групи залежно від вибору армуючих матеріалів поділяють композиційні матеріали.

2. Розглянути структуру й властивості композиційних матеріалів. Записати в зошит: а) чим вирізняється мікроструктура трьох основних класів композиційних матеріалів; б) чому на практиці відносно широке застосування одержали лише дві групи матеріалів: високоміцній жаростійкі; в) чим утруднене створення композиційних матеріалів, армованих ниткоподібними монокристаллами ("вусами"); г) за рахунок чого можна досягнути максимального зміцнювального ефекту в композиційних матеріалах; д) теоретично на прикладі полімерних композиційних матеріалів було показано, що максимальний вміст армуючої фази становить близько 88-90%. Однак застосування безперервних волокон необмеженої довжини далеко не завжди можливе з технологічної точки зору – чому?

3. Вивчити способи одержання композиційних матеріалів та описати технології одержання виробів з них.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Схарактеризувати чим вирізняються властивості звичайних матеріалів від композиційних.

2. Що поєднує композиційні матеріали незалежно від їхнього походження? Як називають складові композиційних матеріалів?

3. При яких умовах можливе сучасне визначення композиційних матеріалів?

4. Який компонент композиційних матеріалів надає готовому виробу потрібну форму, захищає від можливих пошкоджень і водночас надає запроектовані міцність і жорсткість.

5. Які властивості повинні мати армуючі компоненти? Схарактеризувати компоненти, що застосовують для армування композитних матеріалів.

7. Від чого залежить комплекс властивостей композиційного матеріалу?

8. Пояснити зміст застосування композиційних матеріалів.

9. На які головні групи залежно від вибору армуючих матеріалів поділяють композиційні матеріали.

10. Схарактеризувати структуру й властивості композиційних матеріалів.

11. Схарактеризувати способи одержання композиційних матеріалів та технології одержання виробів з композиційних матеріалів.

Практична робота № 9

АМОРФНІ МЕТАЛИ ТА СПЛАВИ

Мета: вивчити теоретичні основи одержання аморфних металів та сплавів

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Аморфні метали та сплави – це один із видів нових конструкційних матеріалів. Їх отримують шляхом дуже швидкого охолодження розплавів. Загальна теорія кристалізації рідин допускає можливість такого значного переохолодження розплавів, при якому число центрів і швидкість росту кристалів стають рівними нулю і рідина, що переходить у твердий стан, перетворюється у скло, не зазнаючи кристалізації. Тривалий час досягнути такого стану в металах не вдавалося, і багато хто висловлював сумніви відносно отримання такого стану. Однак затвердіння металів і їхніх сплавів підлягає загальним закономірностям теорії кристалізації, і це вказує на те, що в принципі такий стан отримати можна і, нарешті, в останні десятиріччя 20 століття вдалося отримати аморфні метали.

Цьому в першу чергу сприяв розвиток техніки швидкого охолодження. Був застосований спосіб, при якому падаюча вниз крапля рідкого металу розплющується між двома холодними мідними плитами. Найкращі результати отримують, вистрілюючи краплю вздовж радіуса диска-холодильника, що швидко обертається, на якому крапля під дією відцентрової сили “розтягується” до тонкої плівки. Товщина шарів в такій плівці не перевищує десятки мікрометрів. Швидкість охолодження при цьому становить 10^5 - 10^6 °C/с. У разі більших товщин розплавів отримати аморфні метали та сплави неможливо, оскільки відведення теплоти зсередини на зовні спричинить нагрівання аморфних шарів, унаслідок чого формуються кристали. Тому аморфні метали і сплави виробляють у вигляді фольги, тонких стрічок та дроту.

Аморфні метали і сплави – це метастабільні матеріали. У разі нагрівання вони легко перетворюються у кристалічні. Чим вища температура нагрівання аморфних металів, тим швидше вони перебудовуються в кристалічні. Проте за кімнатної температури навіть найменш стабільні аморфні метали за теоретичними розрахунками можуть пролежати до 200000 р.

Перші успішні дослідження з отримання аморфних металів були проведені на сплавах системи благородний метал (Au, Pd) + 17 – 25% (ат.) елемента напівпровідника (SiGe). Рентгенограми і електронограми аморфних металів такі ж, як у рідких розплавів (відсутні дифракційні плями і кільця). Електроопір близький до електроопору розплавів. Доказом аморфного стану слугує також бурхливе виділення тепла (що варто розглядати як виділення прихованої теплоти кристалізації) при нагріванні до певної температури, зазвичай в діапазоні 300 °C. При цій температурі відбувається кристалізація – перехід із аморфного в кристалічний стан; вона відбувається упродовж певного часу

відповідно до законів кристалізації. Її можна перервати, і тоді структура металу буде складатися із дрібних кристалів, оточених склоподібною фазою.

Потрійна фосфідна евтектика була першою структурною складовою, отриманою в промисловому металі. Вона утворюється при температурі біля 950°C. У 1974 р. в аморфному стані був одержаний безфосфористий чавун, з масовим вмістом вуглецю 3,8%.

До цих пір, однак, не вдалося одержати в аморфному стані чисті метали або сплави декількох металів. Для одержання швидким охолодженням аморфного стану сплав повинен (поки що) містити деяку кількість металоїду або напівпровідника.

Оскільки аморфні метали та сплави не мають кристалічної будови, то вони не мають комірок, дефектів, меж кристалітів тощо. Саме тому аморфні метали і сплави корозієстійкіші, ніж однакові за хімічним складом кристалічні сплави. Так, аморфний сплав, який складається із заліза, нікелю та хрому, не руйнується в розчині соляної кислоти, тоді як нержавіюча сталь такого самого складу в такому самому розчині руйнується зі швидкістю 10 мкм за рік. З аморфних металів і сплавів можна виготовляти фільтри, деталі кабелів, які працюють у морській воді, їх можна використовувати для виготовлення медичної апаратури тощо.

Аморфні метали та сплави мають добрі механічні властивості. Велика міцність зумовлює їх використання для армування шин, виготовлення трубок, у яких відбуваються речовини під високим тиском тощо.

Оскільки аморфні метали мають велику твердість, зносостійкість і корозієстійкість, з них виготовляють леза різальних інструментів.

На відміну від металів, що мають форму кристалів аморфні метали практично не наклепуються в разі деформації в процесі вальцювання, штампування, волочіння за температури 20 °C, а тому вироби після виготовлення не потребують відпалювання.

Ведуться пошуки промислових способів виробництва аморфних сплавів, їхнього перетворення на вироби та отримання на їхній основі композиційних матеріалів з унікальними властивостями.

Уже впроваджено в промислове виробництво спосіб захисту виробів від корозії аморфізацією їхніх приповерхневих шарів. Для цього приповерхневі шари виробів нагріваються потужними електронними або іонними пучками і швидко охолоджуються. Унаслідок таких дій приповерхневі шари стають аморфними.

Ось чому в останні роки ХХ сторіччя увага фізиків і матеріалознавців зосереджена на таких конденсованих середовищах, для яких характерне неупорядковане розташування атомів у просторі. Загальний інтерес до неупорядкованого стану англійський фізик Дж. Займан виразив у такий спосіб [1]: *«Неупорядковані фази конденсованих середовищ – сталь і скло, земля й вода, нехай і без інших стихій, вогню й повітря, – зустрічаються незрівнянно частіше й у практичному відношенні ніяк не менш важливі, ніж ідеалізовані*

монокристали, якими не настільки давно тільки й займалася фізика твердого тіла».

Серед твердих конденсованих середовищ особливої уваги заслуговує так зване металеве скло – аморфні металеві сплави з неупорядкованим розташуванням атомів у просторі. Донедавна поняття “метал” пов’язували з поняттям “кристал”, атоми якого розташовані в просторі чітко впорядковані. Однак на початку 60-х років у науковому світі поширилися чутки про отримані металеві сплави, котрі не мають кристалічної структури. ***Метали й сплави з безладним розташуванням атомів стали називати аморфним металевим склом***, віддаючи належне тій аналогії, яка існує між неупорядкованою структурою металевих сплавів й неорганічним склом.

Відкриття аморфних металів – великий внесок у науку про метали, що істотно змінило наші уявлення про них. Виявилося, що аморфні метали різко відрізняються за своїми властивостями від металевих кристалів, для яких характерне впорядковане розташування атомів.

Формування аморфної структури металів і сплавів призводить до фундаментальних змін магнітних, електричних, механічних, надпровідних і інших властивостей. Деякі з них виявилися дуже цікавими як для науки, так і для практики. Цінність інших властивостей повністю ще не розкрита. Розглянемо дивний світ речовин, в основі якого лежить вільне розташування атомів у просторі.

Методи одержання аморфних металевих сплавів

Загартування з рідкого стану. Добре відомо, що атоми розплавленого металу не мають фіксованого положення в просторі. Тому давно виникла ідея "заморозити" (шляхом дуже швидкого охолодження) безладне розташування атомів, характерне для рідини. Довгий час структуру рідкого металу не вдавалося відтворити у твердому стані. Проблема полягала в тому, що в процесі охолодження атоми встигали перешикуватися, утворюючи кристал (або багато кристаликів). Тридцять п’ять років тому вчені з’ясували, що при охолодженні металевих розплавів процесу кристалізації можна запобігти, якщо охолоджувати його зі швидкістю 10^6 – 10^8 К/с. При цьому кристалізації не відбувається, тому що за настільки короткий час атоми не встигають переміститися на відстань, яка дозволила б їм сформувати кристалічні ґратки.

На початку 60-х років було показано, що можна одержати аморфну структуру сплаву, охолоджуючи рідкий розплав на холодній металевій основі. Найбільше часто на практиці використовуються два методи: у першому рідкий метал наносять на зовнішню циліндричну поверхню обертового диска (колеса), у другому розплав захоплюється обертовим диском.

На рис. 9.1 представлені схеми обладнань, що зреалізовують зазначені методи. Обруч металевих дисків або циліндрів виготовляється з матеріалу, що має добру теплопровідність (мідь, бронза, латунь).

