

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

А.К. Андреев, Б.С. Ермаков

**МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ТЕХНИКИ**

Учебное пособие

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

Санкт-Петербург

2016

УДК 620.22
ББК 31.392+30.3+34.43
А 65

Андреев А.К., Ермаков Б.С. Материалы для низкотемпературной техники: Учеб. пособие. – СПб.: Университет ИТМО, 2016. – 355 с.

Рассмотрены вопросы, связанные с надежностью и безопасной эксплуатацией оборудования в условиях климатического холода и криогенных температур. Представлены систематизированные данные о свойствах и работоспособности материалов, предназначенных для эксплуатации при климатическом холоде до -60 °С; температура работы холодильных и специальных систем ($-80 \dots -100$ °С), сжижения газов: кислорода, азота, водорода, гелия и др.

Предназначено для магистрантов направления 16.04.03 Холодильная, криогенная техника и системы жизнеобеспечения, аспирантов очной и заочной форм обучения.

Рецензенты: Научно-исследовательский центр ООО «Территориальная компания "ОМЗ-Ижора"» (доктор техн. наук Т.И. Титова); доктор техн. наук, проф. кафедры технологии и исследования материалов С.Ю. Кондратьев (Санкт-Петербургский политехнический университет)

Рекомендовано к печати Советом факультета холодильной, криогенной техники и кондиционирования, протокол № 1 от 10.09.2015 г.



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 – 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2016

© Андреев А.К., Ермаков Б.С., 2016

ВВЕДЕНИЕ

Современный путь развития инновационных технологий направлен на повышение срока службы и единичной мощности оборудования, надежности и безопасности его эксплуатации, повышение автоматизации и роботизации производств, особо необходимых в условиях нехватки квалифицированной рабочей силы. К числу наиболее продвинутых в области внедрения новых разработок, технологических новаций и обеспечения максимальной безопасности эксплуатации относятся в том числе предприятия, использующие при переработке сырья, изготовлении и хранении готовой продукции технологии, основанные на применении низких и сверхнизких температур. Эта температурная область включает в себя как температуры климатического холода, которые в северных регионах страны достигают минус 60–65 °С, так и температуры сжижения таких газов, как азот, водород, гелий, т. е. минус 196–269 °С. Актуальность проблемы ресурса низкотемпературной техники объясняется тем, что с каждым днем низкотемпературные технологии все шире используются в различных отраслях промышленности, ежегодно внедряются новые процессы и аппараты, эксплуатация которых осуществляется в низкотемпературном диапазоне. Это высокотехнологичные оборонные производства, в частности ракетно-космическое, физика высоких энергий, отрасли, связанные с переработкой, очисткой и сжижением различных газов, пищевая, медицинская промышленность и др.

Анализ развития добывающих и перерабатывающих отраслей промышленности в последние двадцать–тридцать лет также показывает, что отчетливо наметился перенос центра тяжести развития нефте- и газоперерабатывающих отраслей в Заполярную тундру, шельфовую зону Северного Ледовитого океана и Северного Сахалина. Ускоренное освоение этих регионов России привело к необходимости строительства и эксплуатации крупных добывающих и перерабатывающих предприятий, магистральных и промысловых трубопроводов.

Начало нового века охарактеризовалось кардинальными преобразованиями российского национального хозяйства, остро встали проблемы развития и функционирования социально-экономических комплексов северных территорий. При этом обострились общие

и специфические структурные изменения в региональной экономике и механизме взаимодействия федерального и территориальных уровней государственного управления.

Следует учитывать, что понятие «Крайний Север и северные регионы» в нашей стране имеет географический смысл и не привязано к конкретному экономическому району. Одной из методологических проблем внутренней типологии и классификации территорий Крайнего Севера и приравненных к ним местностям является несоответствие административно-территориальных границ субъектов Федерации и социально-экономического зонирования регионов Севера России. Отправными моментами исследования проблем, встающих перед промышленностью Севера России, являются теоретическое обобщение и детальная научная проработка методологических подходов и методических принципов к определению понятия «Север» и проблемам типологии, районирования и зонирования.

В общем случае «Север» определяется как территория, ограниченная физико-географическими параметрами. Правовая интерпретация районов Крайнего Севера и приравненных к ним местностей в экономике России традиционно регулировалось Постановлениями Правительства Российской Федерации путем установления перечня конкретных территорий. Отнесенные к районам Крайнего Севера территории России географически расположены в широтном диапазоне от 82-го (о. Рудольфа) до 44-го (Южно-Курильские острова) градуса, и понятие «экономика Севера России» не имеет жестко очерченных границ.

При определении «Севера» как области хозяйственной деятельности человека принципиальным моментом является качественная и количественная оценка совокупности социально-экономических, национально-этнических и природно-климатических факторов и условий.

В соответствии с Федеральным законом «Об основах государственного регулирования социально-экономического развития Севера Российской Федерации» от 19 июня 1996 г. № 78-ФЗ понятие «Север» установлено как высокоширотная часть территории Российской Федерации, характеризующаяся суровыми природно-климатическими условиями и повышенными затратами на производство продукции и жизнеобеспечение населения. С принятием

Федерального закона установление границ территорий, относящихся к районам Крайнего Севера, а также районирование Севера регулируются федеральным законодательством.

К российскому Северу полностью или частично относятся 27 субъектов Российской Федерации. Территория Крайнего Севера и приравненных к ним местностей превышает 60 % площади России. На территориях Севера России проживают 11,9 млн человек, что составляет приблизительно 8 % от всего населения страны, из них 181 тыс. человек принадлежит к малочисленным народам Севера.

Север России относится к промышленно развитым регионам страны. На долю регионов Севера России приходится почти 2/5 совокупного производства ВВП, 17 % валового выпуска продукции промышленности, почти 1/3 инвестиций в основной капитал и почти 60 % экспорта природно-сырьевых и топливно-энергетических ресурсов.

По оценкам Госкомсевера РФ, на Севере России сосредоточено до 80 % разведанных и прогнозных запасов минерально-сырьевых ресурсов, свыше 60 % лесных ресурсов и 90 % запасов пресной воды. В северных регионах добывается 97 % газа, три четверти нефти, 90 % олова, основная часть золота, алмазов, меди, никеля, 15 % угля, вырабатывается до 20 % электроэнергии, производится весь апатитовый концентрат.

Регионы Севера являются основными территориями заготовки и переработки древесного сырья. Их доля достигает почти половины общероссийского выпуска лесной продукции. Более половины улова рыбы и добычи морепродуктов России и 40 % производства рыбных консервов приходятся на долю северных районов.

В общероссийских запасах минерально-сырьевых ресурсов Республика Саха (Якутия) занимает 3-е место среди регионов России. Мурманская область является монополистом по производству апатитового концентрата в России. Запасы золота, олова, вольфрама, ртути и других полезных ископаемых в Магаданской области определяют ее рейтинг среди 20 первых регионов России по суммарным запасам минерально-сырьевых ресурсов, а также характер специализации экономики. Высокий рейтинг Ямало-Ненецкого и Ханты-Мансийского автономных округов определяется колоссальными запасами горючего ископаемого топлива. На долю Рес-

публики Коми приходится до 1/2 запасов нефти и 1/3 запасов газа Севера Европейской части России.

Промышленное значение имеют запасы золота, олова, вольфрама, ртути Чукотского автономного округа. Вовлекаются в хозяйственный оборот месторождения горючих полезных ископаемых Ненецкого и Эвенкийского автономных округов.

При анализе природно-сырьевых ресурсов необходимо принимать во внимание огромные запасы древесного сырья и биологических ресурсов регионов Севера России.

В Республике Коми площадь и запасы лесов составляют почти половину от запасов лесов Европейской части Севера России. В Республике Саха, в Эвенкийском автономном округе более 80 % территории занимает лиственничная тайга.

Уникальность природы Камчатки и сосредоточение у берегов полуострова крупных биологических ресурсов, нерестилищ тихоокеанских лососей оказывает определяющее влияние на характер формирования структуры хозяйства области. В частности, в Корякском автономном округе решающее значение имеют промысловые запасы камчатского краба.

При традиционной системе размещения производительных сил по территории России районы Крайнего Севера были ориентированы на вывоз продукции материально-технического назначения в промышленно развитые регионы европейской и азиатской частей страны, что и определило доминирующее положение отраслей добывающей промышленности. Потребительский рынок этих территорий практически полностью формировался за счет ввоза из других регионов России, поскольку производство предметов потребления было нерентабельно и не получило развития.

Северные производители поставлены в более сложные условия. Уровень издержек в промышленности Севера на 20–30 % выше среднеотраслевого показателя, что обусловливается более высокой долей инвестиционных, материальных и трудовых затрат.

В условиях реформы в целях преодоления сложившейся ситуации предприятия должны ориентироваться на повышение эффективности использования основных факторов производства, а также проведение активной политики реструктуризации и диверсификации своей деятельности. Однако крайне медленная адаптация хозяйствующих субъектов к изменениям экономической конъюнктуры

юнктуры на рынках товаров, капитала и труда, отсутствие перспективной инвестиционной стратегии явились факторами, сдерживающими процессы восстановления экономического роста. Кроме того, в условиях реструктуризации российской экономики усилилась зависимость сырьевых отраслей Севера России от уровня и динамики тарифов на электроэнергию и транспорт. Уровень транспортной составляющей в издержках производства и обращения являются одной из основных проблем завоза продукции в районы Крайнего Севера, развития межрегиональных отношений, внешнеторговой деятельности.

В последние годы доля отраслей добывающей промышленности повысилась практически во всех регионах Севера при резком свертывании производства в отраслях инвестиционного комплекса и в социально-ориентированных отраслях. Это обуславливается, с одной стороны, сохранением высокой ресурсоемкости отечественного производства, а с другой – тенденцией интенсивного роста экспорта природного сырья, топливных ресурсов и продуктов их первичной переработки. В этой ситуации существенное повышение темпов внешнеторгового оборота явилось фактором, сдерживающим темпы спада в экономике Севера России.

Основу экспортного производства районов Севера России составляют отрасли топливно-энергетического, металлургического и лесного комплексов, а также рыбная промышленность. Динамика и структура экспорта существенно дифференцируются по отдельным регионам и зависят от изменения конъюнктуры на мировом рынке.

Доминирующая роль в экспортном потенциале Севера России устойчиво сохраняется за нефте- и газодобывающими регионами. Активизация внешнеэкономической деятельности и устойчивый рост положительного сальдо торгового баланса позволяют этим территориям комплексно решать производственные и социальные проблемы. На долю интенсивно развивающихся районов добычи углеводородного сырья в Ханты-Мансийском и Ямало-Ненецком автономных округах приходится более 1/10 инвестиций в основной капитал российской экономики. Высокой инвестиционной привлекательностью отличаются также нефте- и газоносные районы Севера Европейской части России.

Особое место в структуре экономики Севера России занимает Норильский промышленный район. РАО «Норильский никель» является одной из крупнейших в мире интегрированных добывающих и металлургических компаний. Компании принадлежит одно из крупнейших рудных месторождений, 35 % мировых запасов никеля. Она производит 20 % от мирового выпуска никеля и 42 % от выпуска металлов платиновой группы. На долю РАО «Норильский никель» в структуре российской цветной металлургии в запасах природных ископаемых приходится: по никелю – 90 %, кобальту – 77 %, меди – 66 %. При сохранении тенденции к сужению внутреннего платежеспособного спроса динамика производства определяется, прежде всего, ускоренным наращиванием объемов экспорта цветных металлов. РАО «Норильский никель» на внутреннем рынке реализует до 30 % произведенной продукции, а на внешнем – 70 %.

Экспорт продукции в Мурманской области достигает почти 57 % промышленного производства области и представлен, главным образом, продуктами химической промышленности и цветной металлургии.

Основной статьей экспорта Магаданской области являются рыба и морепродукты, а также продукция рыбной промышленности, составляющие 69,8 % в общем объеме экспорта области, а кроме того, черные и цветные металлы – 16,5 %. В географической структуре экспорта наибольший удельный вес приходится на Японию (43 %), Республику Корея (21 %), США (10 %).

Предприятия лесного комплекса Республик Карелии и Коми, а также Архангельской области сохраняют устойчивые позиции на внешнем рынке. Эти регионы являются основными поставщиками леса и лесной продукции на западно-европейский рынок. Активная политика по совершенствованию технологии производства, расширению номенклатуры и ассортимента конечной продукции, привлечение иностранных инвесторов позволяют отраслевому комплексу предприятий лесной, деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности Севера России сохранять и расширять рынки сбыта.

Однако не только экономические и инвестиционные риски сдерживают развитие северных регионов страны. Не менее опасно явление хладноломкости, т. е. хрупкого разрушения, связанного

с воздействием низких температур. Впервые явление хладноломкости стало предметом широкого обсуждения в связи с бурным строительством железных дорог в конце XIX в. После замены пудлингового способа производства на бессемеровский и мартеновский было отмечено, что рельсы, изготовленные из литого металла, внезапно разрушались при понижении температуры. Уже тогда были признаны актуальными проблема хладноломкости металлов, необходимость изучения ее природы и выработки мероприятий по ее устранению.

Сегодня данная проблема стала особенно важной в связи с интенсивным освоением северных территорий. Эффективность работы оборудования и транспорта в зимнее время в этих районах резко падает. Анализ работы автохозяйств в зонах с суровым климатом показал, что срок службы автомобилей по сравнению с территориями умеренного климата сокращается в два раза, а аварии и поломки, связанные с климатическими условиями, выводят из строя до 25 % парка машин. Поток отказов буровых установок зимой возрастает по сравнению с летним периодом более чем в два раза.

В связи с проблемами развития науки в последние десятилетия к настоящему времени образовался разрыв между промышленным освоением технологий и оборудования, эксплуатируемого при низких и сверхнизких температурах, и научным прогнозированием условий безопасной эксплуатации этих систем. Все это привело к тому, что для большей части низкотемпературного оборудования, как оборудования, представляющего собой значительную производственную и экологическую опасность, гарантированный срок службы устанавливается методом аналогии, т. е. исходя из сроков службы аналогичных по технологическому принципу изготовления и эксплуатации систем, например сосудов давления, эксплуатируемых при более высоких температурах.

К сожалению, такой подход не всегда решает проблему промышленной безопасности, охраны труда, снижения аварийности и травмоопасности производства, на котором используются низкотемпературные технологии. Эта проблема, особо остро вставшая в последнее десятилетие, потребовала разработки принципиально новых подходов к вопросам контроля металла, позволяющих повысить надежность низкотемпературного оборудования.

Особое внимание вопросам надежности, безопасной эксплуатации и долговечности низкотемпературных систем начали уделять во второй половине 90-х гг. XX в., что было вызвано принятием Федерального закона от 20.06.1997 г. «О промышленной безопасности опасных производственных объектов», резко ужесточившего требования к эксплуатации оборудования опасных, в частности низкотемпературных, производств.

Приведенные в пособии результаты не ограничиваются только условиями эксплуатации конструкций, работающих при температурах умеренного холода. Они также затрагивают проблемы безопасной работы оборудования в условиях температур, близких

к абсолютному нулю, освещают вопросы безопасной эксплуатации криогенных энергетических установок, ракетной техники, оборудования по очистке и сжижению газов, касаются используемых конструкционных материалов и влияния технологических факторов на их работоспособность.

1. НАДЕЖНОСТЬ И БЕЗОПАСНАЯ ЭКСПЛУАТАЦИЯ ОБОРУДОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ КЛИМАТИЧЕСКОГО ХОЛОДА И КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР

В приоритетах научно-технического развития России на ближайшие 25 лет определены десять основных направлений: информатизация, энергетика, природные ресурсы и их глубокая переработка, биотехнологии, новые материалы, транспорт, фундаментальные исследования, образование, национальная безопасность и обороноспособность.

При анализе поставленных задач видно, что в каждом из этих направлений важнейшую роль должно сыграть машиностроение, как материально-техническая основа развития отраслей. Развитие же самого машиностроения будет возможно только при опоре на все передовые научные достижения по указанным направлениям. Практически все они в той или иной степени опираются на специальности, получаемые выпускниками нашего вуза, на плечи которых ложится решение задач коренного обновления страны, перевода промышленности на высокоэффективные и наукоемкие рельсы.

1.1. Научные основы, задачи и проблемы техногенной безопасности

Современное развитие машиностроения в нашей стране уже позволило осуществить перевод промышленности на технологии и продукцию двойного назначения, обеспечить начало модернизации ВПК и гражданских отраслей промышленности, сократить социально-экономические риски техногенных аварий и катастроф, обеспечить стране технологическую независимость, вернуть передовые позиции в научно-технической сфере.

К числу важнейших фундаментальных и прикладных разработок по проблемам машиностроения, по мнению Института машиноведения РАН, относятся:

– анализ и синтез машин и механизмов, роботов, робототехнических и автоматизированных комплексов новых поколений для машиностроения и транспорта; принципы и основы автоматизации, диагностики и контроля машиностроительных и транспортных систем;

- динамика, акустика, вибрации машин и транспортных систем;
- основы проектирования, изготовления и эксплуатации человеко-машинных систем по новым группам критериев;
- прочность, износостойкость, надежность, ресурс машин и транспортных аппаратов; исследования техногенной безопасности машины, человеко-машинных систем;
- материалы и технологии двойного назначения;
- живучесть и безопасность человеко-машинных систем; эргономика и экология систем «человек – машина – среда»;
- экономика и прогнозы развития и управления машиностроительным комплексом;
- решение проблемы машиностроения и транспорта в развитии военной техники перспективных направлений.

Машиноведение, как одно из важнейших направлений развития технических наук и как научная основа решения проблем машиностроения, взаимодействует с другими базовыми направлениями естественных наук: математикой, физикой, химией, механикой, материаловедением.

Результаты фундаментальных и прикладных исследований по теории машин и транспортных систем должны иметь непосредственную связь с научными, конструкторскими и технологическими разработками, с ведущими и перспективными отраслями промышленности и видами техники.

К перспективным отраслям, требующим ускоренного приоритетного развития, в соответствии с «Концепцией национальной безопасности Российской Федерации» были отнесены: станкостроение и приборостроение (станки, роботы, робототехнические и диагностические комплексы); энергетическое машиностроение (традиционное, нетрадиционное, ядерное и термоядерное); судостроение (надводное и подводное); авиастроение, ракетно-космическое и авиационно-космическое машиностроение; транспортное машиностроение (высокоскоростные автомобильные, железнодорожные, колесные, безколесные и другие системы); горно-, нефте-, газодобывающее и перерабатывающее оборудование для традиционных и принципиально новых технологий, учитывающих климатические и геологические особенности Сибири, Севера, шельфовых и глубоководных разработок; химическое, электронное и механо-

тронное машиностроение; производство медицинской техники и техники для биоинженерии и биотехнологий; машиностроение для легкой и пищевой промышленности; создание новой строительной и дорожно-строительной техники.

Развитие машиностроения, в свою очередь, ставит ряд задач перед металлургией и материаловедением. В первую очередь это задачи повышения надежности, работоспособности и ресурса применяемых в машиностроении металлических и неметаллических материалов. К их числу относятся:

- создание новых экономичных и высокоэффективных материалов для техники, эксплуатация которой происходит в экстремальных условиях: при низких, сверхнизких и высоких температурах, высоком давлении и в вакууме, в агрессивных кислотных и щелочных средах, сверхвысоких электрических и магнитных полях и т. д.;

- разработка новых высокоэффективных технологических процессов сборки изделий: лазерной, плазменной, многодуговой и других видов сварки; специальных методов пайки и склеивания;

- разработка новых коррозионно-стойких сталей и цветных сплавов;

- разработка высокоэффективных расчетных и экспериментальных методик, которые позволяют:

- а) контролировать фактическое состояние оборудования в ходе длительной эксплуатации и определять запасы его надежности, работоспособности и долговечности;

- б) прогнозировать остаточный ресурс оборудования и заранее рекомендовать сроки текущего, среднего и капитального ремонтов или вывода его из эксплуатации и замещения новыми машинами и механизмами.

Основными задачами дальнейших разработок в области обеспечения надежности и безопасности продукции машиностроения являются:

- фундаментальные исследования по механике деформирования и катастроф, лежащие в основе создания критериев и методов решения межотраслевых проблем прочности, ресурса, живучести и безопасности сложных технических систем с повышенной потенциальной опасностью техногенных аварийных ситуаций;

– прикладные исследования и разработки на базе фундаментальных работ (инженерных методик, алгоритмов, программ, моделей, стендов, аппаратуры и т. д.) для расчетно-экспериментального обоснования конструкторско-технологических решений при проектировании, создании и эксплуатации машин и конструкций.

Комплексные решения проблем прочности и безопасности потенциально опасных объектов охватывают все стадии их жизненного цикла: проектирование, изготовление, испытание и эксплуатацию. Проектирование включает в себя разработку и согласование технического задания (ТЗ) с введением базовых требований по прочности, ресурсу и безопасности. Сама разработка проекта также состоит из ряда стадий (принципиальные схемы, эскизные проработки, технический и рабочий проекты). Физические и математические модели разрабатываются с применением ЭВМ и систем автоматизированного проектирования (САПР). На стадии проектирования проводится анализ прочности на основании нормативных и дополнительных расчетов и обосновывается исходный ресурс.

Основными критериями и характеристиками расчетов являются: эксплуатационные нагрузки P ; температуры $T(t)$; число циклов пуска–остановки оборудования N ; частоты J ; характеристики сопротивления материалов R (временное сопротивление, пределы текучести и длительной прочности, трещиностойкость, вязкость, хладостойкость и т. п.); деформации; размеры возможных дефектов, возникающих при изготовлении и монтаже изделий l . В качестве допустимых обосновываются $[N]$, $[P]$ с заданными коэффициентами запаса n .

По комплексу экспериментальных, расчетных и эксплуатационных исследований составляется заключение о прочности, долговечности, ресурсе, живучести и безопасности.

На стадии изготовления решаются вопросы выбора, обоснования и развития технологий материалов и контроля. Для изготовленных элементов, систем и объектов в целом устанавливаются исходные состояния: фактические механические свойства и их отклонения от технических требований, уровень реальной дефектности несущих узлов, геометрические формы и их отклонения. Уточненные данные контроля заносятся в паспорта и память ЭВМ. Все эти данные являются исходной информацией о характеристиках прочности, таких как временное сопротивление, предел текучести

и пластичность – относительное удлинение и сужение, величине деформации при повышенных и низких температурах, скорости роста трещин и т. д. На их основе уточняются проектные параметры прочности, долговечности, ресурса, живучести и безопасности.

Стадия испытаний включает различные их виды и комбинации: автономное испытание (АИ) узлов; стендовые испытания узлов, агрегатов и изделий; огневые и имитационные испытания. Завершающими оказываются штатные испытания головных образцов с воспроизведением реальных эксплуатационных и экстремальных режимов. С использованием тех же критериев, что и для стадий проектирования и изготовления, проводится дополнительное уточнение допустимых предельных нагрузок [P] и долговечности [M]. На этой основе составляется заключение о ресурсе, методах последующего контроля и назначаются уточненные режимы эксплуатации.

Для стадии ввода в эксплуатацию осуществляются предпусковые и пусковые испытания (холодная и горячая обкатка), физический пуск (с корректировкой всех систем поддержания эксплуатации) и ввод в эксплуатацию. При этом назначается и уточняется система штатной диагностики основных параметров: нагрузок P , температур T , циклов N , частот J , дефектов l [с использованием преимущественно штатных систем ультразвуковой диагностики (УЗД)].

Для объектов высокой потенциальной опасности разрабатываются, создаются и применяются методы и системы оперативной диагностики аварийных ситуаций – с использованием тензотермометрии, акустической эмиссии (АЭ), термовидения (ТВ), импульсной голографии (ИМГОЛ). Получаемые при этом данные могут давать исходную информацию для включения систем автоматической защиты (САЗ) и систем автоматической оперативной защиты (САОЗ).

На начальной стадии эксплуатации должна быть получена важная информация о подтверждении или корректировке проектных решений по прочности, долговечности, ресурсу живучести и безопасности. По мере исчерпания уточненного проектного ресурса проводится оценка остаточного ресурса безопасной эксплуатации. В целях согласования всей информации для стадий жизненного цикла объекта должны использоваться унифицированные кри-

терии и компьютерные программы. При этом данные о ресурсе могут выводиться на блочные щиты управления (БЩУ) и бортовые счетчики ресурса (БСР) – n_j/N .

Применительно к стадии эксплуатации важным научно-техническим и экономическим вопросом становится вопрос о безопасном выводе объектов из эксплуатации, особенно в случаях накопленных остаточных радиоактивных излучений, химических, рабочих и аварийных воздействий на объекты, персонал и окружающую среду.

1.2. Проблемы безопасной эксплуатации сложных технических систем

Национальная безопасность Российской Федерации в соответствии с Конституцией РФ и основополагающими Федеральными законами (по общим проблемам безопасности, безопасности промышленной деятельности, защите населения и территорий от чрезвычайных ситуаций, по радиационной безопасности, вопросам экологической безопасности, проблемам информационной и экономической безопасности) определяется и регулируется государством, его структурами, силами и средствами. Базовым документом, отражающим совокупность официально принятых взглядов на цели и государственную стратегию в области обеспечения безопасности личности, общества и государства от внешних и внутренних угроз (политического, экономического, социального, военного, техногенного, экологического, информационного и иного характера), с учетом имеющихся ресурсов и возможностей, является «Концепция национальной безопасности Российской Федерации».

Безопасность техногенной сферы в целом имеет два взаимодополняющих и взаимовлияющих аспекта:

– *техногенная* безопасность обуславливает степень защищенности человека, объектов и окружающей среды от угроз, исходящих от созданных и функционирующих сложных технических систем при возникновении и развитии аварийных и катастрофических ситуаций;

– *технологическая* безопасность определяет степень защищенности человека, общества, объектов и окружающей среды от угроз, связанных с необоснованным созданием или несозданием

технических систем, технологических процессов и материалов, обеспечивающих достижение основных национальных интересов государства.

На современном этапе развития страны технологическая безопасность становится доминантой обеспечения техногенной безопасности. Только развитие высоких производственных и интеллектуальных технологий способно обеспечить национальную безопасность в техногенной, информационной, оборонной, социально-экономической, политической и других сферах.

Анализ и обобщение многочисленных данных позволили провести классификацию техногенных аварий и катастроф. По масштабам охваченных ими стран и территорий, числу жертв и пострадавших, экономическому и экологическому ущербу выделены глобальные, национальные, региональные, локальные и объектовые катастрофы.

По степени потенциальной опасности, приводящей к подобным катастрофам в техногенной сфере гражданского комплекса, были определены объекты, чья доля в возникновении и развитии аварийных остановок, аварий и катастроф оказывает наиболее существенное влияние в общей массе техногенных повреждений и разрушений. К ним относятся: объекты ядерной, химической, металлургической, горно-добывающей промышленности; уникальные инженерные сооружения (плотины, эстакады, нефте- и газохранилища); транспортные системы (аэрокосмические, надводные и подводные, наземные), перевозящие опасные грузы и большие массы людей; магистральные газо- и нефтепродуктопроводы. Как видно из вышперечисленного, практически все отрасли промышленности, отнесенные к наиболее опасным, либо напрямую задействуют низкотемпературные технологические процессы, например ядерная и химическая отрасли промышленности, либо их объекты расположены в регионах, где температура воздуха в зимний период может достигать $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Аварии и катастрофы на указанных объектах могут инициироваться опасными природными явлениями: землетрясениями, ураганами, штормами. Сами техногенные аварии и катастрофы при этом могут сопровождаться радиационными и химическими повреждениями и заражениями, взрывами, пожарами, обрушениями.