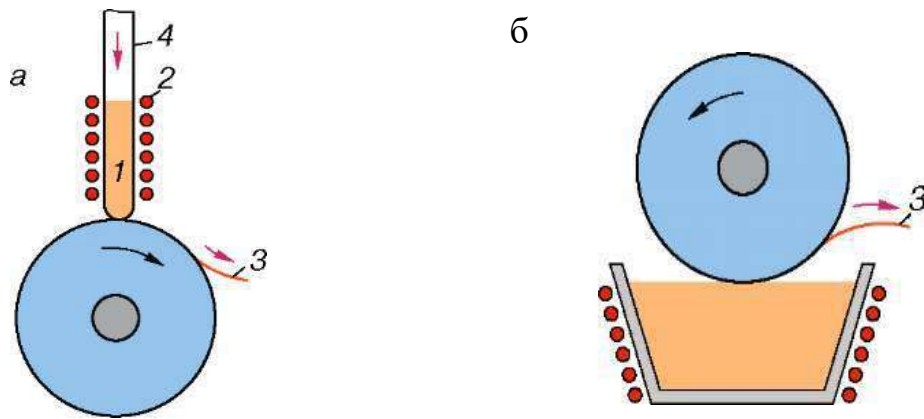


Рис. 9.1. Схеми обладнань для одержання аморфних сплавів загартуванням з рідкого стану: а – нанесення розплаву на обертовий металевий диск або циліндр; б – витягання розплаву обертовим диском; 1 – розплав, 2 – нагрівальне обладнання (індукційна піч), 3 – стрічка аморфного сплаву, 4 – кварцова трубка.

Струмінь розплавленого металу впливає під невеликим тиском (0,2 атм) через інжекторне сопло, яке зроблено із плавненого кварцу або окису алюмінію, і попадає на поверхню колеса, що швидко обертається й твердіє у вигляді безперервної стрічки шириною від 1 до 20 мм і товщиною 20 – 40 мкм. У другому методі загострений обід диска захоплює розплав, який потім твердіє і мимовільно відділяється у вигляді коротких дротиків. Частота обертання диска або циліндра повинна бути такою, щоб забезпечити лінійну швидкість обода не менш 50 м/с.

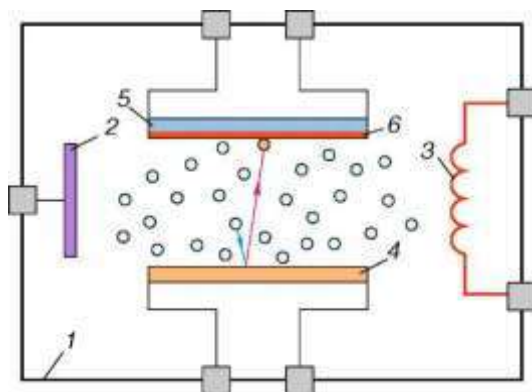


Рис. 9.2. Схема установки для чотирьохелектродного розпилення:
1– вакуумна камера, 2– анод,
3– катод, 4– мішень,
5– підкладка,
6 – аморфний матеріал

Іонно-плазмове розпилення.

Інший спосіб одержання металевого скла – високошвидкісне іонно-плазмове розпилення металів і сплавів [2]. Найбільше поширення одержало обладнання, засноване на чотирьохелектродній схемі розпилення (рис. 9.2). Уся система перебуває у вакуумній камері, що містить газ аргон під тиском 0,5 Па. Нагріваючи електричним струмом вольфрамову спіраль 3, “добувають” електрони, які переміщуються у бік анода 2 під дією потенціалу, створюваного джерелом високої напруги (порядку 3 кВ). Під час руху електрони зустрічаються з атомами

аргону й іонізують їх. Іони аргону утворюють плазму.

Після того як установився безперервний процес створення іонів, тобто “запалилася” плазма, до мішені **4** прикладається негативний потенціал, щоб витягнути позитивно заряджені іони інертного газу із плазми й направити їх на мішень. Іони аргону, маючи значно більшу енергію, зустрічаються з поверхневими атомами мішені й вибивають їх. Цей процес називається розпиленням. Атоми, що розпорошуються, залишають мішень і осаджуються на підкладку **5**. Процес ведуть отже, щоб атоми, що залишають мішень, мали невелику кінетичну енергію. Потрапляючи на підкладку, вони не відскакують, як пружні м'ячики, а відразу ж прилипають до її поверхні, тобто заморожуються. Цей процес осадження атомів на холодній підкладці еквівалентний охолодженню з дуже високою швидкістю. Розрахунки показують, що швидкість охолодження досягає значень 10^{10}K/c . Аморфні металеві сплави виходять у вигляді напиленого шару **6** товщиною від 1 до 1000 мкм.

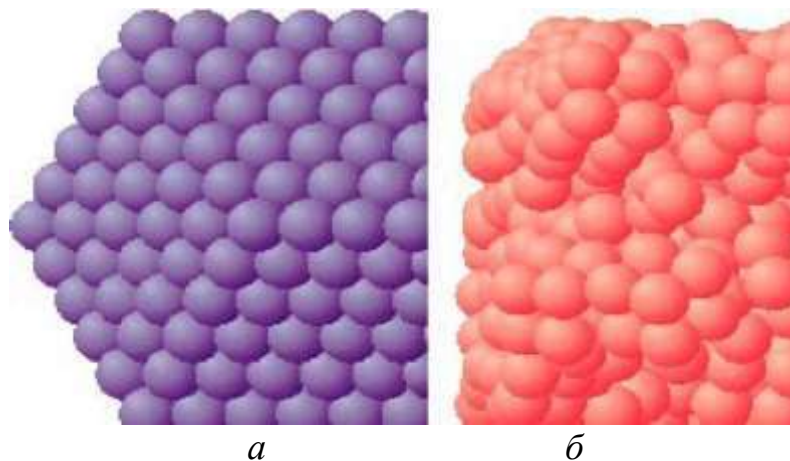


Рис. 9.3. Комп'ютерні моделі структури далекого (а) і ближнього (б) порядку

Відразу ж після одержання аморфних металевих сплавів (АМС) виникли питання, пов'язані з їхньою атомною структурою. Чи змінився структурний хаос атомів, властивий рідкому стану, при швидкому охолодженні? Якщо змінився, то яким стало нове структурне безладдя? На жаль, відповіді на ці питання непрості. Труднощі пов'язані ще й з тим, що дотепер немає прямих експериментальних методів, які могли б дати однозначну відповідь про структуру аморфних сплавів. Проте за допомогою рентгенівської, нейтронної, електронної дифракції було показано, що в АМС є більш-менш чітко обумовлений на відстані двох-трьох сусідніх атомів так званий близький порядок [3]. Щоб розібратися в сутності цього поняття, скористаємося модельними уявленнями, які слугують для ілюстрації просторового розташування атомів у кристалічних ґратках. У таких моделях атоми вважаються кульками. Структура кристала утворюється в результаті багаторазового повторення в трьох напрямках одиничної елементарної комірки. Елементарна комірка – це група атомів, взаємне розташування яких однозначно визначене. На рис. 8.3, а представлена модель структури кристала,

елементарною коміркою якої слугує група з восьми атомів, розташованих у вершинах куба. Переміщуючи елементарну комірку уздовж трьох взаємно перпендикулярних напрямків, можна побудувати весь об'ємний кристал. Розташування атомів у вигляді нескінченних рядів, що багаторазово повторюється в просторі, називають далеким порядком.

Близький порядок, що лежить в основі структури аморфних сплавів, є метастабільною системою. При нагріванні до температури кристалізації T_x він перебудовується у звичайну кристалічну структуру. У середньому для більшості аморфних сплавів перебуває в межах 650-1000 К. На щастя, при кімнатній температурі аморфні сплави можуть зберігати структуру й властивості упродовж 10^4 – 10^5 років.

Особливості структури АМС позначилися й на багатьох фізичних властивостях. Так, незважаючи на те що густина аморфних сплавів на 1-2 % нижча за густину кристалічних аналогів, міцність їхня вища в 5-10 разів. Більш висока міцність пов'язана з тим, що в АМС відсутні такі дефекти, як дислокації й межі зерен, властиві кристалічному стану. Навіть вакансії (порожні місця, утворені при видаленні атомів з вузлів кристалічних ґраток) в аморфних сплавах мають іншу форму й розміри. Вони більше схожі на порожнечі чечевицеподібної форми. Ці дефекти прийнято називати вакансійноподібними. Ці порожнечі мають вигляд вузьких щілин, і в них не може розміститися атом. Наявність таких дефектів сильно утрудняє дифузію (проникнення атомів) через аморфні металеві шари.

Безладне розташування атомів у вигляді близького порядку впливає на електропровідність металевих скла. Їхній питомий електричний опір в 3-5 разів вищий, ніж у кристалічних аналогів. Це пов'язано з тим, що при русі електронів через нерегулярну структуру АМС вони зазнають набагато більше зіткнень із іонами, ніж в кристалічних ґратках.

Аморфні феромагнетики

У цей час майже всі сфери технічного застосування АМС ґрунтуються на унікальній комбінації магнітних і механічних властивостей, яке робить аморфні метали одним із ключових елементів сучасних інформаційних технологій. На жаль, магнітні властивості речовини не є тим предметом, про який легко розповісти популярно, тому спочатку нам доведеться хоча б поверхово торкнутися дивного природного феномена, що одержав назву "феромагнетизм" (від лат. *ferrum* — залізо).

При кімнатній температурі феромагнетизм характерний для трьох чистих металів: заліза (Fe), нікелю (Ni) і кобальту (Co). Кожний з атомів цих елементів має магнітний момент, тобто може розглядатися як дуже маленька магнітна стрілка або постійний магніт. Природно, магнітний момент кожного атома малий, малий настільки, що для зручного його опису застосовується спеціальна одиниця – магнетон Бору. Магнетон Бору μ_B є самою маленькою одиницею (квантом) магнетизму, і за сучасними уявленнями ніяка фізична система не

може мати відмінний від нуля магнітний момент, менший за μ_B . Величина магнетона Бору визначається за формулою

$$\mu_B = \frac{eh}{2mc} \quad (1)$$

і є комбінацією фундаментальних фізичних констант: e, m – заряд і маса електрона, h – постійна Планка і c – швидкість світла.

Виникнення феромагнетизму пов'язане із проявом так званої обмінної взаємодії, яка одержує пояснення в рамках квантової теорії. Для нас важливий результат цього процесу, який зводиться до наступного: існує певна критична температура T_C (температура Кюрі), нижче якої весь об'єм феромагнетика розбивається на області, що одержали назву доменів, усередині яких магнітні моменти атомів паралельні один одному. Температура Кюрі залежить від сорту атомів і структурного стану речовини і є однією з найважливіших характеристик феромагнетика.