Типы и параметры поражающих факторов могут изменяться в весьма широких пределах.

Вероятность возникновения наиболее тяжелых катастроф первых трех классов в мирное время составляет от $(2...3) 10^{-2}$ до $(0,5...1) 10^{-1}$ 1/год, а ущерб – до 10^9 дол./катастрофа. При этом их риски изменяются в пределах от 10^4 до 10^{10} дол./год (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Вероятность крупных аварий (1/год)

Тип объекта	Расчетные аварии		Реальные аварии
	проектные	запроектные	
Реакторы (активная зона)	10^{-6}	10^{-8}	$2 \cdot 10^{-3}$
Реакторы (первый контур)	10^{-5}	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-3}$
Ракетно-космические системы	10^{-3}	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-2}$
Турбоагрегаты	10^{-3}	10^{-4}	$3 \cdot 10^{-3}$
Летательные аппараты	10^{-3}	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-3}$
Трубопроводы (1000 км)	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}

Реальное состояние дел с обеспечением техногенной и природной безопасности промышленных объектов потребовало постановки новых фундаментальных и прикладных задач. Это относится к таким отраслям науки, как математическая теория катастроф и вероятностная теория рисков, физика, химия, металловедение и материаловедение, механика аварийных ситуаций и катастроф, теория жесткой, функциональной и комбинированной аварийной защиты объектов, операторов и персонала. В свою очередь, это повлекло возникновение следующих научных направлений: экспериментальные разработки мониторинга и прогнозирования (с применением космических, воздушных и наземных систем); разработки сценариев и последствий техногенных катастроф; создание научных методов, технологий и техники ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций техногенного характера.

При анализе безопасности сложных технических систем были сформированы три основных вида аварийных ситуаций: проектные, запроектные и гипотетические (табл. 1.2). В их основе лежат

следующие параметры: локальные напряжения и деформации; числа циклов нагружения и пусков–остановок оборудования; условия окружающей среды; температура и время эксплуатации. В зависимости от типа потенциально опасных объектов имеет место чрезвычайно широкая вариация этих параметров. Так, число циклов может изменяться от единиц – для ядерных реакторов до 10^{12} , температура эксплуатации и рабочей среды – от 1 до 10 000 К, срок службы – от секунд до десятков лет. Такая вариативность приводит к тому, что проектные аварийные ситуации, как правило, охватывают области исследования накопления повреждений классическими теориями сопротивления материалов, теориями упругости, пластичности и ползучести. Расчетные и экспериментально определяемые напряжения и деформации остаются на уровне предела упругости.

Таблица 1.2

Типы аварийных ситуаций и степень защищенности

Аварийная ситуация	Защищенность
Нормальные условия эксплуатации	Повышенная
Отклонение от нормальных условий эксплуатации	Достаточная
Аварии: проектные запроектные гипотетические	Частичная Недостаточная Низкая

Развитие современной цивилизации: создание новых, более мощных машин и механизмов, применение новых, потенциально более опасных энергетических систем, новых систем вооружения и химических производств, освоение новых, ранее не используемых и удаленных от технологически развитой инфраструктуры территорий Крайнего Севера – приводит к увеличению числа потенциально опасных технологических процессов, увеличивает риск и угрозы технологической безопасности.

В соответствии с «Концепцией национальной безопасности Российской Федерации» к угрозам технологической безопасности России первую очередь следует отнести:

– сокращение объемов материального производства в гражданском и оборонном комплексах, достигшее в основных отраслях

к 2000 г. 40–50 %, а в фондообразующих отраслях 70–95 % и только к настоящему времени постепенно возвращающемся к исходным значениям;

– недопустимо высокий уровень износа основных фондов и исчерпания проектных ресурсов машин и оборудования (до 50–70 % оборудования в ведущих отраслях энергетики, нефте- и газоперерабатывающей промышленности; на транспорте – близки к полной выработке ресурса);

– невозможность обновления основных фондов в силу неприемлемо низкой инновационной и инвестиционной активности (степень обновления основных производственных фондов не превышает 1–5 %);

– рост доли низкоуровневой технологической переработки сырья и материалов по сравнению с высокотехнологическим выпуском готовой продукции (доля экспортной сырьевой продукции в 5–10 раз превышает долю продукции глубокой переработки);

– высокий перекоп в оплате труда работников сферы материального производства и в сфере посреднической и непроектирующей деятельности (до 10–20 раз);

– падение (на 20–40 %) выпуска молодых специалистов общетехнического и специального научно-технического и производственного назначения с последующей 30–80 %-й их невостребованностью в реальной сфере производства;

– резкое старение интеллектуального потенциала страны в сфере научно-технических разработок, на 25–40 % превышающее ход естественного старения;

– внешняя утечка специалистов высокой профессиональной подготовленности (до 100 000 с экономическим ущербом стране до 40–60 млрд дол.) и внутренняя утечка и перераспределение объемов специалистов в сторону непроектирующей сферы;

– значительная потеря производственных возможностей и промышленного потенциала во многих отраслях электроники, вычислительной техники, робототехники, сельскохозяйственного машиностроения и машиностроения для легкой промышленности;

– нарушение сложившихся с учетом специфики России в пространствах и климатических условиях тарифов на энергоносители и транспорт с их 2–5-кратным ростом по сравнению с тарифами на продукцию материального производства;

– самостоятельный уход и вытеснение России (до 50–75 % и более) из сферы производства высокотехнологической военной техники и технологий двойного назначения, являвшихся ранее в СССР и остающихся в передовых странах основами технического и технологического прогресса.

Указанные основные угрозы технологической безопасности России становятся базовыми причинами потери ее технологической независимости и обороноспособности.

В соответствии с приведенными выше данными в число основных целей стратегии технологической безопасности включены:

– кардинальное совершенствование технологической базы как основы устойчивого развития страны, интеграция страны в мировой рынок;

– обеспечение технологической независимости страны и конкурентной способности отечественной продукции;

– ликвидация технологического разрыва между Россией и промышленно развитыми странами;

– выход на положительный баланс платежей, связанных с трансфертом технологий;

– обеспечение гарантий по защите уязвимых технологических систем и интеллектуальной собственности;

– интеграция базовых технологий и технологий двойного назначения в единую высокоэффективную систему;

– снижение технологических рисков загрязнения окружающей среды и проведение институциональных и структурных преобразований в сфере материального производства.

Совершенствование технологической базы России предусмотрено сформированным циклом программ и заданий до 2020 г. В рамках этой стратегии были выделены и реализуются два основных этапа:

– развитие технологической базы с преимущественным использованием высоких технологий, разработанных в России и за рубежом, и замещение этими технологиями тех, которые были присущи длительным индустриальному и постиндустриальному периодам;

– совершенствование высокотехнологического производства с использованием новых интеллектуальных технологий (баз знаний, развиваемых компьютерных управляющих технологий).

На этих этапах должно быть обеспечено полноценное вхождение России в мировой рынок технологий. Обеспечение технологической независимости страны должно предусматривать самостоятельное развитие базовых составляющих конструктивно-технологических процессов и промышленного производства, включая в том числе создание и внедрение новых материалов, развитие низкотемпературной и криогенной техники и систем жизнеобеспечения. При этом необходимо опираться на собственные сырьевые, технологические и интеллектуальные ресурсы.

Ликвидация технологического разрыва между Россией и передовыми странами в рамках обеспечения ее технологической независимости осуществляется не нарастающим объемом использования зарубежных технологий, а совершенствованием и развитием отечественных критических технологий, модифицированных зарубежным опытом. Положительный баланс в трансфере технологий в дальнейшем не может достигаться нарастанием демпинговой политики государства с расширением только объемов этих технологий. Такой баланс должен быть ориентирован на технологические процессы глубокого и наукоемкого уровня.

Проблема технологических рисков в сфере технологической безопасности должна быть поставлена на такую же рисковую научно-техническую и социально-экономическую основу, как это делается в сфере природно-техногенной безопасности. При развитии системы технологической безопасности следует определить, что именно относится к объектам системы технологической безопасности. В соответствии с «Концепцией национальной безопасности РФ» объектами системы технологической безопасности определены:

- научно-техническая деятельность и образование;
- информация;
- природоохранные технологии;
- промышленное производство и энергетика;
- сельское хозяйство;
- транспортная инфраструктура, включая средства диагностики энергоресурсов;
- производство и утилизация радиоактивных, химических, биологических и взрывоопасных продуктов;
- военно-техническое сотрудничество;
- система управления.

«Концепция национальной безопасности Российской Федерации» в качестве важнейшего ресурсосберегающего фактора называет научно-технический и интеллектуальный потенциал страны и систему регулируемого на государственном уровне образования, подготовки и переподготовки кадров в области безопасности. В области образовательных технологий постепенно происходит переоценка значимости специалистов естественно-научного профиля по отношению к гуманитарно-социальному (в соотношении 0,75 к 0,25, как это имело место в нашей стране на протяжении десятилетий и как это сохраняется в передовых странах).

Постиндустриальная, высокотехнологическая и интеллектуальная эпоха развития нашей страны и других стран в XXI в. в качестве системообразующего элемента будет использовать принципиально новую и защищенную от уже реализуемых угроз информационную сферу. Получение и защита новых знаний как таковых, компьютерных баз знаний, телекоммуникационных потоков высоких и сверхвысоких частот и плотности дает новый импульс в развитии методов и средств информатизации. Однако если предыдущие этапы информатизации имели своей целью преимущественно наращивание ее возможностей, то в ближайшей перспективе определяющей должна стать проблема информационной безопасности. Информационные катастрофы с учетом несанкционированных воздействий и устойчивых вирусов по своим последствиям могут оказаться сравнимыми с природно-техногенными катастрофами.

Промышленное производство было, есть и будет материальной основой обеспечения и повышения безопасности человечества, общества и среды обитания. Вместе с тем оно должно развиваться по обязательным критериям технологической и техногенной безопасности.

Продовольственная безопасность и технологическая безопасность за последние десять лет в России вошли в прямое взаимодействие через сельскохозяйственное производство и переработку продовольственных ресурсов. Конечно, такое взаимодействие объектов общей системы безопасности создает как отдельные, так и связанные угрозы безопасности и приводит к необходимости создания систем защиты и парирования этих угроз. Новейшие технологии способны принципиально изменить не только сельское хозяйство, но и структуру продовольственного потребления, сочетаю-

щего пополнение энергетических запасов человека и повышение защитных функций организма.

В области энергетики объектом системы технологической безопасности в первую очередь оказывается устойчивость технологий энергообеспечения с ростом роли энергосберегающих технологий, как самого производства энергии, так и ее потребителя.

В транспортной инфраструктуре закладываются огромные потенциальные угрозы, а также возможности предотвращения или уменьшения их последствий. Объектом первостепенного внимания в рамках технологической безопасности становится снижение этих угроз, оцениваемых в настоящее время в России десятками тысяч человеческих жизней, многомиллиардными экономическими убытками и нарушениями среды обитания.

В число объектов системы технологической безопасности в связи с временным и пока не до конца определенным снижением уровня военных угроз входят производство, хранение, утилизация и уничтожение использовавшихся в военном и гражданском комплексах потенциально опасных веществ (радиоактивных, химических, биологических, взрывоопасных).

Технологическая безопасность как объект системы безопасности техногенной сферы в настоящее время стала важной составной частью безопасности оборонного комплекса не только в военное, но и в мирное время. Военно-техническое сотрудничество гражданского и военного промышленных производств вытекает из «Концепции национальной безопасности Российской Федерации» как на стадии создания новейших образцов военной техники, так и на стадии конверсии военного производства.

1.3. Оценка факторов опасности и риска техногенной угрозы

Академики В.А. Легасов, А.П. Александров, К.В. Фролов и Н.А. Махутов 1980-е гг. одними из первых в стране высказали мысль: во второй половине XX в. разрыв между потенциальной опасностью техносферы и возможностью противостоять техногенным угрозам существенно возрастет. Поэтому система знаний о закономерностях в состояниях защищенности человека и окружаю-

щей среды от опасностей, сопутствующих развитию цивилизации, должна стать самостоятельной научной дисциплиной.

Чернобыльская катастрофа поставила эту задачу как одну из важнейших. Потребность в таком подходе в начале XXI в. возросла вследствие ухудшения социально-экономической и экологической обстановки не только на региональном, но и на глобальном уровне. В этих условиях принятие решений в практической области потребовало ответа на вопрос о выборе дальнейших путей развития общества. Ответ на этот вопрос может быть получен только на основе научных исследований, объединенных в единую естественно-научную дисциплину, позволяющую оптимизировать взаимодействие человека и окружающей среды, выявлять и предсказывать опасности в процессе такого взаимодействия, указывать на возможные ресурсы активной деятельности в этой сфере. Разработанная К.В. Фроловым, Н.А. Махутовым и другими учеными Государственная научно-техническая программа «Безопасность населения и народно-хозяйственных объектов с учетом риска природных и техногенных катастроф» (ГНТП «Безопасность») заложила основу комплексных подходов к оценкам и регулированию безопасности и рисков.