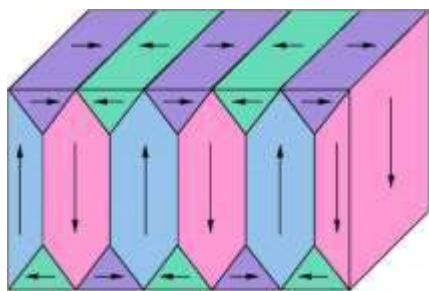


Рис. 9.4. Домена структура феромагнетика

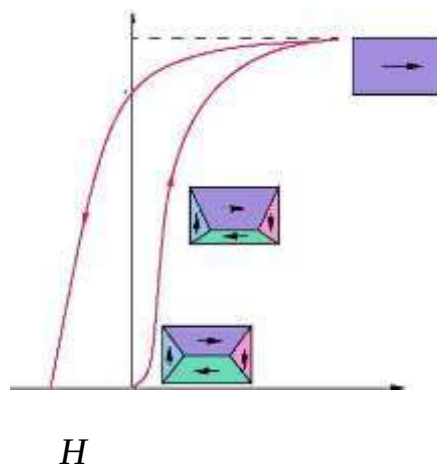


Рис. 9.5. Схематичне зображення процесу намагнічування і відповідні зміни в доменній структурі феромагнітного матеріалу

Величина магнітного поля, що виникає у речовині внаслідок упорядкування орієнтації атомних магнітних моментів, називається **намагніченістю**. У матеріалах, що не володіють феромагнетизмом, намагніченість виникає під впливом зовнішнього магнітного поля, що орієнтує магнітні моменти атомів. Усередині доменів феромагнетика намагніченість виникає мимовільно під дією сил обмінної взаємодії. Тому домени називають областями спонтанної (тобто мимовільної) намагніченості. На границі двох доменів магнітні моменти атомів поступово міняють орієнтацію в тонкому перехідному шарі, який називається доменною стінкою. Схема розташування доменів у феромагнітному матеріалі представлена на рис. 9.4.

Зміну намагніченості залежно від зовнішнього поля прийнято зображувати графічно. При цьому по осі абсцис відкладається зовнішнє

магнітне поле H , що прикладається до феромагнетика, а по осі ординат – намагніченість M . Типова крива намагніченості представлена на рис. 9.5. При відсутності зовнішнього поля намагніченість дорівнює нулю. У міру зростання зовнішнього магнітного поля відбувається рух доменних стінок отже, що обсяг доменів, спонтанна намагніченість яких паралельна зовнішньому полю, також зростає (середня частина відрізка кривої). Подальше збільшення зовнішнього поля призводить до того, що весь обсяг феромагнетика намагнічується до насичення. Максимальне значення намагніченості називають намагніченістю насичення й позначають M_s (від англ. saturation – насичення).

При зменшенні зовнішнього поля до нуля намагніченість феромагнетика не стає нульовою. Завжди залишається так звана залишкова намагніченість, яка позначається M_r (від англ. remainder – залишок). Наявність залишкової намагніченості лежить в основі існування постійних магнітів. Щоб зняти залишкову намагніченість, потрібно прикладати зовнішнє магнітне поле зі зворотним знаком (тобто в протилежному напрямку). *Значення поля, що розмагнічує, яке потрібно для того, щоб залишкова намагніченість зразка стала рівною нулю, називається коерцитивною силою* й позначається H_c . Назва не дуже вдала, ніякої сили немає, є тільки магнітне поле. Тому в наш час термін “коерцитивна сила” витісняється терміном “коерцитивне поле”.

Коерцитивне поле є дуже важливою характеристикою феромагнітного матеріалу, величина якої визначає, чи є матеріал магнітом’яким ($H_c < 100$ А/м) або магнітожорстким ($H_c > 100$ А/м). Магнітом’які матеріали застосовуються для виготовлення сердечників трансформаторів і електромагнітів, статорів електромоторів, магнітних голівок для запису й відтворення. Магнітожорсткі матеріали використовуються головним чином для виготовлення постійних магнітів.

Ще однієї важливішою характеристикою феромагнітних матеріалів (головним чином магнітом’яких) є початкова магнітна проникність

$$\mu_i = \frac{M}{H} \quad (2)$$

де H береться на висхідній ділянці кривої намагнічування рівній H_c за абсолютною величиною. Для магнітом’яких матеріалів коерцитивне поле завжди мале, тому μ_i вимірюється на початковій ділянці кривої намагнічування. Типові значення при малих (менших 1 МГц) частотах перемагнічування лежать в інтервалі 10^4 – 10^5 . З ростом частоти зміни зовнішнього поля початкова магнітна проникність кристалічних феромагнетиків зменшується до 10^2 – 10^3 .

Довгий час існувала думка, що феромагнетизм властивий тільки впорядкованим кристалічним структурам. А. І. Губанов в 1960 році першим передбачив існування феромагнетизму в аморфних металевих сплавах. Зазначимо, що феромагнетизм аморфних сплавів обумовлений наявністю в них одного, двох або всіх трьох феромагнітних елементів: заліза, нікелю й кобальту. Подвійні феромагнітні сплави можна розділити на такі групи: сплави феромагнітних елементів з перехідними металами: Fe-Au, Co-Zr, Ni-Pt і т.д.;

сплави феромагнітних елементів з неметалами: Fe-C, Co-B, Ni-P і т.д.; сплави феромагнітних елементів з одним з рідкісноземельних металів: Fe-Tb, Co-Sm, Ni-Nd і т.д. Крім подвійних розроблена велика кількість трьох-, чотирьох- і багатокомпонентних аморфних феромагнітних сплавів.

Які корисні магнітні властивості поліпшуються в результаті утворення аморфної структури? Відомо, що у звичайних феромагнетиках завжди є магнітна анізотропія³, обумовлена кристалічним порядком розташування магнітних моментів атомів. Магнітна анізотропія істотно зменшує рухливість доменних стінок і збільшує коерцитивне поле. У принципі в аморфних феромагнетиках магнітна анізотропія повинна дорівнювати нулю, оскільки відсутній кристалічний далекий порядок. Практично реальні аморфні феромагнетики все-таки мають магнітну анізотропію, яка, однак, на два порядки менше, ніж у кристалічних. Зменшення магнітної анізотропії призводить до різкого зниження коерцитивного поля до значень 0,01 А/м, що зменшує втрати при перемагнічування. Отже, аморфні металеві сплави майже завжди є магнітом'якими феромагнетиками.

Іншою корисною властивістю аморфних феромагнетиків є більш високе значення початкової магнітної проникності як на низьких (0,1-1 МГц), так і на високих (5-15 МГц) частотах. Ця властивість визначається високим питомим електричним опором аморфних феромагнетиків, що значно знижують втрати на струми Фуко.

Завершуючи опис магнітних властивостей аморфних феромагнетиків, ми доходимо висновку, що властиві їм магнітні властивості виникають завдяки невпорядкованому розташуванню атомів. Деякі із цих властивостей є унікальними й не можуть бути отримані в кристалічних сплавах.

Практичне використання аморфних сплавів

Використання аморфних сплавів як дифузійних бар'єрів. Прагнення до мініатюризації електронного обладнання призвело до того, що лінійні розміри струмоведучих доріжок, контактних площин і інших елементів сучасних інтегральних схем не перевищують 0,5-1 мкм. При субмікронних розмірах робочих елементів створюються умови для взаємного проникнення атомів – дифузії на границі поділу метал-напівпровідник. Цей процес згодом призводить до замикання струмоведучих доріжок і виходу приладу з ладу. Щоб запобігти дифузії, потрібно створити тонкий бар'єрний шар між напівпровідником і металом.

Близько десяти років тому було показано, що найкращі бар'єрні властивості мають аморфні металеві сплави [4]. Дифузія через аморфні шари сильно утруднена внаслідок нерегулярності атомної структури. Особливо добрі бар'єрні властивості мають аморфні сплави тугоплавких металів, наприклад, Re-Ta, Re-Nb.

³Магнітна анізотропія – властивість намагнічуватися неоднаково в різних напрямках.

Використання аморфних сплавів для виготовлення магнітних головок і датчиків. Як відомо, для запису й зберігання інформації використовуються феромагнітні матеріали. Внаслідок досліджень, спрямованих на збільшення інформаційної щільності, уже отримані матеріали, щільність запису на яких досягає 10^8 біт/см². При цьому розмір області, що зберігає один біт, не перевищує 1 мкм². Такі носії роблять із магнітожорстких матеріалів, що мають більше коерцитивне поле. При цьому магнітна головка, використовувана для запису інформації, повинна бути з матеріалу, що має високе значення намагніченості насичення M_s . До того ж при зчитуванні інформації важливо, щоб матеріал сердечника головки мав високу початкову магнітну проникність.

Усім цим вимогам задовольняють аморфні феромагнітні сплави. Використовуючи напилювання, можна виготовити головку, що володіє високою намагніченістю насичення $M_s = 1,2-1,5$ Тл, будь-яких можливих розмірів, здатну перемагнічувати мікроскопічні області носія (близько 0,1 мкм). Аморфні головки відносно дешеві, мають високу зносостійкість (час роботи порядку 10 000 годин), характеризуються високими значеннями початкової магнітної проникності на частотах 5-15 МГц.

Аморфні шари, отримані за допомогою іон- або плазмового напилювання, можна використовувати для створення високочутливих датчиків, сенсорних обладнань і малогабаритних трансформаторів. Нові сенсорні обладнання можна використовувати в технологічних процесах виробництва автомобілів, індустріальних роботів, у промислових вимірниках різного роду властивостей (датчики розмірів, моментів скручування, сили удару, швидкості газових потоків, обсягу рідини, що впливає, і т. п.). Сенсорні обладнання, виготовлені на основі аморфних сплавів, можуть працювати в самих складних умовах завдяки високим характеристикам пружності, ізотропності, електромагнітних і інших властивостей.

Чому виникла зацікавленість до АМС? Насамперед тому, що металеві сплави із близьким порядком розташування атомів і донині є дуже цікавими об'єктами фізики конденсованих середовищ. В останні роки отримані важливі результати при вивченні механічних, електричних і магнітних властивостей аморфних металевих матеріалів. Однак повне завершення досліджень аморфних структур ще спереду. Вимагає свого однозначного розв'язку питання про структуру близького порядку відповідно до реальної дійсності. Але ж на черзі аморфні структури, у яких відсутній навіть близький порядок.

На жаль, мало вивчений феромагнетизм аморфних систем при низьких температурах. Перші кроки в цьому напрямку показали, що є можливість створення на основі АМС принципово нового запам'ятовувального середовища з надвисокою інформаційною щільністю (сплави із властивостями спінового скла).

ПРОГРАМА ПІДГОТОВКИ ДО ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Вивчити теоретичний матеріал за даним посібником та літературними джерелами.

2. Зарисувати спрощені схеми обладнань для одержання аморфних сплавів загартуванням з рідкого стану та схему установки для чотирьохелектродного розпилення.

ЗАВДАННЯ Й МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

1. Пояснити: а) чим аморфні метали та сплави відрізняються від звичайних матеріалів; б) завдяки чому стало можливим одержання аморфних металів і сплавів; в) при якій швидкості охолодження можна отримати аморфні метали і яким способом можна досягнути такої швидкості охолодження; д) чому до цих пір, однак, не вдалося одержати в аморфному стані чисті метали або сплави декількох металів; е) чому аморфні метали і сплави корозієстійкіші, ніж однакові за хімічним складом кристалічні сплави; є) що таке аморфне металеве скло; ж) чому формування аморфної структури металів і сплавів призводить до фундаментальних змін магнітних, електричних, механічних, надпровідних і інших властивостей; з) чому вироби з аморфних металів не потребують відпалювання.

2. Описати: а) методи одержання аморфних металевих сплавів загартуванням з рідкого стану та іонно-плазмовим розпиленням; б) структуру аморфних сплавів; в) аморфні феромагнетики.

3. Розглянути практичне застосування аморфних сплавів. Записати в зошит як використовуються аморфні сплави в якості дифузійних бар'єрів та як вони використовують для виготовлення магнітних головок і датчиків.

4. Схарактеризувати перспективи застосування аморфних металів і сплавів у майбутньому.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Чим аморфні метали та сплави різняться від звичайних матеріалів та завдяки чому стало можливим одержання аморфних металів і сплавів.

2. Яка швидкість охолодження потрібна для отримання аморфних металів і яким способом можна досягнути такої швидкості охолодження.

3. Чому досі не вдалося одержати в аморфному стані чисті метали або сплави декількох металів, а також чому аморфні метали і сплави більш корозієстійкі, ніж однакові за хімічним складом кристалічні сплави.

4. Що таке аморфне металеве скло? Чому формування аморфної структури металів і сплавів призводить до фундаментальних змін магнітних, електричних, механічних, надпровідних і інших властивостей? Чому вироби з аморфних металів не потребують відпалювання.

5. Схарактеризувати методи одержання аморфних металевих сплавів загартуванням з рідкого стану та іонно-плазмовим розпиленням.

6. Схарактеризувати практичне застосування аморфних металів і сплавів та перспективи їх застосування в майбутньому.

Практична робота № 10

ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ПОЛІМЕРІВ І ПЛАСТМАС

Мета: вивчити теоретичні основи технології виробництва полімерів і пластмас.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Загальні відомості про полімери, класифікація полімерів. Вирішення багатьох актуальних народногосподарських завдань – підвищення якості, надійності і довговічності виробів, економія металу, боротьба з корозією – усе це безпосередньо пов'язане з використанням полімерів і виробів з них. Основні споживачі таких виробів – машинобудування, літакобудування, суднобудування, атомна промисловість, космічна техніка, сільське господарство, харчова, легка й інша галузі промисловості. Переважне використання полімерів пов'язане з поєднанням цінних властивостей у полімерних виробах (висока механічна міцність, низька щільність, стійкість в агресивних середовищах, еластичність, стійкість до зносу тощо) з високою технологічністю процесів їхнього виготовлення, а також з різноманітною і доступною сировинною базою.

Полімери – це речовини природного або штучного походження, макромолекули яких складаються з однакових, багаторазово повторюваних груп атомів, що називаються мономерними або елементарними ланками. Число елементарних ланок, що входять до складу макромолекули, може складати від 100 до 1000 і більше.

Властивості полімерів залежать від хімічного складу елементарних ланок і від структури полімерів.

В основу існуючих класифікацій полімерів покладені такі ознаки: хімічний склад основного ланцюга, структура ланцюга, відношення до нагрівання, метод одержання.

За хімічним складом основного ланцюга полімери розділяють на карболанцюгові (центральный ланцюг складається тільки з атомів Карбону (вуглецю) та гетероланцюгові – здебільшогоу ланцюзі можуть бути інші елементи – Оксиген, Нітроген, Сульфур, Фосфор, Силіцій і под. Приклади карболанцюгових полімерів:

Поліетилен $(-CH_2-CH_2-)n$, полівінілхлорид: $(-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-)n$,

полістирол: $(-CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-)n$ та ін.

Приклади гетероланцюгових полімерів: поліформальдегід $(-CH_2-O-)n$,

капрон: $(-\overset{\overset{O}{||}}{C}-(CH_2)_5-\underset{\underset{H}{|}}{N}-)n$ тощо.

Різні структури макромолекул дозволяють розрізняти полімери лінійної, розгалуженої і тривимірної (сітчастої) структури (рис. 10.1).

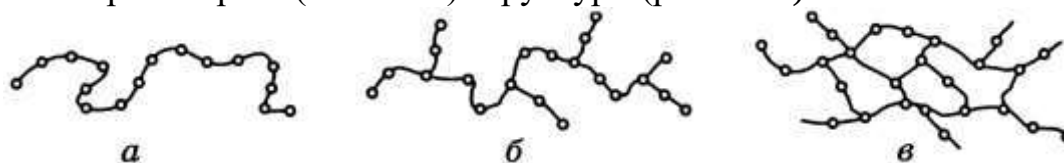


Рис. 10.1. Схема будови макромолекул полімерів: а – лінійна; б – розгалужена; в - сітчаста

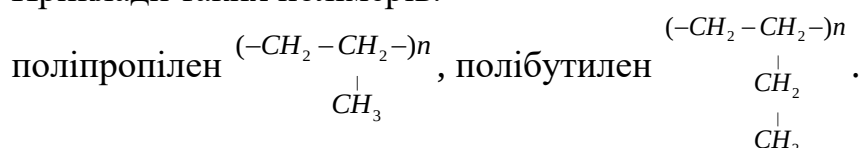
Полімери лінійної структури мають нерозгалужені молекули, подібні до нитки, з відношенням довжини до розміру поперечного перерізу порядку 1000 : 1. При цьому молекули можуть бути вигнутими або згорнутими в спіралі. Полімери, що складаються з молекул лінійної будови, легко плавляться, добре розчиняються в органічних розчинниках.

Приклади полімерів лінійної будови: поліетилен, полівінілхлорид, поліформальдегід, капрон і ін.

Макромолекули полімерів розгалуженої структури мають довгий основний ланцюг, до якого приєднані короткі гілки.

Полімери розгалуженої структури, основний ланцюг макромолекули яких відрізняється за хімічним складом від бічних ланцюжків, як правило, менш еластичні, при нагріванні розм'якшуються, але важко плавляться, у розчинниках лише набухають.

Приклади таких полімерів:



Макромолекули полімерів тривимірної(сітчастої) структури одержують внаслідок: зв'язування (зшивання) лінійних і розгалужених ланцюгів поперечними зв'язками (містками). Ці полімери бувають твердими або каучукоподібними, не розчиняються ні в яких розчинниках і лише іноді здатні набухати. Приклади таких полімерів: гума, фенолоформальдегідні смоли в кінцевій стадії смолоутворення й інші поліконденсаційні смоли.

Стосовно нагрівання розрізняють термопластичні та термореактивні полімери. Термопластичні полімери можна багаторазово нагрівати до температури плавлення і охолоджувати без зміни хімічного складу і структури. Приклади таких полімерів – поліетилен, поліпропілен і ін.

Термореактивні полімери при нагріванні спочатку плавляться, а потім тверднуть, втрачаючи здатність плавитися знову. Такі полімери мають у макромолекулах кратні зв'язки або активні (функціональні) групи, що, реагуючи при нагріванні, зв'язують макромолекули між собою, утворюючи просторову структуру. Цей процес є необоротним. До термореактивних належать деякі фенолоформальдегідні полімери.

За методом **виробництва** полімери розділяють на полімеризаційні та поліконденсаційні, тобто відомі два методу синтезу полімерів, що істотно

відрізняються: полімеризація і поліконденсація. До полімеризаційних полімерів належать поліетилен, полівінілхлорид, полістирол і ін., до поліконденсаційних - капрон, фенолоформальдегідні смоли й ін.

Методи синтезу полімерів

Метод полімеризації. Реакцією **полімеризації** називається процес з'єднання багатьох молекул мономера в одну велику молекулу полімера, за рахунок розриву подвійних зв'язків або розкриття циклу. Побічні продукти реакції при цьому відсутні.

Для одержання полімерів необхідних властивостей застосовується також сополімеризація, тобто спільна полімеризація двох і більше різних мономерів.

Процеси полімеризації здійснюються в блоці (або в масі), в розчині, в емульсії і суспензії (краплинна або бісерна полімеризація).

При блоковій полімеризації полімер утворюється в середовищі мономера, і в міру зростання концентрації полімеру в'язкість середовища збільшується, що обумовлює його нерівномірне нагрівання і неоднорідний склад. Цим методом одержують листові матеріали з полістиролу, поліетилену, поліметилмета-крилату, натрійбутадієнового каучуку і т. п.

При полімеризації в емульсії мономер змішується з ініціатором і емульгатором у воді (частки мономера знаходяться в завислому стані), при нагріванні в полімер перетворюються емульсії. Емульсійний спосіб простий, дає полімер більш однорідного складу, ніж блоковий, та застосовується при одержанні полівінілхлориду, полістиролу, деяких марок і різних сополімерів бутадієну, вінілацетату, акрилонітрилу й ін.

Полімеризація в розчині відбувається із застосуванням речовин, у яких розчиняються мономер і полімер або тільки мономер. У першому разі одержують розчин полімеру, що застосовують як лак, або виділяють з нього полімер випаровуванням розчинника. В другому разі полімер випадає у вигляді осаду з розчину і відокремлюється фільтруванням. Одержувані полімери різняться однорідністю складу (полівінілацетат, полібутилакрилат і ін.).

Краплинна або суспензійна полімеризація полягає в тому, що мономер рівномірно розподіляється (диспергується) у воді; ініціатори полімеризації, застосовувані при цьому, розчиняються в мономері, але нерозчинні у воді.

Полімеризація відбувається в кожній великій краплі мономера розміром 0,05...0,3 см (на відміну від емульсії, де розмір краплі складає 10^{-4} ... 10^{-3} см). Полімер утворюється у вигляді твердих часток, що не розчиняються у воді, і відокремлюється фільтруванням.