Опыт высокоразвитых государств в сфере обеспечения безопасности показывает, что решение этой проблемы сегодня требует огромных материальных затрат, которые по мере повышения безопасности имеют тенденцию к беспрецедентному росту. В условиях ограниченности ресурсов нашей страны, независимо от их величины, важнейшее значение приобретает оценка их эффективности и оптимальности в распределении на снижение риска от того или иного вида опасности. Очевидно, что чем больше тратится средств на системы безопасности от одного из источников опасности, тем меньше остается их на системы безопасности от других источников. В силу этого решение проблемы обеспечения безопасности во многом определяется экономическими законами. Здесь важно отметить, что до последнего времени проблема распределения имеющихся в обществе ресурсов на снижение различных видов риска решалась в обществе, главным образом, методом реагирования на возникновение природно-техногенных катастроф и контролировалась в основном не законами экономики, а практическим опытом лиц, принимавших решения. Однако, как показал отечественный и зарубежный опыт последних десятилетий, возможности такого

эмпирического подхода при принятии решений в области безопасности в значительной степени оказались исчерпанными. Высокая стоимость ошибок, отсутствие теории безопасности и рисков, как показала реальная практика (например, аварии на Чернобыльской АЭС в СССР, АЭС-ТМА в США, Фукусима-1 в Японии), все чаще оказываются недопустимыми как в экономическом, так и в социальном отношении.

Проблема распределения имеющихся в обществе ресурсов на снижение различных видов риска требует использования научно обоснованных методов управления развитием науки, техносферы и экономики, позволяющих принимать решения на основе баланса между выгодой и ущербом с учетом уровня социально-экономического развития общества.

Одной из наиболее актуальных проблем современного этапа общественного развития становится проблема обеспечения безопасности системы «человек–техносфера–окружающая среда». Ускоренное развитие производительных сил, усложнение технических средств и технологических процессов, неуклонное увеличение объемов природопользования и связанное с этим ухудшение экологической обстановки в региональном и глобальном масштабе, техногенное усиление различных экзодинамических процессов, пространственная концентрация технических систем и населения – все это постоянно увеличивает степень риска возникновения чрезвычайных ситуаций и, следовательно, повышает зависимость от них жизнедеятельности человека.

Решение проблем безопасности жизнедеятельности человека связано с исследованием и оптимизацией различных направлений его хозяйственной деятельности и взаимодействия с природной средой, познанием законов природы и общественного развития и их использованием в практике предупреждения и снижения риска возникновения чрезвычайных ситуаций, которые обычно в той или иной мере обусловлены нарушением указанных законов. Необходимы также систематизация и научное осмысление причин и следствий чрезвычайных ситуаций, а также опыта их преодоления и ликвидации. Таким образом, налицо объективные предпосылки формирования специальной области знаний о причинах возникновения аварий, катастроф и других чрезвычайных ситуаций различного генезиса, методах их прогнозирования, предотвращения, преодоления

и ликвидации последствий. Такая система знаний начинала формироваться в последней четверти XX в. в рамках единой самостоятельной научной дисциплины – теории безопасности и риска.

В силу этого перед современной фундаментальной наукой встала актуальная задача, обусловленная социальным заказом, – формирование системы знаний о закономерностях обеспечения защищенности человека, социумов и окружающей их среды от все нарастающих опасностей и угроз. Такая постановка проблемы нашла свое отражение в решениях совместного заседания Совета безопасности Российской Федерации и президиума Государственного Совета Российской Федерации от 13 ноября 2004 г. При этом ставилась задача оценить возможности научной деятельности в этой сфере и достигнутые результаты. Для ее реализации был использован подход к решению проблемы обеспечения безопасности человека, объектов техносферы и окружающей среды, предложенный Объединенным комитетом по управлению риском: ГНТП «Безопасность населения и народно-хозяйственных объектов с учетом риска возникновения природных и техногенных катастроф» и ГНТП «Экологическая безопасность России».

В указанном подходе безопасность как явление представляет собой состояние защищенности от опасности, объекты защиты – человек и окружающая его среда (природная, социальная, техногенная и т. д.). Опасность – угроза (природного, социального, экономического, военного и другого характера), реализация которой в окружающей среде может привести к ущербу здоровью человека (болезни, ранения, преждевременная смерть и т. д.) и/или к ухудшению качества окружающей среды (истощение запасов невозобновляемых природных ресурсов, снижение функциональных возможностей экосистем, утрата материальных, духовных, социальных ценностей и т. д.). Объектом исследования в теории безопасности были заявлены системные взаимоотношения между человеком и окружающей его средой; это состояние защищенности человека и окружающей его среды от опасностей, возникающих при их взаимодействии. В качестве методологической основы было предложено использовать принципиальные положения системного анализа, позволяющие учесть различные технические, экономические, социологические, экологические и другие аспекты.

Под термином «безопасность» принято считать состояние защищенности человека, общества, объектов экономики и природной среды от чрезмерной опасности. Под термином «опасность» понимают ситуацию в окружающей человека природной, техногенной или социальной среде, в которой при определенных условиях (случайного или детерминированного характера) возможно возникновение нежелательных событий, явлений или процессов, воздействие которых на человека и окружающую среду может привести к следующим последствиям:

- ухудшению здоровья человека, заболеванию или даже смерти;

- разрушению или повреждению объектов техносферы;

- ухудшению состояния, загрязнению и поражению окружающей среды, обусловленному нанесением материального или социального ущерба.

Таким образом, термин «опасность» отражает возможность появления некоторых условий технического, природного, экономического или социального характера, при наличии которых могут наступить неблагоприятные события и процессы (например, природные катастрофы или бедствия, аварии на промышленных предприятиях, экономические или социальные кризисы и т. д.). Возникновение опасного явления характеризуется термином «вероятность явления» (значение вероятности лежит в интервале 0–1) или термином «частота» (значение частоты имеет размерность обратного времени и определяется числом событий в единицу времени).

Следует отметить, что при использовании этих характеристик необходимо иметь в виду их отличие друг от друга: частота – характеристика того, что уже произошло, а вероятность – предсказание того, что может случиться в будущем. В силу этого обычно применяемый классический способ интерпретации частоты того или иного события, полученной из статистических (исторических) данных, как вероятности этого события в будущем требует в каждом конкретном случае соответствующих доказательств и установления связанной с этим неопределенности. Такой способ основан на предположении, что обстоятельства, имевшие место в прошлом, сохраняются и в будущем. Если обстоятельства изменятся, должны измениться и исходные предпосылки для прогноза.

В рамках теории безопасности становится необходимым:

– разработать методологию научного познания опасностей, угроз, кризисов, позволяющего установить тот уровень опасности, который является чрезмерным, и тот, который приемлем и оптимален с социальной и экономической точки зрения для человека и окружающей среды, а также определить управляющие параметры целевой функции безопасности;

– разработать методы управления безопасностью по критериям рисков, включающие совокупность законодательных, административных и инженерных мер, реализация которых позволила бы построить систему защиты от чрезмерной опасности.

Ввиду многочисленности и разнообразия факторов опасности, которые могут возникнуть в окружающей среде, техносфере и обществе, очень важно выработать и принять их системную классификацию. Такая классификация предлагается на основе внутренней природы опасностей – источников опасных факторов, обуславливающих существование или возникновение опасностей в окружающей среде и среде жизнедеятельности. В соответствии с этим все многочисленные опасные для человека и окружающей его среды факторы могут быть разделены на несколько основных видов (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Классификация опасных факторов воздействия на человека и окружающую среду

Факторы	Причина возникновения
Природные (экологически опасные)	Факторы природного характера. Обусловлены неблагоприятными для жизни климатическими условиями, ухудшением физико-химических характеристик почвы, воды, атмосферы и функциональными характеристиками экосистем, природными бедствиями и катастрофами и т. д.
Техногенные	Факторы связаны с взаимодействием человека и природы, хозяйственной деятельностью человека. Обусловлены авариями, катастрофами на потенциально опасных объектах, негативными последствиями хозяйственной деятельности людей – чрезмерными выбросами и сбросами в окружающую среду отходов хозяйственной деятельности в условиях ее нормального функционирования

	и в аварийных ситуациях
--	-------------------------

Окончание табл. 1.3

Факторы	Причина возникновения
Социально-экономические	Факторы связаны со взаимодействием человека и общества. Обусловлены причинами социального, экономического, психологического характера (недостаточным уровнем питания, здравоохранения, образования, обеспечения материальными благами, нарушенными общественными отношениями, недостаточно развитыми социальными структурами и т. д.)

В соответствии с классификацией факторов риска были разработаны базовые характеристики и критерии безопасности. Эти критерии характеризуют главную область заинтересованности и указывают направление предпочтений в определенной области деятельности. Важнейшим признаком критерия является используемая для него шкала измерений. В качестве такой шкалы могут быть выбраны существующие величины, имеющие единицу измерения, или какие-либо другие категории, в том числе характеризующие конкретную ситуацию. В некоторых ситуациях эти критерии могут иметь количественную оценку, в других – только качественную.

Главной целью в сфере безопасности является обеспечение защищенности человека или комплекса «человек–объект экономики–среда» от чрезмерной опасности. В качестве соответствующего ей базового критерия защищенности человека было предложено использовать индивидуальный риск (ИР) – критерий, измеряемый в 1/год, или среднюю продолжительность предстоящей жизни (СППЖ) – критерий, измеряемый в годах. В совокупности с категориями, которые должны быть специально определены для характеристик безопасности системы «человек–объект–среда», ее функционального, структурного, ресурсного и других состояний, в качестве критерия безопасности выбран экономический риск (руб./год). Формирование критериев и характеристик представляет собой длительный процесс; в настоящее время идет широкомасштабный процесс формирования таких критериев для оценки состояния всех компонентов сложных социальных, технических и природных систем.

Понятие «обеспечение защищенности человека» от чрезмерной опасности является сокращенной записью цели: «максимизация продолжительности жизни людей или минимизация индивидуальных рисков в условиях определенных ограничений на изменения в состоянии природной среды». Реализация этой цели должна базироваться (в силу принятого определения понятия «опасность») на исследовании групп опасных факторов техногенного, природного, социально-экономического характера. Соответственно, указанная цель в сфере обеспечения безопасности подразделяется на этапы.

Первый этап – минимизировать техногенную, природную и социально-экономическую опасность. Для термина «минимизировать опасность» общепринятым критерием является «снизить риск», определяемый совокупностью двух величин – вероятности нежелательного события и вызываемого им ущерба. Изучение указанных групп опасных факторов, расчеты соответствующих им рисков определяют характер проблемы обеспечения безопасности на начальном этапе ее исследования.

Следующий этап исследования проблемы обеспечения безопасности заключается в превращении перечня целей в их согласованную иерархию и в постановке оптимизационной задачи: обеспечение защищенности человека и окружающей среды от чрезмерной опасности путем минимизации техногенного, природного и социально-экономического рисков. Однако уже на этом этапе возникают трудности принципиального характера, связанные с закономерностями, которые присущи взаимодействию человека с техническими объектами и окружающей средой. Это значит, что изменение уровня того или иного риска будет влиять на уровни других рисков. При этом необходимо принять во внимание, что результаты и проявления такого взаимного влияния часто неясны, ее причинно-следственные связи очень сложны и запутанны, а количественной оценке любого риска присуща принципиальная неопределенность. Она связана либо с отсутствием или недостаточной степенью точности информации и исходных данных, требующихся при оценке рисков, либо обусловлена множественностью последствий и проявлений воздействия, либо определяется как вероятностным характером проявлений воздействий, так и характером этих проявлений. Наконец, следует принять во внимание, что оценка значимости

уровней рисков весьма субъективна (например, оценка восприятия риска населением).

Все эти обстоятельства значительно усложняют, а порой делают невозможной оценку совокупного воздействия опасных факторов (совокупного риска) на человека, объекты и окружающую среду и, таким образом, создают серьезные трудности в формировании согласованной иерархии целей безопасности и постановке оптимизационных задач для решения проблемы обеспечения безопасности.

Также следует помнить, что безопасность любой деятельности (любой техникой или промышленный проект, программа или разработка, законодательное положение, политический акт и т. д.) для каждого человека, объекта и окружающей среды, а также для общества в целом должна рассматриваться не сама по себе, а с учетом всех экономических, социальных и экологических последствий. Решения, принимаемые в рамках этой деятельности, должны быть основаны на соотношениях между опасностями и выгодой от этой деятельности. Они обязаны учитывать экономические возможности и ограничения техногенных нагрузок на среду обитания, необходимые для ее сохранения

Следовательно, для создания критериев безопасности необходимо формирование новой сферы научной деятельности – теории безопасности и рисков. По сути, речь идет о возникновении новой области знаний, синтезирующей в себе ряд научных дисциплин, относящихся не только к естественным, но и к общественным наукам. Обеспечение безопасности человека, объектов и окружающей среды представляет собой многокритериальную проблему, требующую для своего оптимального решения учета многочисленных факторов, обстоятельств, условий и параметров, часто конкурирующих, нередко противоречивых, имеющих разную масштабность, разную значимость, по-разному проявляющихся и действующих во времени. Здесь имеют место определенные законы, управляющие взаимодействием человека и окружающей среды, которые до настоящего времени остаются малоизученными.

Однако до конца прошлого века характер практически любой деятельности позволял принимать решения в области безопасности, основываясь не на научной методологии, а на длительном практическом опыте и методе проб и ошибок. До начала 70-х гг.

XX в. во всех странах мира политика обеспечения безопасности человека, объектов и окружающей среды от техногенных факторов опасности была ориентирована на достижение «абсолютной» безопасности. В рамках такой политики любая техногенная опасность, независимо от ее значимости для человека, объектов и окружающей среды, рассматривалась как «чрезмерная», на основании чего выдвигалось требование о ее исключении из деятельности, т. е. требование о достижении «нулевого» значения техногенного риска.

Возможность реализации такой политики была основана на следующих требованиях:

- воздействие техногенных факторов опасности на организм человека, обусловленное загрязнением окружающей среды токсичными веществами и радиоактивными элементами вследствие хозяйственной деятельности, имеет пороговый характер. Это значит, что биологический «эффект» от воздействия проявляется в организме только при концентрациях токсичных и радиоактивных веществ в окружающей среде, превышающих ПДК;

- аварийные ситуации на промышленных объектах четко детерминированы и, как следствие этого, могут быть практически полностью исключены с помощью соответствующих технических и организационных мер безопасности;

- человек наиболее чувствителен к опасным объектам в биосфере, поэтому, если «защищен человек – защищена и природная среда».