Метод поліконденсації. Реакцією **поліконденсації** називається утворення високомолекулярної сполуки внаслідок взаємодії великої кількості молекул двох або кількох різних мономерів з одночасним виділенням побічних низькомолекулярних продуктів реакції (H_2O , NH_3 , HCl , CO_2 та под.).

Полімери, що утворюються при поліконденсації, мають як лінійну (поліаміди, поліефіри, полікарбонати), так і просторову структуру

(амінокислоти, фенолоальдегідні смоли). Відбувається процес поліконденсації в розплаві, в розчині і на поверхні двох фаз.

Сировина для синтезу полімерів. Для проведення процесів, синтезу полімерів необхідні різні мономері, що одержують на основі продуктів переробки деревини і паливних копалин: кам'яного вугілля, нафти, природних і нафтових супутніх газів.

Різноманіття продукції промисловості органічного синтезу обумовлює необхідність у досить різноманітних сировинних матеріалах. Так, наприклад, асортимент тільки основних видів пластмас налічує багато десятків найменувань. Сировина для виробництва включає більш як 300 різних хімічних продуктів і напівпродуктів.

Сировину для виробництва полімерів можна умовно розділити на такі групи: коксохімічна – бензол, фенол, ксилоли, крезолі, резорцин, фенантрен, ацетанафтен, етилен, нафталін; нафтохімічна, що одержується при переробці нафти, нафтопродуктів і побічних газів нафтовидобутку, – етилен, пропілен, бутилен, ацетилен, бензол, фенол, ацетон; сировина, одержувана при переробці природного газу, – ацетилен, метанол, аміак, карбамід; мінеральна сировина – хлор, сірчана кислота, оксид кальцію; рослинна сировина – целюлоза, фурфурол і ін.

Нафтохімічна сировина і продукти переробки природних газів складають 90...95% від загального обсягу сировини усіх видів.

Пластичні маси і виробництво виробів з них

Класифікація пластмас. Пластмаси – матеріали, що одержують на основі природних або синтетичних полімерів, здатні при нагріванні переходити до пластичного стану і під тиском здобувати форму, що стійко зберігається після охолодження або тужавіння і при подальшій експлуатації.

У залежності від складу розрізняють пластмаси **прості** (ненаповнені) і складні (наповнені).

Прості пластмаси складаються тільки з полімерів (іноді з добавкою пластифікатора). До них відноситься поліетилен, полівінілхлорид, полістирол, органічне скло.

Складні пластмаси містять, крім полімерів, низку компонентів в залежності від вимог до властивостей матеріалу. До них належать фенопласти, амінопласти і т. п., наприклад, пластикат полівінілхлориду, що містить полівінілхлорид, пластифікатор, наповнювач і інші компоненти.

Основні компоненти складних пластмас: сполучні речовини, наповнювачі, пластифікатори, змашувальні речовини, речовини, що сприяють затвердінню, каталізатори, стабілізатори, барвники та ін.

Сполучна смола забезпечує зчеплення компонентів пластмаси, здатність спочатку при нагріванні формуватись, а потім при охолодженні переходити у твердий стан. Вміст смоли в композиції становить звичайно 40-50 %.

Наповнювачі додають пластмасам цінні експлуатаційні властивості – міцність, термостійкість тощо, а також знижують вартість пластмасових виробів.

Наповнювачі становлять до 60 % композиції. Як наповнювачі звичайно застосовують дешеві органічні і неорганічні матеріали у вигляді волокон, шаруватих матеріалів: деревне борошно, сажу, целюлозу, скловолокно, папір, азбест, графіт і т. п.

Пластифікатори знижують температуру переходу смоли в текучий пластичний стан, полегшуючи тим самим переробку пластмаси у виріб. Як пластифікатори застосовують висококиплячі рідкі, рідше тверді речовини, такі як фталати; алкіл- і арилфосфати й ін.

Речовини, що змащують, вводять у композицію для полегшення виштовхування готових виробів із прес-форми, до них належать солі стеаринової кислоти, воски.

Затверджувальні речовини сприяють переходові смоли в неплавкий і нерозчинний стан завдяки зшивці лінійних ланцюгів макромолекул у тривимірну структуру з поперечними зв'язками. Як затверджувачі застосовують поліаміни й інші речовини залежно від вихідної смоли.

Загальні властивості пластмас. Найважливіші фізико-механічні властивості пластмас – низька щільність, досить високі міцність та електроізоляційна властивість, хімічна стійкість, низька теплопровідність. Крім того, пластмаси можуть бути оптично- і радіопрозорими, пружними або еластичними. З них легко формуються вироби.

Густина різних пластмас складає 900...2500 кг/м³, тобто вони в середньому в 2 рази легші за алюміній, у 5-8 разів легші від сталі, міді, свинцю, бронзи.

Механічні властивості пластмас значною мірою залежать від наявності в їхньому складі наповнювачів. Найбільш високу міцність мають пластмаси з волокнистими або шаруватими наповнювачами (азбест, скловолокно, скляна або бавовняна тканина, папір, деревна шпона). Наприклад, скловолокніти мають межу міцності при стиску 130 МПа, при вигині – 100 МПа, при розтяганні – 80 МПа.

Пластмаси не проводять електричний струм, окремі види їх є найкращими діелектриками в сучасній техніці.

На відміну від металів, більшість пластмас не взаємодіють не тільки з водою, а й з різними кислотами, лугами і без антикорозійного покриття використовуються в хімічному машинобудуванні. Фрикційні властивості пластмас змінюються в широких межах. Пластмаси, що характеризуються низьким коефіцієнтом тертя і швидкістю зношування, використовуються для виготовлення підшипників ковзання, що не вимагають змащення або в яких в якості мастильного матеріалу використовуються вода та водні емульсії. Пластмаси, що мають при терті без мастильного матеріалу високі фрикційні властивості при досить малій швидкості зношування, застосовуються як гальмовий матеріал.

Крім перерахованих фізико-механічних властивостей, пластмаси мають і недоліки, що звужують сферу їхнього застосування. Так, більшість пластмас мають низьку теплостійкість (70-250 °С), хоча деякі пластмаси перебувають у робочому стані при нагріванні до 300-350 °С. Низька теплостійкість значною мірою обмежує застосування пластичних мас, особливо як замінників металів.

При нагріванні пластмас відбувається значне збільшення їхнього об'єму. Коефіцієнт температурного розширення їх складає $(25-120) \cdot 10^{-6} \cdot 1/^\circ\text{C}$ (сталі – $11 \cdot 10^{-6} \cdot 1/^\circ\text{C}$). Це в поєднанні з малою теплопровідністю пластмас обумовлює значні залишкові внутрішні напруження у виробах, появу в них тріщин при різких змінах температури.

Крім того, при використанні пластмас потрібно враховувати їхню здатність до старіння, тобто зниження з часом показників деяких фізико-механічних властивостей.

Технологія одержання виробів із пластмас

Вироби з пластмас найчастіше одержують методами: **гарячого пресування, лиття під тиском, екструзії (видавлювання), видування, обробки різанням.**

Пресування застосовується головним чином для переробки термореактивних пластмас. Дозований прес-матеріал у вигляді порошку, волокнистої маси або попередньо відпресованої таблетки завантажується в нагріту до 130-190 °С металеву форму і пресується під тиском 20-60 МПа (рис. 10.2).

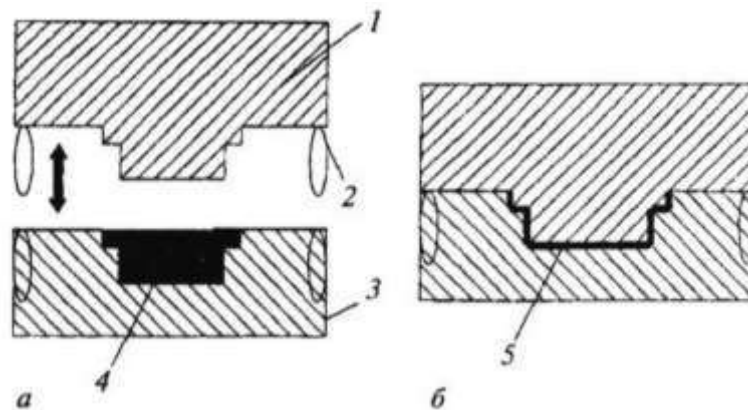


Рис. 10.2. Схема прямого пресування виробів із пластмас:
а – форма відкрита; б – закрита; 1 – пуансон; 2 – направляючі стрижні;
3 – матриця; 4 – прес-матеріал; 5 – виріб

Пресуванням гарячим способом одержують також шаруваті матеріали, що являють собою тканину, папір або деревну шпону, просочені розчином фенолоальдегідної смоли або карбамідної смоли і спресовані в аркуші, трубки або профілі.

Лиття під тиском найбільш раціональне при використанні як формувального матеріалу термопластичних пластмас (рис. 10.3). При цьому способі розм'якшена при нагріванні пластмаса видавлюється через ливникові канали в порожнини закритої форми.

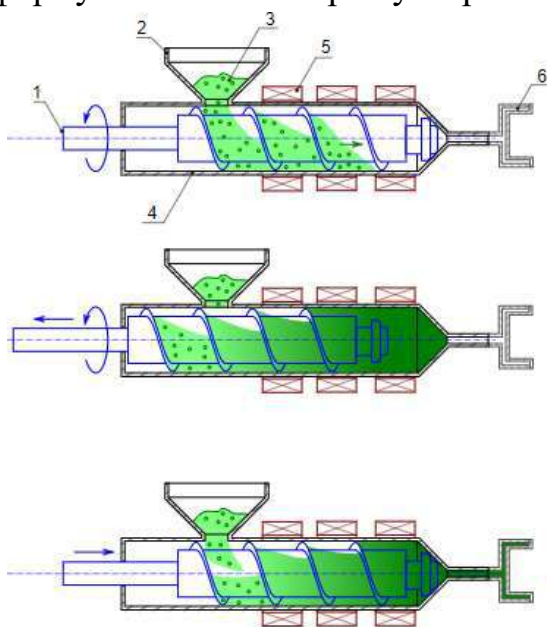


Рис. 10.3. Лиття пластмас під тиском: 1 - шнек; 2 - бункер; 3 - гранульований матеріал; 4 - циліндр ливарної машини; 5 - система нагрівання; 6 - формувальна порожнина прес-форми

Екструзія (видавлювання) є окремим випадком лиття під тиском. Цим способом із пластмас виготовляють труби, прутки, різні профілі, а також наносять ізолюючу оболонку на електропроводи.

Видування застосовується для формування порожніх і відкритих виробів з термопластичних матеріалів. Заготовка у вигляді нагрітих листа, трубки або двох листів розміщується між двома половинками роз'ємної металевої форми, що має отвори (сопла) для підведення гарячого повітря, що нагнітається під лист, у трубку або між листами. Розм'якшена заготовка під тиском повітря витягується і заповнює форму. Цим способом одержують вироби з полістиролу, поліакрилів, целулоїду й ацетилцелюлози.

Обробці різанням піддають вироби, виготовлені пресуванням або литтям, для видалення деяких дефектів. Крім цього, різанням виконують отвори, різьблення, пази у виробах, що не можуть бути отримані в процесі їхнього пресування або лиття.

ПРОГРАМА ПІДГОТОВКИ ДО ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Вивчити теоретичний матеріал за цим посібником та навчальною літературою.
2. Зарисувати схему будови лінійної, розгалуженої і сітчастої макромолекул полімерів.

ЗАВДАННЯ Й МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

1. Вивчити теоретичні основи технології виробництва полімерів і пластмас.
2. Пояснити: а) що таке полімери? Як їх класифікують? б) в чому суть двох методів синтезу полімерів, що істотно відрізняються? в) що слугує сировиною для синтезу полімерів і на які групи її можна розділити? г) що таке пластмаси? Які вони бувають залежно від складу? д) які основні компоненти

утворюють складні пластмаси та їх призначення? ж) які фізико-механічні властивості типові для пластмас? є) які недоліки звужують сферу застосування пластмас? е) якими методами найчастіше одержують вироби з пластмас?

3. Описати технологію одержання виробів із пластмас.

.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Які варіанти класифікацій полімерів ви знаєте?

2. У чому відмінність одержання полімерів методом полімеризації і поліконденсації?

3. Схарактеризувати основні компоненти складних пластмас, їхню роль у композиції.

4. Схарактеризувати найбільш цінні фізико-механічні властивості пластмас та їхні галузі застосування.

5. Схарактеризувати технологію одержання виробів із пластмас.

Практична робота № 11

ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВАГУМИ І ГУМОВИХ ДЕТАЛЕЙ

Мета: вивчити теоретичні основи одержання виробів з гуми.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Гумою називають високомолекулярні матеріали, які отримують при вулканізації суміші натурального або синтетичного каучуку з різними наповнювачами (інгредієнтами).

Гума є штучним матеріалом (продукт переробки каучуків) і має низку дуже важливих, специфічних технічних властивостей:

- 1) високу еластичність;
- 2) здатність поглинати вібрації і ударні навантаження;
- 3) низьку тепло- і звукопровідність;
- 4) відносно добру механічну міцність;
- 5) високий опір стиранню;
- 6) добру електроізоляційність;
- 7) газо- і водонепроникність;
- 8) тривкість до дій багатьох агресивних середовищ;
- 9) хімічну тривкість;
- 10) малу вагу, густину тощо.

Таке поєднання вказаних вище властивостей характерне тільки для гуми і робить її унікальним матеріалом, в якому найбільше цінується висока еластичність, тобто здатність відновлювати свою попередню форму після припинення дії сил, що викликають деформацію. Як конструкційний матеріал гума, завдяки своїм властивостям, знайшла широке застосування в самих різних областях.

Гумові технічні вироби застосовуються для:

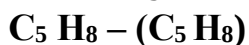
- 1) обладнання рухомих пристроїв (приводні ремні, транспортні стрічки тощо);
- 2) подачі води, рідкого палива, кислот, масла, пари і повітря, (рукава напірні і всмоктувальні);
- 3) амортизації (гумові підвіски, опори, буфери, амортизатори);
- 4) ущільнення рухомих і нерухомих контактів (сальники, манжети, клапани, мембрани, прокладкові кільця, шнури, пластини);
- 5) електроізоляції (деталі низько- і височастотної апаратури, ізоляційні трубки, ізолюючі стрічки, ебоніт);
- 6) захисту хімічної апаратури;
- 7) виготовлення повітряних і водоплавних засобів, будівельних конструкцій тощо.

Номенклатура гумових виробів нараховує біля 40 000 найменувань. Так, наприклад, тільки на автомобілі кількість деталей виготовлених із гуми

перевищує 500, а їх маса складає біля 5 % загальної маси легкового автомобіля і більше 10 % вантажного автомобіля.

Вихідні матеріали для отримання гуми

Основою гумової суміші є каучук. Каучук поділяється на натуральний і синтетичний. Природний полімер – каучук свою назву отримав від індійського слова “као чоу”, що означає – “сльози дерева”, які появляються на каучуконосному дереві при його надрізі. Натуральний каучук добувають головним чином із молокоподібного соку (**латексу**) дерева, яке називається – гевея. Гевея містить в собі до 40 % латексу. Відомі також і інші каучуконосні рослини коксагиз, таусагиз, однак вони містять в собі латексу значно менше, ніж гевея. В хімічному відношенні натуральний каучук здебільшого полімер ненасиченого вуглеводню **ізопрену**:



Молекула натурального каучуку складається із тисяч ланок ізопрену і, що особливо важливо, однаково побудованих і періодично розміщених по всьому полімерному ланцюгу. Відношення довжини молекули до її поперечного перерізу більше 20 000, а середня молекулярна маса каучуку складає 1,6-2,6 млн. одиниць.

Молекула каучуку має лінійну структуру, являє собою довгі нитки, вигнуті, переплутані, скручені в клубки, і кінці їх зближені. Молекулу каучуку порівнюють з круглою незамкненою пружиною, при розведенні кінців якої вона намагається зберегти попередню форму і розміри.

При розтягу каучуку його молекули розпрямляються, орієнтуючись за напрямом розтягуючого зусилля, а при зніманні навантаження під дією внутрішнього теплового руху повертаються в попереднє положення. При критичному навантаженні відбувається розрив внаслідок зміщення молекул одна відносно одної. Висока еластичність натурального каучуку обумовлюється характером будови його молекул і взаємодією між ними.

Каучук легко вступає в хімічні реакції із киснем, галогенами, сіркою і іншими елементами завдяки його ненасиченій хімічній природі. Так, уже при кімнатній температурі кисень, і особливо озон, втілюючись в молекули каучуку, розривають їх на більш дрібні, а каучук, руйнуючись стає крихким і втрачає свої цінні властивості.

Як уже вказувалось вище натуральний каучук має цілий комплекс позитивних властивостей. Однак уже наприкінці 20-х років у всьому світі, і перш за все у високорозвинутих країнах, де були відсутні джерела натурального каучуку, виникла необхідність в його заміні синтетичним продуктом. Причин тут декілька: дефіцитність, висока вартість, залежність від імпорту натурального каучуку.

Перший в світі промисловий синтетичний каучук – натрійбутадієновий виготовляли на базі етилового спирту, отриманого із харчових крохмаломістких продуктів. Тепер хімічна промисловість випускає десятки різновидностей синтетичних каучуків, використовуючи для цього здебільшого найбільш економічну сировину – супутні нафтові гази і гази крекінгу. Це дозволяє отримати каучуки низької вартості.

За своїми властивостями деякі синтетичні каучуки переважають натуральні, але довгий час програвали їм в еластичності. В той же час від еластичності залежить величина міжмолекулярного тертя в гумі при деформаціях і ступінь її нагрівання, що дуже важливо для шинних гум.

Однак, ні натуральний, ні синтетичний каучуки не мають тих властивостей, які вимагаються від гуми. Каучук при зниженні температури стає крихким, а при нагріванні втрачає еластичність і перетворюється в пластичний, маломіцний, легкокорозійний в нафтопродуктах матеріал. Тому каучук змішують з іншими інгредієнтами і піддають вулканізації.

Вулканізація

Вулканізація – це процес обробки відформованого з сирової гуми виробу з метою підвищення його міцності, твердості та інших фізико-механічних властивостей. Вулканізацію проводять в автоклавах або котлах при температурі 130...150°C і тиску 0,1...0,4 МПа. В цих умовах вулканізуючі речовини взаємодіють з лінійними молекулами каучуку, відбувається їх укрупнення і утворення сітчастої структури. Внаслідок цього значно зменшується пластичність каучуку, він набуває еластичності, міцності, нерозчинності в нафтопродуктах, температурну тривкість, тривкість до зношування і інші цінні властивості.

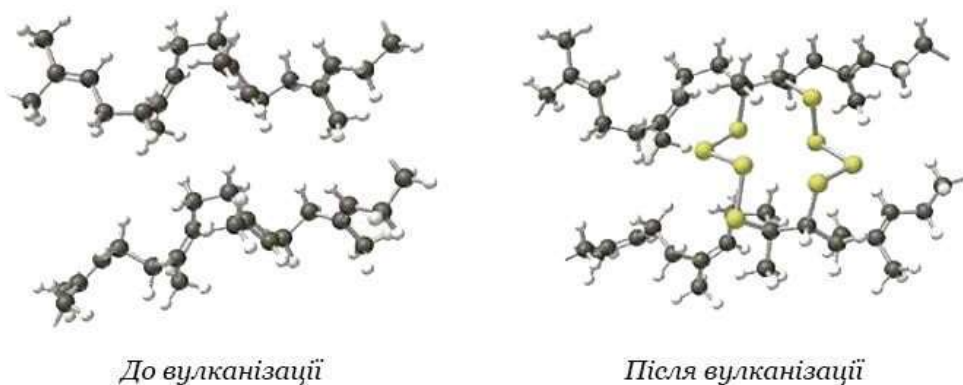


Рис. 11.1. Вулканізація каучуку

Основним вулканізуючим реагентом для шинних гум слугує сірка (рис. 11.1), її вміст в гумовій суміші від 15 до 4 % від маси каучуку. Вперше вулканізація була відкрита в 1839 р. Ч. Гудіаром в США і 1843 р. Т. Геннококом у Великобританії.

Процес вулканізації за допомогою сірки полягає в нагріванні гумової суміші до певної температури і витримці її при цій температурі на протязі часу,

достатнього для того, щоб атоми сірки з'єднали в деяких місцях молекули каучуку, утворивши гуму – матеріал з просторовою структурою молекул, що має нові властивості, відмінні від властивостей каучуку.

Від кількості сірки залежить твердість гуми. При вмісті сірки 40-60 % від маси каучуку він перетворюється в ебоніт – високотвердий матеріал, який зазнає механічній обробці різанням.