Данные положения (конечно, при условии возможности их реализации в практической деятельности) позволяют свести требование об «абсолютной» безопасности человека и окружающей его среды от техногенной опасности к требованию создания и эксплуатации «абсолютно» безопасных технологий, что и было положено в основу законодательства о промышленной безопасности до середины 1990-х гг. В рамках политики «абсолютной» безопасности необходимо было обеспечить хозяйственную деятельность инженерными системами безопасности (защитными системами, убежищами, фильтрами, скрубберами, инженерными противоаварийными устройствами и т. п.) и принять соответствующие организационные меры, которые позволили бы исключить:

– ситуации, приводящие к превышению в окружающей среде законодательно установленных уровней ПДК для токсичных и радиоактивных веществ;

– аварийные ситуации, оказывающие недопустимое влияние на человека, объекты и окружающую среду.

Очевидно, что политика «абсолютной» безопасности имеет право на существование только при условии справедливости вышеприведенных положений, а также возможности практической реализации изложенных требований в технических системах безопасности.

Таким образом, фундаментальная цель политики «абсолютной» безопасности – создание технических систем безопасности и принятие соответствующих организационных мер, позволяющих исключить, насколько это технически достижимо, любую опасность для здоровья человека и окружающей среды, которая потенциально может быть присуща тому или иному объекту или виду хозяйственной деятельности (источнику опасности).

«Индикатором» уровня безопасности (уровня защищенности человека и окружающей его среды от опасностей), т. е. критерием, определяющим степень достижения цели, в данных условиях выступают характеристики надежности и эффективности технических систем безопасности, т. е. состояние защищенности человека и окружающей его среды от опасности в рамках политики «абсолютной» безопасности фактически оценивается по некоторой предельной величине (ПДК, предельно допустимом выбросе – ПДВ, предельному уровню шумов, вибраций, излучений и другим аналогичным показателям), характеризующей степень надежности и эффективности технических систем безопасности. В этих условиях каждая отрасль хозяйственной деятельности обеспечивает безопасность населения, объектов и окружающей среды от присущих для нее источников опасности «по-своему», используя характерные для нее технические системы и организационные меры.

Данная задача решалась путем реализации в практической деятельности принципа обеспечения такого уровня безопасности населения, объектов и окружающей среды, какого можно достигнуть с помощью соответствующих инженерных систем и мер организационного характера: строгого регламента работы, высокого уровня дисциплины персонала и т. д. Следовательно, подавляющая

доля средств, направляемых на обеспечение безопасности человека и окружающей его среды, затрачивалась на создание подобного рода технических систем безопасности.

Классический подход к проблемам техногенной (промышленной) безопасности характеризовался широким спектром мероприятий, связанных главным образом с наблюдением за техногенными источниками опасности и сопутствующими им опасными техногенными, природными и экологическими факторами; за воздействием этих факторов на человека и окружающую среду, прежде всего за реакцией биологических систем на эти воздействия.

Основной целью наблюдений являлось определение наиболее критических факторов и источников техногенного воздействия на окружающую среду и наиболее подверженных такому воздействию элементов биосферы. В результате этого накапливались надежные данные по различным аспектам загрязнения окружающей среды, которые позволяли оценить конкретную ситуацию, т. е. происходило формирование банка данных (специальной информационной системы наблюдений и анализа состояния окружающей среды, позволяющей выделить ее изменения под влиянием техногенных факторов). Созданная в этот период система оповещения о загрязнении биосферы, в которой использовались методы количественных измерений, способствовала своевременному проведению мероприятий по ликвидации нежелательных ситуаций. Все эти мероприятия сопровождались ужесточением контроля за соблюдением допустимых норм содержания вредных веществ в биосфере.

Опыт ряда стран, таких как ФРГ, Канада, Франция, Италия, Финляндия, Австралия, основанный на практической реализации других мероприятий с привлечением для этих целей интеллектуальных сил государств и их материальных ресурсов, позволил значительно улучшить к 1990-м гг. по сравнению с 1960-ми гг. экологическую обстановку в этих странах. В конце 1980-х гг. в передовых странах начинается процесс осознания того, что политика «абсолютной» безопасности оказывается неадекватной тем внутренним законам, которые стали определять в этот период характер хозяйственной деятельности. В силу беспрецедентного роста масштабов промышленного производства и его воздействия на окружающую среду возможности биосферы к самоочищению оказались близкими к исчерпанию. Процессы экологической деградации, обу-

словленные техногенезом и носившие тогда еще локальный характер, обнаруживали глобальные тенденции, опасные для человека и биосферы в целом. Поступление в окружающую среду веществ техногенного характера в значительных количествах породило ряд глобальных проблем безопасности.

В связи с этим перед наукой встала задача прогнозирования последствий хозяйственной деятельности для оценки ее предельного масштаба, превышение которого приведет к «пороговому уровню» рисков и загрязнения биосферы. Подход к обеспечению «абсолютной» безопасности вынужден был уступить место новому подходу, основанному на концепции «предвидеть и предупреждать» риски. Встала задача дополнить систему наблюдения за состоянием общества, объектов техносферы и окружающей среды системой, позволяющей с помощью математического моделирования количественно определить риск от развития той или иной технологии или экономики в целом по критериям приемлемых рисков нежелательных ситуаций.

Накопленный к настоящему времени практический опыт и проведенные научные исследования воздействия факторов опасности на человека, объекты и окружающую среду привели к осознанию того, что постулат о пороговом характере этого воздействия не всегда соответствует достижению заданного уровня безопасности.

В последние десятилетия ушедшего века во имя улучшения экономических показателей промышленных предприятий произошло беспрецедентное повышение единичной мощности объектов промышленности и, соответственно, значительное усложнение технологических схем их функционирования. В силу этих причин детерминистское описание функционирования технологий таких предприятий, основанное на утверждении о причинной обусловленности всех физических и химических процессов, реализующихся в этих технологиях, оказалось не соответствующим действительности. Функционирование сложных технологических схем подчиняется вероятностным законам, и аварийные ситуации в этом случае принципиально не могут быть исключены.

Таким образом, практический опыт деятельности и научные исследования привели к пониманию невозможности создания «абсолютно» безопасных технологий и, как следствие этого, к пониманию несоответствия политики «абсолютной» безопасности реаль-

ной действительности. Поскольку нельзя обеспечить «абсолютную» безопасность населения и окружающей среды от техногенных и других факторов опасности (по крайней мере, на предприятиях, обладающих большой энергетической мощностью), научно-технические и социально-экономические исследования необходимо свести к достижению такого уровня риска от этих факторов, который можно было бы рассматривать как «приемлемый». Его приемлемость должна быть обоснована исходя из экономических и социальных требований. Это означает, что уровень опасности настолько незначителен, что ради получаемой при этом выгоды в виде материальных и социальных благ можно пойти на риск.

Политика в области обеспечения безопасности человека, объектов и окружающей среды как политика «приемлемого» риска базируется:

- на формировании качественно новой цели безопасности: от цели политики «абсолютной» безопасности, ориентированной только на совершенствование технических систем, к цели, ориентированной на улучшение качества жизни каждого человека и общества в целом;

- на разработке методов количественной оценки факторов опасности, основанных на методологии изучения риска;

- на разработке методов количественной оценки безопасности, основанных на показателях риска;

- на разработке методов определения приемлемого баланса между опасностями и выгодной от той или иной деятельности, основанных на оценке социальных предпочтений, экономических возможностей и экологических ограничений последних, т. е. методов определения «приемлемого» риска;

- на переориентации системы контроля за состоянием безопасности: от контроля, сконцентрированного в основном на факторах опасности, присущего политике «абсолютной» безопасности, к контролю за воздействием этих факторов на человека, объекты и окружающую среду с сохранением при этом контроля за факторами опасности.

Таким образом «индикатором» уровня безопасности, т. е. критерием степени достижения цели, теперь выступают не ПДК, ПДВ, степень надежности и эффективности технических систем безопасности, а показатели, определяющие состояние здоровья населения,

уровень прочности ресурса и живучести объектов, качество окружающей среды. К ним относятся индивидуальные риски, средняя продолжительность предстоящей жизни и степень удаленности состояния объектов техносферы и экосистем от границ их динамической неустойчивости.

Требования, выработанные при реализации политики «приемлемого» риска (например, нормативы состояния человека, объектов и окружающей среды), определяют те критерии, которым должны соответствовать сами технические системы и организационные меры безопасности, используемые в повседневной деятельности. В настоящее время критерии риска и политика «приемлемого» риска, основанная на сбалансированной оценке выгод и ущерба при использовании той или иной технологии, нашли самое широкое применение в законодательстве развитых стран. Эта политика лежит в основе законодательства об использовании атомной энергии в странах ЕЭС, США и Канаде. Она последовательно отстаивается в рекомендациях таких авторитетных международных организаций, как, например, МАГАТЭ. В России эти критерии получили отражение в изменениях и дополнениях к Федеральному закону «О промышленной безопасности опасных производств» и Федеральному закону «О техническом регулировании».

Степень внедрения принципа «приемлемого» риска в практическую деятельность сегодня в разных странах различна. В некоторых странах концепция «приемлемого» риска уже введена в законодательство. Например, в Нидерландах, согласно законодательству, вероятность смерти в течение года для индивидуума от опасностей, связанных с техносферой, более 10^{-6} считается недопустимой, а менее 10^{-8} – пренебрежимой. Приемлемый уровень риска, исходя из экономических и социальных критериев, выбирают в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-8} в год. В этих условиях, чтобы построить и ввести в эксплуатацию промышленное предприятие, проектанты должны количественно определить уровень риска от его эксплуатации, доказать соответствующим правительственным органам приемлемость этого риска.

При лицензировании нового крупного промышленного предприятия требуется представить топографическую карту риска, которому будет подвергаться человек, оказавшийся в районе расположения этого предприятия. На этой карте должны быть указаны

замкнутые линии равного риска, каждая из которых соответствует следующим численным значениям вероятности смерти индивидуума в течение года: 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8} . Требования такого рода предъявлены и к уже действующим предприятиям. Кроме того, в законодательство Нидерландов введены нормативы не только на индивидуальный, но и на социальный (коллективный) риск.

При оценках степени опасности обычно используют два показателя: степень возможности появления случайного события – опасного фактора и степень значимости этого события для человека, объектов и окружающей среды, если оно произошло. Под термином «риск» в самом общем случае понимается векторная, т. е. многокомпонентная, величина, измеренная, например, с помощью статистических данных или рассчитанная с помощью имитационных моделей, включающих количественные показатели:

- ущерба от воздействия того или иного опасного фактора;
- вероятности (частоты) возникновения рассматриваемого опасного фактора;
- неопределенности в величинах ущерба U и вероятности P .

К риску можно отнести и опасности от достоверных событий (происходящих с вероятностью, равной 1), таких как, например, реализовавшиеся аварии и катастрофы, загрязнение окружающей среды отходами нормально функционирующего или аварийного производства. В этом случае величина риска количественно равна величине ущерба. Под термином «ущерб» понимаются фактические или возможные (вероятностные) экономические и социальные потери вследствие изменений в обществе, техносфере и окружающей среде, возникающих в результате каких-то событий, явлений, процессов и действий. Разработка методов оценки ущерба и рисков на Федеральном уровне поручена Советом безопасности институтам РАН, МЧС, Минобрнауки.

Использование количественных оценок риска в практической деятельности (например, в законодательной или при принятии тех или иных решений с учетом факторов риска) показало необходимость применения классификации риска по степени его значимости для человека, объектов и окружающей среды. Трудность состоит в том, что невозможно выразить риск через один обобщенный показатель, учитывающий различные стороны его значимости.

Ожидаемое число жертв за год, вероятность для индивидуума стать жертвой той или иной технологии в течение какого-то промежутка времени, вероятность опасных последствий для определенных групп людей, вероятность аварий с одновременным большим числом жертв и другие факторы по-разному характеризуют ситуацию, поэтому по-разному они должны приниматься во внимание при принятии решений. В силу этого общепринятой классификацией по степени значимости риска для человека является деление его на индивидуальный и социальный риски, которые определяют следующим образом.

Под *индивидуальным риском* понимается вероятность поражающих воздействий определенного вида (смертельный исход, нетрудоспособность, серьезные травмы без потери трудоспособности, травмы средней тяжести и незначительные повреждения), возникающих при реализации определенных опасностей в определенной точке пространства (x, y, z) , где может находиться индивидуум, в определенный момент времени t . Следовательно, в рассматриваемой ситуации есть два события – обусловленное реализацией опасности и обусловленное присутствием индивидуума в момент реализации опасности в зоне поражения. Так как по теории вероятности эти два события являются независимыми, то соответственно индивидуальный риск определяется как производное вероятности этих двух событий, значение которого лежит в интервале 0–1. Если в качестве меры вероятности реализации нежелательного события используется частота возникновения события (размерность величины – обратное время), то конечная мера, индивидуальный риск, является величиной, имеющей размерность частоты (обратного времени). Таким образом, термин «индивидуальный риск» в данном случае эквивалентен термину «вероятность». Соответственно, величина индивидуального риска равна вероятности (частоте) поражающих воздействий определенного вида (смертельный исход, нетрудоспособность, серьезные травмы без потери трудоспособности, травмы средней тяжести и незначительные повреждения).