Вулканізація гумової суміші відбувається на протязі певного часу і може здійснюватися в широкому діапазоні температур. Для кожної гумової суміші встановлюється оптимальна температура і час вулканізації. Температура вулканізації повинна бути вище температури плавлення сірки і нижче температури плавлення каучуку. Для гум, із яких виготовляються шини вона рівна 130-140°C.

Інгредієнти гумової суміші

Інгредієнтами гумової суміші є **прискорювачі вулканізації**, які скорочують час вулканізації, підвищують фізико-механічні властивості і опір стиранню гуми. До них належать альтакс, каптакс, тіурам, і деякі інші, найчастіше органічні сполуки в кількості 1-2 % від маси каучуку. Від характеру прискорювачів залежить також температура вулканізації;

активатори вулканізації, які активують дію прискорювачів вулканізації, і крім того, підвищують межу міцності при розтягу і опір роздиранню. У вигляді активаторів використовують оксиди деяких металів, головним чином окис цинку, в кількості до 5 % від маси каучуку. Окис цинку підвищує також теплопровідність гуми;

активні наповнювачі (підсилювачі), які слугують для покращення властивостей гуми. Основним підсилювачем шинних гум є сажа, яка підвищує міцність гуми на розтяг, твердість і тривкість до зношування. Сажа підвищує межу міцності при розтягу гум на основі більшості синтетичних каучуків в декілька раз (до 10) і на основі натурального каучуку на 20-30 %. В той же час сажа знижує еластичність гуми, погіршує оброблюваність гумових сумішей. Крім вуглецевих саж, як підсилювачі використовують світлі наповнювачі: біла сажа (кремнезем), окис магнію, окис цинку, вуглекисла магнезія, каолін;

неактивні наповнювачі (наприклад, крейдяна мука, азбестова мука), які застосовують в кількості 30-40 % від маси каучуку для збільшення об'єму гумової суміші і її здешевлення без помітного погіршення основних технічних властивостей;

пом'якшувачі або пластифікатори, які сприяють кращому змішуванню складових частин гумових сумішей, перш за все активних наповнювачів, і роблять гуму більш пластичною. Однак їхня дія часто виходить за вказані межі. Так, пластифікатори підвищують відносне видовження, морозотривкість, знижують твердість, підвищують або знижують клейкість і ін. У більшості випадків як пластифікатори застосовують суміші різних органічних речовин, які є продуктами переробки нафти (мазут, гудрон, парафін, мінеральні масла),

кам'яновугільні смоли, продукти рослинного походження (рослинні каніфоль, соснова смола), синтетичні продукти (полідієни, складні ефіри). Вміст пластифікаторів в гумовій суміші коливається в широких межах – від 2 до 30 % від маси каучуку. При великих кількостях пластифікатор може бути одночасно і наповнювачем;

регенерат, який застосовують для часткової заміни каучуку. Він є спеціально обробленою гумою із гумових виробів, що вийшли з ладу (камери, шини тощо). Використання регенерату дозволяє знизити вартість гумових виробів, і перш за все тих, до яких висуваються не дуже високі технічні вимоги (килимки, обвідні стрічки тощо);

барвники, які фарбують світлі гумові суміші у відповідні кольори. Для цього використовують пігменти мінерального і органічного походження.

До гумових сумішей додають також речовини (в кількості 1-2 % від маси каучуку) для сповільнення протікання процесу старіння, тобто сповільнення погіршення її фізико-механічних властивостей під дією кисню повітря. Старінню сприяють нагрівання, дія сонячних променів і багаторазові згини при роботі. При старінні гуми на її поверхні утворюються тріщини, вона стає крихкою і менш міцною, менше протидіє стиранню. Старіння зменшує термін служби гумових деталей, тому підвищення опору старінню має важливе значення для скорочення затрат на експлуатацію, має важливе значення для скорочення затрат на експлуатацію гумових деталей. Це в першу чергу стосується автомобільних шин, які з однієї сторони, працюють в умовах де діють всі фактори, прискорюючи старіння, і з другої сторони, є дорогими виробами.

Підбираючи інгредієнти і їхнє кількісне співвідношення, отримують гуму різного призначення (протекторна, каркасна, камерна, клеєва, бензотривка, морозотривка, теплотривка тощо) з тими чи іншими вираженими властивостями.

Технологія виготовлення гуми і гумових виробів

Технологічний процес виготовлення гуми і гумових деталей складається із приготування сирової гумової суміші, отримання з неї напівфабрикатів або деталей і їх вулканізація.

Технологічний процес включає в себе такі операції: вальцювання, каландрування, одержання заготовок, формування і вулканізаційну обробку готових виробів.

Для **приготування сирової гуми** каучук розрізають на куски і пластифікують за допомогою багаторазового пропускання через спеціальні валки, підігріті до 40...50°C. У результаті отримують однорідну пластичну масу, що може добре змішуватися з іншими компонентами.

Пластифікований каучук змішують на валках або в спеціальних змішувачах з порошкоподібним наповнювачем і іншими складовими. При цьому дотримується не тільки певна пропорція, але і порядок завантаження.

Першими до каучуку добавляються речовини проти старіння, наприкінці добавляють сірку або прискорювач вулканізації. Отже, одержують однорідну, пластичну і малопружну масу – сиру гуму. Вона легко формується, розчиняється в органічних розчинниках і при нагріванні стає клейкою.

Провальцьована гумова суміш поступає на спеціальні машини (каландри) для одержання сирі гуми у вигляді листків або стрічок певної товщини. За конструкцією каландри складаються із трьох валків, розміщених один над одним. Верхній і середній валки підігріваються до температури 60...95°C, а нижній охолоджується до 15°C. Гумова маса направляється в зазор між верхньою парою валків; нагріваючись від них, вона обгортає середній валок і втягується в зазор між середнім і нижнім валком. Листову гуму, яка виходить з каландра накладають на прокладкову тканину, яка запобігає злипанню, і намотують на дерев'яні барабани. В такому вигляді сира каландрована гума може зберігатися при температурі 5-20°C до трьох місяців. Із каландрованих листів заготовки деталей отримують вирізанням за шаблонами, вирубанням спеціальними ножами, формуванням на шприцмашині. Будь-який процес формування закінчується процесом вулканізації. Гума в готовому виробі перебуває в термостабільному стані, вона нерозчинна, але має здатність набухати в розчинниках і не пластична. Вихідна ж невулканізована суміш має добру пластичність, яка забезпечує можливість формоутворення різноманітних виробів.

Для отримання вискоеластичних міцних виробів (шин, трансмісійних стрічок, рукавів і ін.) гумову суміш наносять на високоміцні тканини (корд, белтінг) із бавовняного волокна, поліамідного або поліефірного волокна. Для зчеплення гуми з тканиною застосовують способи напресовування або просочування. В першому разі тонкі листи каландрованої сирі гуми на спеціальних додаткових дублюючих каландрах напресовують на тканину. В другому разі тканину просочують розчином гумової суміші (гумовим клеєм) і сушать для випаровування розчинника. Прогумовану тканину розкривають, розрізають, збирають в пакети і пресують у вироби.

Багато гумових виробів армують металами. Але між гумою і металами (сплавами) не виникає явище адгезії, тому метали можуть легко вириватися із виробу. Для виникнення адгезії між металевою арматурою і гумою на метал наносять клейову плівку або здійснюють латунування.

У гумі не всі лінійні молекули зчеплені в трьохмірні, тому вона втрачає еластичність каучуку. Якщо ж вміст сірки в гумі довести до 30...35 %, то атоми сірки скріплюють всі лінійні молекули каучуку в трьохмірні. При цьому молекули каучуку стають крупніші, еластичність зменшується, твердість збільшується, утворюється новий матеріал – ебоніт. ***Ебоніт** отримують змішуванням каучуку із значною кількістю сірки із наступним нагріванням.* Змішування проводять на валках або змішувачах. Як наповнювач використовують ебонітовий пил – подрібнені відходи виробництва. Отриману ебонітову суміш переробляють в листовий або профільний матеріал, формують і піддають вулканізації.

Ебоніт має високу хімічну тривкість, є добрим діелектриком, легко обробляється, але має низьку теплотривкість. Його застосовують для виробництва корпусів і пластин акумуляторів, деталей апаратури в хімічному машинобудуванні тощо.

Якщо сполучення молекул каучуку проводити не за допомогою атомів сірки, а прямо – вуглець з вуглецем (така реакція сполучення молекул каучуку відбувається при температурі вище 300 °С), отримується тверда речовина – ескапон, що має дуже високі електроізоляційні властивості. *Ескапон – прозора склоподібна маса, добре оброблюється і полірується.* Він хімічно стійкий, витримує нагрівання до 400...500 С, знайшов застосування як високочастотний діелектрик в радіолокації і радіотехніці і для виготовлення лаків.

Класифікація гуми

Гума, що використовується в машинобудуванні, залежно від властивостей поділяється на 10 класів:

1-й клас, група А – м'які і середньої твердості гуми 922, 1432, 1448, 2005, які працюють при незначному стиску як ущільнювачі у воді, повітря і спиртогліцеринових сумішах при температурі $-30 \dots +80^{\circ}\text{C}$; **група Б** – гума середньої твердості 3822, яка використовується для виготовлення профільних прокладок – ізоляторів води і повітря, працює в інтервалі температур $-45 \dots +80^{\circ}\text{C}$;

2-й клас – гуми кольорові середньої твердості 1Ж, 6Ж і 3853 для запресовування кінців проводів;

3-й клас, група А – гуми середньої твердості 2961 і 3109, що працюють при незначному стиску в бензині і маслі; **група Б** - тверді гуми 551, 2542, 3465, 4061, що застосовуються для виготовлення прокладок і ущільнюючих деталей, працюючих при значному терті на повітрі, в бензині, керосині і маслі; **група В** - маслобензотривка армована гума середньої твердості 3063; **група Г** - маслобензотривка гума підвищеної морозотривкості; **група Д** – м'яка гума 3508, високої маслобензотривкості, що застосовується при виготовленні ущільнюючих кілець, працюючих при незначних стисках;

4-й клас – гуми середньої твердості і підвищеної морозотривкості 2651, 2667, 2671, 3909, що застосовуються для виготовлення профільних ущільнюючих виробів, неармованих амортизаторів, кілець і прокладок, працюючих у водяному, повітряному середовищах і спиртогліцериновій суміші. Працездатні при температурі 0°C і вище.

5-й клас, група А – гуми тверді і середньої твердості 56, 3701, 3949, призначені для роботи при стиску і розтягу у воді, повітрі і спиртогліцериновій суміші; **група Б** – м'які і особливо еластичні гуми 3311, 3701, працюючі в умовах розтягу і незначного стиску в тих же середовищах, що і гуми групи А;

6-й клас – м'які, середньої твердості і тверді гуми 1847, 2959, 2462, призначені для роботи в сполучі з металом в якості амортизаторів;

7-й клас – гуми великої твердості 2696, 3491, 4094, працюючі в умовах значного стиску в інтервалі температур від -30° до $+80^{\circ}\text{C}$;

8-й клас – гуми теплостійкі середньої твердості 3687 і 5168, що застосовуються для виготовлення прокладок для гарячої води та пари і які витримують нагрівання до 150°C ;

9-й клас – гуми підвищеної морозотривкості В-14, 98-1, 4326-1, 4327, 4410 для виготовлення прокладок, кілець, манжет, працюючих в умовах стиску і тертя при низьких температурах (до -100°C);

10-й клас, група А – маслобензотривкі гуми 3819, 3823, 3824, 3836, 3834, 9722, що застосовуються для виготовлення прокладок і ущільнювачів, працюючих у воді, повітрі, бензині, керосині і маслі; **група Б** – гуми високої твердості 3825, 4004, 4008, працюючі в тому ж середовищі, що і гуми групи А; **група В** – маслобензотривкі гуми з пробковим наповнювачем 3838, 3883, 4069, що застосовуються для виготовлення ущільнюючих прокладок, працюючих у водяному і повітряному середовищах, маслі і керосині.

У техніці також широке застосування отримали особливо легкі гуми – спінені і пористі еластomers. В останні роки широкого поширення набули губчаті гуми - пористий матеріал на основі твердих каучуків або латексів (водних дисперсій полімерів) і вспінюючих. Ці гуми мають амортизаційні, тепло- і звукоізоляційні та герметизуючі властивості. Застосовуються у виробництві м'яких сидінь, ущільнюючих прокладок, амортизаторів, синтетичних килимків, штучної шкіри.

Фактори підвищення ефективності виробництва і використання полімерів, каучуків і виробів з них

Для підвищення ефективності використання каучуків і виробів з них розширюється асортимент синтетичних каучуків, намічається різке збільшення випуску високоякісних стереорегулярних бутадієнових і ізопренових каучуків загального призначення марок СКД і СКІ-3, що дозволить підвищити термін служби автомобільних шин приблизно на 20 %, а також знизити витрати натурального каучуку.

Економічні показники виробництва синтетичних каучуків значною мірою залежать від вартості вихідної сировини. Вартість сировини й основних матеріалів у промисловості синтетичних каучуків залишається високою – близько 75 %, досить значна частка витрат на сировину й у собівартості гумових виробів (у шинному виробництві до 87 %). Тому зниження вартості сировини, а також її витрат має вирішальне значення для підвищення економічної ефективності виробництва каучуку і виробів з нього.

Для підвищення ефективності використання полімерних матеріалів велике значення надається повторній переробці виробничих відходів, а також браку. Найбільш розповсюджені відходи, які використовують як вторинну полімерну сировину – ливники, облой, стружка, браковані деталі.

ПРОГРАМА ПІДГОТОВКИ ДО ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Вивчити теоретичний матеріал за цим посібником та навчальною літературою.

ЗАВДАННЯ Й МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

1. Вивчити теоретичні основи технології виробництва гумових виробів.

2. Розглянути і записати в зошит: а) що таке гума? Які специфічні технічні властивості типові для неї? б) для чого використовується гума? в) які матеріали є вихідними для отримання гуми, їхня характеристика? г) в чому суть і мета процесу вулканізації? д) які інгредієнти гумової суміші ви знаєте та їхнє призначення? ж) в чому суть технології виготовлення гуми і гумових виробів? є) на які класи поділяється гума, що використовується в машинобудуванні, залежно від властивостей? е) які фактори підвищення ефективності виробництва і використання каучуків і виробів з них?

Контрольні запитання

1) Що таке гума? Які специфічні технічні властивості типові для неї?
Для чого використовується гума?

2) Схарактеризувати матеріали, що використовуються для отримання гуми?

3) Схарактеризувати технологію вулканізації гуми?

4) Схарактеризувати інгредієнти гумової суміші, їхнє призначення.

5) Схарактеризувати технологію виготовлення гуми і гумових виробів?

6) На які класи поділяється гума, що використовується в машинобудуванні, залежно від властивостей?

7) На рахунок яких чинників можна підвищити ефективність виробництва і використання каучуків ?

Практична робота №12

ТЕХНОЛОГІЯ ПРИГОТУВАННЯ СКЛОМАСИ І СПОСОБИ ВИРОБНИЦТВА СКЛОВИРОБІВ

Мета: вивчити теоретичні основи технології приготування скломаси і способи виробництва скловиробів

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Розрізняють органічне і неорганічне скло.

Скло органічне – це технічна назва прозорих пластмас на основі поліметилметакрилату, полістиролу, полікарбонатів, полівінілхлориду і ін.

Неорганічне скло – це аморфна речовина, отримувана внаслідок сплавлення переважно оксидів і деяких безоксидних сполук. Оксиди скла поділяють на склотвірні, модифікаційні та проміжні.

Склоподібний стан є різновидністю аморфного стану речовини. При переході скла із розплавленого рідкого стану в твердий аморфний в процесі швидкого охолодження і зростання в'язкості безладна структура, властива рідкому стану, ніби “заморожується”. В зв'язку з цим неорганічне скло характеризується невпорядкованістю внутрішньої будови.

До складу неорганічного скла входять склотвірні окисли кремнію, бору, фосфору, германію, миш'яку, що утворюють структурну сітку, та модифікаційні окисли натрію, калію, літію, кальцію, магнію барію, які змінюють фізико-механічні властивості скломаси. Крім того, до складу неорганічного скла вводять окисли алюмінію, заліза, свинцю, титану, берилію і ін., що самостійно не утворюють структурний каркас, але можуть частково замінювати склотвірні речовини і цим самим надавати склу ті або інші технічні характеристики. В зв'язку з цим промислове скло є складною багатокомпонентною системою.

Склотвірний каркас скла є неправильною просторовою сіткою, що утворена кремнієкисневими тетраедрами. На рис. 12.1, *а* показана така сітка кварцового скла. При частковому заміщенні кремнію в тетраедрах, наприклад, на алюміній або бор, утворюється структурна сітка алюмосилікатного $[\text{S}_x\text{AlO}_4]^z$ або боросилікатного $[\text{S}_x\text{BO}_4]^z$ скла.

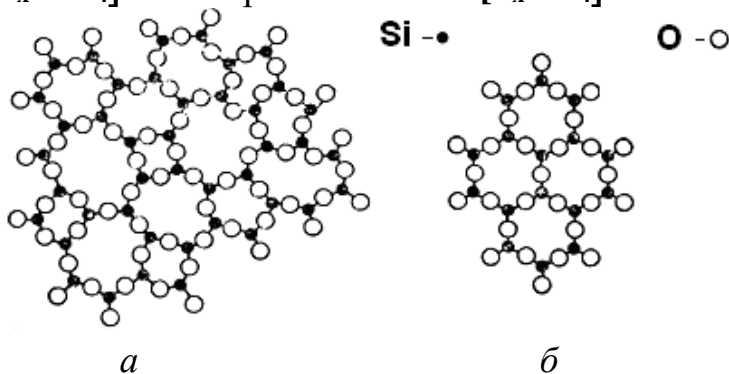


Рис. 12.1. Схема розміщення частинок в кристалі кварцу (оксиду кремнію) (*а*) і кварцовому склі (*б*)

Іони лужних (Na, K і ін.) і лужноземельних (Ca, Mg, Ba і ін.) металів називаються модифікаторами; в структурній сітці скла вони розміщуються в проміжках тетраедричних угруповань (рис. 12.1, б). Введення Na_2O або інших модифікаторів розриває міцні зв'язки Si - O - Si і знижує міцність, термо- і хімічну тривкість скла, одночасно полегшуючи технологію його виробництва.

Скло класифікують за низкою ознак: за склотвірною речовиною, за призначенням і залежно від виду модифікатора і від хімічної природи склотвірної речовини скло поділяють на *силікатне* (SiO_2), *алюмосилікатне* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), *боросилікатне* ($\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), *алюмоборосилікатне* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), *алюмофосфатні* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) тощо. Залежно від виду модифікаторів скло буває лужним (містить окисли Na_2O ; K_2O), безлужним і кварцовим. За призначенням скло поділяють на технічне (оптичне, світлотехнічне), електротехнічне, хіміко-лабораторне, для приладів, для труб, будівельне (віконне, армоване, для вітрин, склоблоки) і побутове (склотара, для посуду, побутові дзеркала тощо).

Технічне скло в більшості випадків відноситься до алюмоборосилікатної групи і відрізняється різноманітністю вхідних окислів. Скло випускається промисловістю у вигляді готових виробів, заготовок або окремих деталей.

Коротка характеристика сировини потрібної для одержання скла

Сировинні матеріали поділяють на основні (кремнеземні, лужні, скляний бій), що надають склу основні фізико-хімічні властивості, допоміжні (освітлювачі, барвники, глушители), сприяючі покращенню якості скломаси, прискоренню варіння, забарвленню або знебарвленню скла.

Більшість виробів із скла одержують на основі силікатного скла, масова частка кремнезему SiO_2 в яких складає 55...82%. Для виробництва такого скла застосовують природні матеріали, що містять кремнезем: кварцовий пісок, кварцити, піщаники тощо. Поряд з цим за останні роки почали використовувати вулканічні гірські породи. Для отримання виробів із особливого чистого кварцового скла застосовують гірський кришталі і діоксид кремнію, який виробляють штучно.

Кварцовий пісок – продукт руйнування гірських порід, складається із зерен кварцу і домішок (глина, породи польового шпату, вугілля, сполуки заліза і ін.). До складу всіх цих пісків входить найбільш шкідлива домішка – оксид заліза, яка забарвлює скло в зелений або жовтий колір. В зв'язку з цим стандартом для скловаріння, встановлена концентрація оксиду в пісках, призначених для виробництва різних видів виробів:

- оптичне скло – не більше 0,001;
- кришталі – 0,01...0,015;
- технічне скло – 0,03...0,07;
- віконне скло – 0,05...0,15 ;
- скляна тара – 0,05...0,25 .