В понятие *социального риска* входит зависимость вероятности (или частоты) нежелательных событий, связанных с поражением групп людей, подвергаемых воздействиям определенного вида при реализации соответствующих опасностей, от численности этих групп. Необходимо подчеркнуть, что для факторов опасности, су-

ществование которых в окружающей среде детерминировано (их вероятность равна 1) или возникновение которых имеет большую статистику (известен закон распределения вероятности), соответствующий им социальный риск можно свести к скалярной величине, соответствующей среднему математическому ожиданию ущерба (произведению вероятности на ущерб). Типичными примерами, когда численно риск R представляется в виде среднего математического ожидаемого ущерба, являются широко используемые в практической деятельности демографические показатели смертности (заболеваемости, травматизма и т. д.).

Однако для факторов опасности, возникновение которых маловероятно (например, редкие аварии с тяжелым ущербом), вследствие чего отсутствует статистика, т. е. неизвестен закон распределения вероятности, соответствующий им риск можно характеризовать только с помощью двух независимых компонент – вероятности и ущерба. В этом случае риск с математической точки зрения является векторной величиной.

Индивидуальный риск характеризует распределение опасности в пространстве (по территории возможного нахождения индивидуума), а социальный риск отражает масштаб ее катастрофичности.

Оценку индивидуального риска проводят только для человека. При оценке же риска воздействия опасных факторов на экосистемы ограничиваются оценкой «группового» риска, который с математической точки зрения эквивалентен «социальному» риску, используемому при оценке воздействия на группы людей. Это связано с тем обстоятельством, что в качестве цели при обеспечении безопасности экосистем в первую очередь рассматривают защиту функциональных характеристик экосистем, их способность к саморегуляции. При этом предполагается, что если будет защищен видовой состав экосистем (качественное и количественное распределение видов), то тем самым будут защищены и их функциональные характеристики. В этом случае обеспечение безопасности экосистем главным образом должно быть сконцентрировано на их защите на популяционном уровне, а не на уровне каких-либо отдельных индивидуумов.

Методология исследования проблемы безопасности требует применения системного анализа, позволяющего учесть техноген-

ные, природные, экономические, социальные факторы, а также ближайшие и отдаленные последствия решений по обеспечению безопасности, принимаемых в условиях ограниченности ресурсов.

С математической точки зрения проблема обеспечения безопасности включает в себя проведение научных исследований по следующим направлениям:

- создание динамических моделей, описывающих развитие потенциально опасных техногенных, природных и социально-экономических систем (ПОС);

- построение целевой функции в проблеме обеспечения безопасности (критерия-функционала) и определение соответствующих управляющих переменных этой функции, позволяющих управлять ПОС;

- определение (методом варьирования управляющих переменных в целевой функции и решения уравнений динамической модели) оптимальной траектории развития во времени управляемой ПОС, удовлетворяющей условию оптимальности целевой функции;

- оценка чувствительности к изменению предположений ПОС.

Некоторые особенности научных исследований в этих направлениях состоят в следующем. Проблеме математического исследования динамики состояния ПОС в современной науке уделяется большое внимание, за последнее время достигнуты значительные успехи в этой области. В математической постановке она сводится к исследованию системы дифференциальных уравнений с нелинейными обратными связями вида

$$\partial/\partial_t X_i(t) = F_i(X_1, X_2, \dots, X_n/t), \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (1.1)$$

где X_i – фазовые переменные, определяющие состояние рассматриваемой системы в интересующий момент времени ее развития t .

В число фазовых переменных X_i , конечно, должны быть включены такие характеристики ПОС, как численность населения и уровень его жизни (количество и качество жизненных благ, используемых для удовлетворения потребностей людей); экономические ресурсы (материальные, финансовые, трудовые и природные, вовлекаемые в хозяйственный оборот); уровень загрязнения окружающей среды и обусловленные им различные виды рисков. Система (1.1) будет в определенном смысле исчерпывающе описывать

поведение рассматриваемой ПОС, если имеются методы установления конкретного вида правых частей этих уравнений, позволяющие адекватно действительности характеризовать взаимодействие фазовых переменных X_i .

Система (1.1), определяющая динамику развития ПОС, позволяет поставить и исследовать две задачи. Первая задача состоит в определении того конкретного решения системы уравнений (1.1), которое фактически реализуется по всем известным о нем статистическим данным или данным мониторинга за прошедший интервал времени развития рассматриваемой ПОС. Далее проводится его исследование на некотором будущем интервале времени при отсутствии каких-либо управляющих воздействий на это решение. Такая задача называется в математике задачей определения траектории по результатам математической обработки измерений, т. е. по статистическим данным или данным мониторинга. Соответствие этих траекторий (фазовых переменных $X_i(t)$ реальной картине развития ПОС тем выше, чем выше точность исходной системы динамических уравнений (1.1) и точность результатов математической обработки измерений. Учитывая все вспомогательные и незначимые факторы, влияющие на траекторию, можно повысить адекватность уравнений (1.1). Следовательно, возрастет их сложность.

Точность этих уравнений можно повысить также путем декомпозиции принятой математической модели для ПОС, например с помощью перевода ее подсистем на более «мелкие» подсистемы и количественного исследования процессов внутри подсистем различных уровней и между подсистемами. Неоднородность переменных внутри подсистем оказывается меньшей, соответственно уменьшаются ошибки усреднения и повышается точность уравнений. Такое уточнение модели можно продолжать практически неограниченно.

Вторая задача, которая может быть рассмотрена в рамках системно-динамического метода, возникает, если рассчитанное поведение системы (1.1) оказывается неприемлемым по тем или иным причинам. В этом случае требуется определить функции времени, которые относятся к множеству допустимых целей управления. При этом начальные данные – начальные граничные условия системы уравнений (1.1) считаются заданными. Эта задача относится к классу задач оптимального управления. Для анализа развития ПОС

в рамках оптимального управления достаточно использовать макроэкономические модели, в которых фазовыми переменными являются экономические показатели, относящиеся ко всему хозяйству в целом. В качестве таких показателей берутся, как правило, национальный доход, совокупный общественный продукт, капитальные вложения, стоимость основных производственных фондов, трудовые ресурсы, обобщенные характеристики технического прогресса, совокупный спрос и т. д.

Подход к проблемам управления безопасностью, основанный на системно-динамическом методе, представляет собой основную возможность, позволяющую корректно сравнивать друг с другом различные виды рисков для населения, объектов и окружающей среды. Системно-динамический метод фактически является тем математическим аппаратом, который позволяет проводить сравнение опасностей с помощью сопоставления соответствующих им траекторий развития ПОС, полученных с использованием этого метода, т. е. проводить «свертку» соответствующих этим опасностям рисков, являющихся по своей математической природе векторами, в «скалярные» траектории.

1.4. Прочность, ресурс и безопасность технических систем

Длительное время фундаментальные научные и прикладные разработки были ориентированы на достижение максимальных ресурса, надежности и долговечности с использованием классических подходов: сбора информации о работоспособности систем, анализа и классификации причин их преждевременного выхода из строя.

Такой подход – ориентация только на сбор и обработку статистической информации и разработку методов квалификации опасных повреждающих факторов на основные, т. е. те, по причине которых произошло наибольшее число аварийных ситуаций, и вспомогательные, вероятность возникновения которых относительно невелика, – привел к тому, что практически все промышленно развитые страны оказались неподготовленными к тяжелым социальным, экономическим и экологическим последствиям от все нарастающих по числу и тяжести аварий и катастроф. Однако до сих пор сложные технические системы, представляющие несо-

мненную опасность для людей и окружающей среды, в большинстве случаев создаются с использованием традиционных правил проектирования и простейших инженерных методов расчетов и испытаний с учетом только основных повреждающих факторов.

Лишь в последние 10–15 лет началось формирование новых принципов и концепций обеспечения безопасности сложных технических систем, а также формирование усилиями ведущих академических и учебных институтов нового направления научных исследований – механики катастроф. В качестве исходных компонентов механики катастроф выделяют такие факторы, как классификация аварий и катастроф (классический подход к проблеме надежности), создание банка основных поражающих факторов и разработка номенклатуры опасных процессов и производств. На основании анализа всех трех компонентов создается система критериев и параметров прочности, безопасности, живучести и риска системы.

Следующий этап работ – физическое и математическое моделирование аварий и катастроф, формирование на базе моделирования средств защиты и нормирование параметров безопасности системы. Финальным этапом работ является разработка методов и средств оперативной диагностики аварийных ситуаций и безопасности сложных технических систем.

Актуальность выделения в рамках сложившихся традиционных дисциплин еще одной – механики катастроф обусловлена прежде всего тем, что именно крупномасштабные механические повреждения и разрушения несущих высоконагруженных элементов конструкций, как правило, и приводят к максимально возможному ущербу. Сам суммарный ущерб от реализации той или иной аварийной ситуации в значительной мере зависит от степени разрушения или механического повреждения различных элементов конструкций, оборудования, систем защиты и т. д.

Аварийными ситуациями, в которых механические разрушения приводят к катастрофическим последствиям, можно считать, например, такие. В технологической системе со сжиженным газом в результате накопления усталостных и коррозионных повреждений возникает внезапное хрупкое разрушение с образованием магистральной трещины, что приводит к резкому падению давления, быстрому вскипанию жидкости, возникновению воздушной ударной волны и мгновенному воспламенению образующегося парово-

го облака, которое сопровождается формированием огненного шара. Другим примером катастрофических разрушений является развивающееся разрушение трубопроводов, обусловленное механической усталостью, коррозией, эрозией, старением. Такое разрушение сопровождается появлением и развитием трещины, движущейся вдоль образующей трубы со скоростью несколько сотен метров в секунду и достигающей длины от десятков метров до десятков километров. Таким образом, тысячи тонн перекачиваемого продукта (часто экологически опасного) оказываются выброшенными в окружающую среду.

Именно крупномасштабные разрушения несущих элементов конструкций в результате аварий и катастроф могут привести к максимально возможному ущербу. Эти разрушения непосредственно связаны как с проявлением роли человеческого фактора, так и с ролью внутренних (материаловедческих) и внешних (механического воздействия) факторов. Кроме того, возникновение и развитие аварий и катастроф, как правило, сопровождаются распространением существующих технологических дефектов и образованием трещин в зонах повышенной концентрации напряжений. Поэтому решение проблемы обеспечения безопасности сложных технических систем включает в себя анализ и обеспечение безопасности и живучести несущих элементов конструкций в сильно поврежденных состояниях по критериям механики зарождения и развития трещин.

Причины появления значительного числа связанных с материалом и чисто механических воздействий при возникновении аварийных состояний систем заключаются в следующем:

- отсутствие или недостаточный учет при проектировании и расчетах взаимодействия повреждающих факторов от усталости, износа, эрозии, коррозии, фреттинга (фреттинг или фреттинг-коррозия – коррозия при минимальном повторяющемся (локальном) перемещении двух поверхностей относительно друг друга в условиях воздействия коррозионной среды);

- недостаточное внедрение существующих современных методов расчета, контроля, современной технологии, а также использование устаревших норм и стандартов;

- недостаточные разработка и использование современных научных подходов к проблеме безопасности;

– отсутствие принципиально новых бездефектных высокопрочных конструкционных материалов и материалов с высокой живучестью.

Следовательно, необходимо создание научных основ анализа и обеспечения безопасности и живучести механических систем в рамках механики катастроф. Как и всякое направление научных исследований, механика катастроф характеризуется, прежде всего, своим объектом или предметом исследования, а также методами, на основе которых проводится анализ изучаемых явлений и процессов в рамках сформулированного предмета.

Предметом механики катастроф являются собственно аварии, связанные с механическими и физико-химическими повреждениями и разрушениями, последствия которых имеют принципиальное с точки зрения безопасности значение, т. е. те аварии, которые характеризуются большим ущербом.

Методы механики катастроф – это совокупность моделей, теоретических положений и принципов науки о материалах, их прочности, в том числе с учетом трещин, больших пластических деформаций, экстремальных нагрузок, динамических эффектов, повреждений от физических полей и коррозионных сред. Кроме того, первоначальные и последующие стадии повреждений и разрушений могут вызывать вторичные проявления аварийных ситуаций, таких как выбросы радиоактивных и токсичных веществ, взрывы, пожары и т. п. Эти проявления существенно усложняют анализ механики дальнейших стадий катастрофических разрушений. Поэтому механика катастроф опирается на теоретические выводы и экспериментальные результаты ряда смежных с материаловедением и прочностью областей: теории горения и взрыва, механики жидкостей и газов и т. д.

Основными научными направлениями механики катастроф являются исследования процессов накопления повреждений, реакции элементов конструкций на внешние и внутренние (в том числе аварийные) воздействия; создание теории предельного состояния и собственно самого процесса критического поведения элементов конструкций, которые и приводят к тем или иным последствиям, а также создание теории критических, переходных, закритических и допускаемых состояний сложных технических систем.

Разрабатываемая во многих странах концепция максимальной гипотетической аварии позволяет сформулировать первоочередные задачи в изучении технических систем в рамках механики катастроф:

- установление внешних нагрузок, действующих на элементы системы, исходя из реальных условий ее эксплуатации, как при нормальных, так и при аварийных условиях;

- изучение напряженно-деформируемого состояния высоконагруженных несущих элементов системы с учетом внешних и внутренних динамических нагрузок;

- оценка прочности, износостойкости, надежности, ресурса, поврежденности и масштабов возможных разрушений элементов конструкций технических систем;

- оценка последствий таких повреждений и разрушений;

- выработка мер и рекомендаций по исключению или снижению возможного ущерба от катастрофических и опасных повреждений.

В настоящее время при разработке теории надежности и долговечности сложных технических систем принято опираться на три основополагающих принципа, последовательное внедрение которых в практику позволяет предотвратить крупномасштабные разрушения. Это принципы обеспечения качества, допущения наилучшего случая, непрерывной диагностики и оперативного анализа.

Принцип обеспечения качества заключается в достижении высокой степени надежности элементов технической системы за счет выбора материалов, технологии обработки, гарантии качества производства, эксплуатации и т. д.

Принцип допущения наилучшего случая указывает на необходимость изучения возможных аварийных ситуаций, включая рассмотрение гипотетических аварий, причем в соответствии с этим принципом необходимо ориентироваться на самые неблагоприятные стечения обстоятельств.

Принцип непрерывной диагностики и оперативного анализа включает задачи, связанные с ранним обнаружением отклонений в состоянии элементов технической системы и принятием решений о возможности последующей эксплуатации.

Для дальнейшего обсуждения теории механики катастроф и методов оценки надежности и долговечности сложных техни-

ческих систем следует ввести понятие предельных состояний в штатных и аварийных ситуациях. В общем случае при эксплуатации на технические системы действуют три основных типа нагрузок:

- механические F_m (от давления, массы, сил инерции и т. д.);
- тепловые F_t (от неравномерного распределения температур и (или) неоднородности теплофизических свойств материалов);
- электромагнитные F_{em} (от воздействия электромагнитных полей).

Суммарные эксплуатационные нагрузки

$$F = \{F_m, F_{em}, F_t\} \quad (1.2)$$

создают соответствующие напряжения σ и деформации ϵ :

$$\{\sigma, \epsilon\} = \{(\sigma_m, \epsilon_m), (\sigma_{em}, \epsilon_{em}), (\sigma_t, \epsilon_t)\} = \{F\}. \quad (1.3)$$

С учетом параметров эксплуатационного нагружения: числа циклов нагружения N , времени τ , температуры t , эксплуатационных усилий F , определяемых по (1.2), напряжений σ и деформаций ϵ – по (1.3), – строят временные зависимости F, t, σ, ϵ . Эти зависимости эксплуатационных нагрузок являются исходными данными для анализа прочности, ресурса, надежности и инженерной безопасности технических систем. Величины F, t и τ задаются режимами эксплуатации и могут регистрироваться контрольно-измерительными системами машин и установок. Параметры σ, ϵ общего и местного напряженно-деформированного состояния могут быть получены расчетом по величинам F, t и τ или специально измерены с помощью средств натурной тензо- и термометрии. При этом определяющими для последующих расчетно-экспериментальных оценок прочности, ресурса, надежности и безопасности принимаются следующие характеристики:

- максимальная расчетная нагрузка F_{\max} ;
- максимальная (или минимальная) расчетная температура (t_{\max}/t_{\min});
- время заданного режима нагружения τ_i ; общее время всех режимов и блоков режимов $\tau_{\text{общ}}$ (временной ресурс).

По этой информации устанавливаются следующие дополнительные расчетные параметры:

- размах усилий ΔF и амплитуды усилий $F_a = \Delta F / 2$;
- размах температур Δt ;
- размах усилий ΔF_v вибрационного (двух- или многочастотного) нагружения.

Из анализа всех i -х режимов устанавливают наиболее неблагоприятные сочетания F и t : $F_{\max} - t_{\max}$ – для повышенных и высоких температур; $F_{\min} - t_{\min}$ – для низких и криогенных температур. Число таких сочетаний определяется с учетом числа и геометрических форм рассчитываемых деталей или элементов и числа опасных зон и сечений в них. На основе выбранных расчетных схем по формулам сопротивления материалов для каждого момента времени устанавливают компоненты трех номинальных нормальных и трех касательных напряжений без учета концентрации напряжений. По этим составляющим определяют главные напряжения и главные деформации, в первую очередь для момента достижения экстремальных нагрузок F_{\max} . На этих зависимостях выделяют моменты, когда какая-то из составляющих напряжений или деформаций достигает экстремального (максимального или минимального) значения, а потом начинает уменьшаться (или увеличиваться) до следующего экстремального значения.

Реакцией несущих элементов конструкций и деталей машин на суммарные нагрузки, воздействия физических полей и коррозионных сред является возникновение не только полей напряжений и деформаций, но и полей повреждений. Причем в зонах концентрации напряжений местные напряжения и деформации имеют повышенные значения, а сами процессы повреждения материала протекают более интенсивно, приводя к возникновению разрушения. При этом в зависимости от условий нагружения и среды реализуются различные механизмы накопления повреждений и разрушений. Среди этих механизмов наиболее опасными являются те, которые приводят к катастрофическому (лавинообразному) разрушению, например в условиях коррозионного растрескивания, динамического и длительного статического нагружения, неустойчивого распространения трещины при статическом кратковременном нагружении, контактном взаимодействии. Выявление и анализ физических особенностей механизмов появления и накопления повреждений в материале играют важную роль при формировании физических критериев достижения телом предельного состояния.

Актуальной проблемой, рассматриваемой в рамках механики катастроф, является анализ процессов и последствий комплексного накопления повреждений от совместного действия нескольких повреждающих факторов различной интенсивности, например усталости, коррозии, эрозии, износа, и различных физических полей. Решение таких задач механики катастроф может усложняться наличием в материале элементов конструкций микро- и макротрещин.

Использование экспериментальных методов и средств, включающих элементы технической диагностики, датчики повреждений и индикаторы нагруженности, позволяет воссоздать условия работы элементов конструкций и кинетику повреждений материала в процессе эксплуатации. Основу отмеченных методов и средств должны составлять механические, физические и химические явления, сопровождающие процесс накопления повреждений. Фиксируя накапливаемые необратимые повреждения в чувствительных элементах датчиков повреждений (например, тензорезисторах), можно сформировать модель суммирования повреждений и судить о степени повреждения элемента конструкции. При воздействии на материал конструкции сложного комплекса повреждающих факторов целесообразна разработка комплексной системы эксплуатационного контроля материала. Такая система, в частности, реализована на АЭС и ряде химических, металлургических предприятий, заводов по сжижению углеводородов и характеризуется тремя этапами (структурный, хронологический и функциональный), позволяющими выявить основные повреждающие факторы и процессы, приводящие к повреждению металла.

Знание напряженно-деформированного состояния, основных повреждающих факторов, кинетики повреждений и уравнений позволяет перейти к формулировке предельных состояний элементов технических систем в поврежденных состояниях. При этом предельные состояния элементов характеризуются критериями прочности (определяющими несущую способность), деформируемости и жесткости однократного кратковременного, динамического и длительного статического разрушения, линейной и нелинейной механики разрушения.

С позиций механики катастроф обычно рассматривают следующие типы предельных состояний:

- а) разрушение (вязкое и хрупкое);

- б) пластическое деформирование по всему сечению элемента;
- в) потеря устойчивости;
- г) возникновение недопустимых формоизменений;
- д) появление макротрещин при циклическом нагружении;
- е) разгерметизация (не связанная с макроразрушениями);
- ж) износ, эрозия, фреттинг;
- з) коррозия.

С точки зрения безопасности первый вид предельного состояния – разрушение имеет принципиальное значение, так как приводит к максимально возможному ущербу; им заканчиваются любые виды накопления недопустимых повреждений. Комплекс критериев, определяющих предельное состояние элементов технической системы, можно представить в виде функциональной зависимости, левая часть которой характеризуется совокупностью параметров (силовых, деформационных и др.) состояния технической системы, отражающих реакцию технической системы на внешние (в том числе аварийные) воздействия, а правая – комплекс аналогичных, но артериальных характеристик материалов (элемента конструкции).

Для установления области допускаемых параметров состояния технической системы критериальные характеристики уменьшают в некоторое число раз, т. е. вводят в расчетные уравнения коэффициенты запаса. Коэффициенты запаса по критериальным характеристикам, как правило, назначают, исходя из возможного предельного состояния технической системы (или ее прототипов), традиций и практики ее эксплуатации. Для некоторых случаев предельных состояний коэффициенты запаса могут быть получены расчетным путем на основе научно обоснованных концепций.

В качестве расчетных случаев для первого вида предельного состояния – разрушения могут быть рассмотрены следующие: полное разрушение; достижение трещиной заданного размера; возникновение неустойчивого состояния трещины при однократном статическом или динамическом нагружении; достижение трещиной заданной скорости развития при циклическом или длительном статическом нагружении; стадия остановки движущейся трещины при однократном статическом или динамическом нагружении. Наступление предельных состояний достигается развитием исходных технологических или эксплуатационных дефектов в результате воз-

действия эксплуатационных, в том числе аварийных, режимов нагружения.

Для количественных оценок безопасности и живучести сложных технических систем большое значение имеют вероятностные методы расчета конструкций. Разработаны и широко применяются на практике различные модели и методы оценки работоспособности элементов конструкций в условиях реализации случайных нагрузок, заданного статистического закона распределения свойств материала и т. д. В основу построения таких моделей обычно закладывают эмпирические знания о характере возможных воздействий, особенностях распределения свойств материала и геометрии элементов. Эти модели и соответствующие расчетные методы позволяют перейти к определению, нормированию и обоснованию допустимых параметров риска, уровней нагруженности и дефектности элементов технической системы.

Необходимо отметить, что ценность результатов, полученных на основе вероятностных оценок работоспособности элементов конструкций, снижается по мере снижения статистической обусловленности эмпирических допущений, лежащих в основе конкретных методик. Поэтому при оценке маловероятных событий возникают объективные сложности, связанные с достоверностью и обоснованием результатов вероятностного анализа.

При анализе состояния систем в штатных и аварийных ситуациях следует учитывать как внешние, так и внутренние воздействия на анализируемый объект. К внешним и внутренним воздействиям на технические системы относятся нерасчетные нагрузки на элементы технической системы, которые могут иметь место в процессе эксплуатации, заведомо приводящие к полной или частичной потере их работоспособности. Такие воздействия характеризуются высокой интенсивностью и малой вероятностью. Несмотря на то, что эти воздействия редки, уникальность возможных последствий их возникновения приводит к необходимости самого тщательного их изучения.

Внешние воздействия обычно делят на воздействия природного и техногенного характера. К природным воздействиям относят землетрясения, обвалы, оползни и т. д.; к техногенным – аварии на близлежащих объектах, падение самолетов, взрывы сосудов и тру-

бопроводов, а также воздействия, вызванные ошибочными или умышленными действиями человека (диверсии).

Внутренние воздействия определяются динамикой развития аварийных ситуаций и могут включать в себя различные по характеру и природе факторы силового, температурного, радиационного поля и т. д.

Причинами возникновения аварийных ситуаций, перерастания их в аварии и катастрофы являются, как правило, отказы технических систем вследствие ошибок в проектировании, нарушения технологии изготовления, условий и режимов эксплуатации, а также природных явлений типа землетрясений, цунами и др. Для конструкций и сооружений, длительное время находящихся в эксплуатации, такими причинами могут стать деградация свойств материалов, накопление предельных уровней повреждений, образование и неконтролируемое распространение трещин.

Следовательно, проблема обеспечения безопасности указанных объектов должна включать в себя все этапы их проектирования, изготовления и эксплуатации с обязательным учетом не только возможности риска возникновения аварии или катастрофы, но и их последствий.

Таким образом, возникает необходимость в проведении большого объема материаловедческих исследований, связанных с изучением условий образования предельных состояний, отказов объектов по критериям прочности, износостойкости, ресурса и надежности на разных стадиях возникновения и развития аварий и катастроф. Ввиду дороговизны и сложности проведения экспериментов, наряду с натурными испытаниями для предсказания и изучения нелинейного по своей сути поведения таких объектов, также требуется математическое моделирование – вычислительный эксперимент.

Если вопросы и способы проведения натурных испытаний достаточно подробно изучались в курсах «Материаловедение» и «Технология конструкционных материалов», то на проведении математического эксперимента следует обратить особое внимание.

Математическое моделирование представляет собой методологию исследований сложных технических систем, широко использующую возможности современных ЭВМ, а также достижения прикладной математики, механики сплошных сред, физики горения

и взрыва и др. Основу математического подхода составляют математические модели наблюдаемых процессов, эффективные численные алгоритмы и пакеты программ. При этом физическое приближение исследуемых объектов, включающее в себя описание (параметризацию) конструктивных форм, поведение материалов и сред, а также разнообразных воздействий, является ключевым моментом моделирования. Особенно это касается выбора, обоснования и, если необходимо, последовательного уточнения моделей поведения материалов и сред на основании данных физического лабораторного эксперимента и доступных натуральных измерений с учетом сценариев развития аварийных ситуаций.

Для успешного проведения вычислительного эксперимента требуется разработка специальных баз и банков данных, включающих в себя физико-механические свойства деформируемых и окружающих сред, характеристики сопротивления деформированию и разрушению конструкционных материалов, параметры уравнений состояния и уравнений их эволюции, описания типовых деталей и узлов исследуемых объектов с возможными случаями нагружения. Вместе с тем сами нагрузки, действующие на деформируемое твердое тело, часто заранее неизвестны. Они возникают как результат взаимодействия с другими телами, окружающими средами или физическими полями иной природы (тепловыми, радиационными, электромагнитными и пр.). Это приводит к необходимости постановки и решения связанных краевых задач механики сплошных сред. Постановка и исследование соответствующих краевых задач, разработка и обоснование эффективных численных методов, алгоритмов и программ для их решения так же, как и надлежащий выбор модели, составляют основу моделирования предельных состояний и аварийных ситуаций.

Результаты выполненного численного эксперимента могут быть использованы для оценки фактического состояния и безопасности исследуемого объекта или прогнозирования последствий возможной его аварии.

Проблемы обоснования безопасности эксплуатации, прочности и ресурса объектов новой техники на основе численного моделирования представляют собой широкий класс математических задач. Здесь вместе с задачами собственно механики деформируемого твердого тела возникают сопряженные с ними задачи тепло- и мас-

сопереноса, гидро- и аэродинамики, физики плазмы, горения и взрыва, электрофизики и др.

Одним из основных элементов в обеспечении безопасности сложных технических систем является введение в инженерную практику положения о необходимости описания и разработки критериев, сценариев и динамики возникновения и развития всех без исключения аварийных и катастрофических ситуаций. В основу построения возможных сценариев аварий и катастроф заложены представления о фазах аварии современного промышленного комплекса: инициирование аварии, развитие аварии и выход аварии за пределы промышленного объекта.

Фаза инициирования аварии может представлять собой достаточно длительный процесс, включающий в себя различные этапы накопления механических повреждений оборудования, отклонений от заданных режимов эксплуатации, а также нарушения контроля за качеством и состоянием оборудования и персонала сложной технической системы. Эта фаза заканчивается возникновением аварийной ситуации, которая может быть связана с начавшимися разрушениями и необратимыми отклонениями от условий нормальной эксплуатации. Исходными данными для построения сценария аварии этой фазы являются описания возможных технических отклонений от регламента в режиме функционирования оборудования и описания возможных ошибок персонала. Техническими отклонениями являются отказы оборудования, не предусмотренные регламентом режимы технологических процессов.

Фазы развития аварийной ситуации и выхода ее за пределы системы начинаются, когда человек и автоматические системы защиты теряют контроль над физическими, химическими, ядерными процессами, протекающими в системе. При этом начинаются высвобождение энергии химически или биологически активных веществ либо неконтролируемые реакции, при которых образуются вещества или поражающие факторы, представляющие угрозу для населения и окружающей среды. Сценарии аварий в этих случаях представляют собой описание динамики возникновения и развития составляющих аварийю процессов, взаимодействий и поражающих факторов: тепловых, механических, электрических, ядерных и т. д. Само описание аварийных и катастрофических ситуаций заключается в математическом моделировании динамики аварий, вклю-

чающем в себя использование обобщенных моделей отдельных процессов и взаимодействий и предусматривающем создание дополнительных моделей для воспроизведения того или иного сценария аварийной ситуации.

Совмещение различных типов математических моделей и построение дополнительных моделей аварийных ситуаций идет по характерным событиям, связанным, например, с разрушениями защитных оболочек роторов, корпусов, потерей устойчивости опорных колонн и элементов трубопроводных систем и т. д. Для фазы инициирования аварии первое разрушительное явление аварии – это верхнее нежелательное событие, вершина дерева отказов. Для фаз развития аварии и выхода ее за пределы сложной технической системы – это механизм, запускающий (инициирующий) развитие аварии и в конечном счете нанесение определенного ущерба населению прилегающего региона и окружающей среде.

Разработка сценариев аварийных ситуаций позволяет получить исходную информацию по возможным воздействиям и поражающим факторам и будет представлять собой исходную базу для оценки опасности конкретной системы.

В основу разработки сценариев аварийных ситуаций положено несколько ключевых принципов, а именно:

– любой сценарий есть, по существу, группа (совокупность) сценариев. Например, «разрушение трубопровода» – это совокупность сценариев, включающая в себя такие элементы, как продольное разрушение трубы, поперечное разрушение и т. д.;

– для построения сценариев аварийных ситуаций пригоден любой метод, который не позволяет пропустить существенный (опасный) сценарий развития событий;

– некоторые сценарии – это сценарии единичного события, ряд сценариев требует совпадения нескольких различных событий (например, нескольких отказов), другие – цепь событий (типа «каскад» или «домино»); каждый из таких видов событий требует особенного подхода.

В зависимости от степени сложности конкретной технической системы и полноты имеющихся данных при построении сценариев возможных аварийных ситуаций рекомендуется использовать один из следующих подходов:

– структурный подход, при котором составляется перечень возможных отказов оборудования и персонала;

– функциональный подход, подразумевающий, что каждый элемент системы выполняет ряд функций, которые могут быть классифицированы как иерархия целей функционирования; нарушение этих функций может рассматриваться как смена иерархии целей.

В случае системы повышенной сложности рекомендуется использовать оба подхода.

Процесс построения сценариев аварийных ситуаций является многоуровневым. Процедура построения должна проходить через весь процесс создания технической системы, начинаясь в первой «концептуальной» фазе, когда разрабатываются проектные критерии, технологические требования и проводятся предпроектные «эскизные» проработки в целях выбора наилучшего из конкурирующих решений. Построение обобщенных сценариев аварийных ситуаций в этой фазе дает возможность быстро обозреть очевидные виды отказов и определить потенциальные единичные отказы, приводящие к аварии, а также влияние отдельных отказов оборудования и персонала, которое может быть минимизировано конструкторскими средствами. Когда процесс проектирования системы переходит в стадию рабочего проектирования, разработка сценариев аварийных ситуаций должна быть углублена до существенно более низких уровней. В случае, когда внесены изменения для ликвидации условий реализации тех или иных аварийных ситуаций, построение аварийных ситуаций должно быть повторено, чтобы убедиться, что все предсказуемые сценарии развития событий учтены в новом варианте.

В процессе проведения работ по выявлению сценариев аварийных ситуаций возникает вопрос о том, насколько такой перечень является полным, т. е. в какой мере в нем отражены все возможные аварийные ситуации. Для определения полноты перечня аварийных ситуаций необходимо:

– провести определение тяжести последствий и частоты возникновения рассматриваемых в анализе аварийных ситуаций;

– задать допустимый уровень неопределенности, взяв за основу какую-либо ситуацию с известными значениями тяжести и частоты реализации;

– считать, что события, расположенные ниже и левее кривой «частота»–«тяжесть последствий», имеют уровень неопределенности менее допустимого, поэтому можно не включать в анализ эти сценарии.

Основной вопрос, который необходимо решать в процессе создания и развития экспериментального и математического (модельного) построения сценариев зарождения и развития аварийных ситуаций, – анализ повреждений от эксплуатационных и аварийных нагрузок. Суммарные эксплуатационные или аварийные нагрузки создают соответствующие напряжения и деформации $\{\sigma, \epsilon\}$, которые в конечном счете и определяют накопление эксплуатационных повреждений по времени τ и числу циклов нагружения:

$$a = [\{F_m, F_{em}, F_t\}, \{\tau, N\}_t]. \quad (1.4)$$

Для простых условий эксплуатационного нагружения в заданных средах возможны и более простые функциональные соотношения при определении повреждений:

– для случаев кратковременного однократного нагружения механическими усилиями при комнатной температуре на основе (1.4)

$$a = [\{F_m\}]; \quad (1.5)$$

– для случаев классической изотермической усталости

$$a = [\{F_m\}, \{N\}_t]; \quad (1.6)$$

– для длительного статического высокотемпературного нагружения

$$a = [\{F_m, F_t\}, \{\tau\}_t]; \quad (1.7)$$

– для длительного циклического неизотермического нагружения

$$a = [\{F_m, F_t\}, \{\tau, N\}_t]. \quad (1.8)$$

На основе (1.2), (1.3) и (1.4) накопленные повреждения являются функционалом локальных напряжений, деформаций, времени, числа циклов, температур и сред:

$$a = [\{\sigma, \epsilon\}, \{\tau, N\}_t]. \quad (1.9)$$

Для моментов достижения экстремальных значений компонентов напряжений или деформаций вычисляют эквивалентные напряжения или деформации. Если все компоненты номинальных напряжений не превышают предела упругости (или текучести), то при вычислениях компонентов деформаций по компонентам напряжений используют обобщенный закон Гука:

$$\{e_i, e_j, e_k\} = \{(\sigma_i, \sigma_j, \sigma_k), (E, \mu)\}. \quad (1.10)$$

Далее вычисляют соответствующие приведенные (эквивалентные) напряжения, а затем деформации. Наиболее часто при этом применяют гипотезу наибольших касательных напряжений τ_{\max} или энергетическую гипотезу (интенсивность напряжений σ_i):

$$\{\tau_{\max}\} = \{(\sigma_{\max} - \sigma_k)\}, \{\sigma_i\} = \{\sigma_{\max}, \sigma_j, \sigma_k\}. \quad (1.11)$$

Для упрощения расчетов обычно принято строить графические зависимости, описывающие состояние системы, например зависимость эксплуатационных нагрузок F от температуры t , и на основании этих зависимостей рассчитывать номинальные напряжения σ и деформации e , а затем по (1.10) и (1.11) с учетом коэффициентов концентрации напряжений определять размах локальных приведенных напряжений и строить схемы циклов изменения приведенных напряжений $(\sigma_{\text{пр}})_{\max}$ или деформаций $(e_{\text{пр}})_{\max}$. Для упрощения последующих расчетов в области упругих и упругопластических местных деформаций можно использовать условные местные упругие напряжения.

По схеме циклов (приведенные напряжения–время или нагрузка–время) для блока эксплуатационного нагружения можно осуществить анализ прочности и ресурса на основе выделения характерных точек и значений напряжения. В таком анализе используют ряд методов: максимумов, экстремумов, размахов, полных циклов. Для узкополосных спектров эксплуатационного нагружения эти методы дают сопоставимые результаты при оценках повреждаемости.

Схема циклов нагружения может быть построена и на основе численного решения линейных и нелинейных краевых задач – методами конечных элементов, конечных разностей, интегральных уравнений. В этом случае по результатам численного анализа для

заданного режима эксплуатационного нагружения получают непосредственно распределения и значения местных упругих либо упругопластических напряжений или деформаций. По этим распределениям могут быть определены номинальные напряжения или деформации, которые в дальнейшем используются при оценках прочности и ресурса. Вместе с тем следует признать, что для многих режимов и геометрических форм элементов конструкций такие расчеты чрезвычайно трудоемки, а их точность определяется заданием исходных краевых условий – по усилиям, температурам, физико-механическим свойствам материалов.

Как показывает многолетняя практика проектирования и отработки наиболее сложных и ответственных машин и конструкций, повышенная точность при анализе прочности, ресурса и надежности достигается в тех случаях, когда используются комбинированные методы анализа истории эксплуатационного нагружения, номинальных и местных напряжений и деформаций.

2. ХЛАДНОЛОМКОСТЬ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

Хладноломкость – склонность металлов к появлению или значительному возрастанию хрупкости при понижении температуры. Проявление хладноломкости связано с получением при понижении температуры эффекта торможения движения дислокаций и значительным повышением предела текучести материала. Начиная с некоторой температуры (так называемая критическая температура хрупкости, или порог хладноломкости) хрупкое разрушение наступает раньше, чем состояние пластической текучести.

Наибольшее внимание уделяется процессам хладноломкости, протекающим в сплавах железа, как основного конструкционного материала современности. Хладноломкость в железных сплавах вызывается вредными примесями, главным образом фосфором, группой цветных металлов (свинцом, оловом, мышьяком и сурьмой); в меньшей степени – примесями серы, меди и цинка. Из этих примесей наибольшее влияние оказывает фосфор, концентрация которого жестко ограничивается всеми нормативными документами, регламентирующими производство сталей. Влияние его проявляется тем сильнее, чем выше содержание в стали углерода; эти элементы, конкурируя друг с другом в границах зерен, взаимно усиливают охрупчивающее влияние на сталь при понижении температуры.

Хладноломкость присуща не только углеродистым и низколегированным сталям, но также танталу, вольфраму, хрому, молибдену и некоторым другим металлам с объемно центрированной кубической решеткой и сплавам на их основе.

Температура перехода от вязкого разрушения к хрупкому зависит от режима термической обработки, величины зерна, скорости нагружения, величины концентрации напряжений. Чаще всего хладноломкость оценивают путем испытаний на ударный изгиб призматических образцов с надрезом, определяя при этом работу деформации и разрушения. Склонность к хладноломкости можно также оценить по температуре резкого снижения пластичности или по доле волокнистого излома на поверхности разрушения.

Знание процессов хладноломкости материалов имеет особое значение при эксплуатации конструкций в температурных условиях северных районов, для космических аппаратов, систем ядерной фи-

зики, криобиологии, водородных и других криогенных двигателей. Снижение хладноломкости достигается очисткой металлов от вредных примесей, термообработкой, легированием.

2.1. Общая характеристика металлов и сплавов

Металлы и их соединения – сплавы повсеместно используются для конструкций машин, оборудования, инструмента и т. д. Несмотря на широкий круг искусственно созданных материалов, керамики, клеев, металлы служат основным конструкционным материалом и в обозримом будущем по-прежнему будут доминировать.

В природе металлы встречаются как в чистом виде, так и в рудах, оксидах и солях. В чистом виде встречаются химически устойчивые элементы (Pt, Au, Ag, Hg, Cu). Из 109 открытых элементов, представленных в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева, только 22 являются неметаллами.

Металлические материалы обычно делят на две большие группы: железо и сплавы железа (сталь и чугун) называют черными металлами, а остальные металлы и их сплавы – цветными. Кроме того, все цветные металлы, применяемые в технике, в свою очередь, делятся на следующие группы:

- легкие металлы (Mg, Be, Al, Ti) с плотностью до 5 г/см^3 ;
- тяжелые металлы (Pb, Mo, Ag, Au, Pt, W, Ta, Ir, Os) с плотностью, превышающей 10 г/см^3 ;
- легкоплавкие металлы (Sn, Pb, Zn) с температурой плавления 232, 327, $410 \text{ }^\circ\text{C}$;
- тугоплавкие металлы (W, Mo, Ta, Nb) с температурой плавления существенно выше, чем у железа ($> 1536 \text{ }^\circ\text{C}$);
- благородные металлы (Au, Ag, Pt) с высокой устойчивостью против коррозии;
- урановые металлы, или актиноиды (актиниды), используемые в атомной технике;
- редкоземельные металлы (РЗМ) – лантаноиды, применяемые для модифицирования стали;
- щелочные и щелочно-земельные металлы (Na, K, Li, Ca) в свободном состоянии, применяемые в качестве жидкометаллических теплоносителей в атомных реакторах; натрий также использу-

ется в качестве катализатора в производстве искусственного каучука, а литий – для легирования легких и прочных алюминиевых сплавов, применяемых в самолетостроении.

Свойства металлов разнообразны. Ртуть замерзает при температуре $-38,8\text{ }^{\circ}\text{C}$; вольфрам выдерживает рабочую температуру до $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{пл}} = 3410\text{ }^{\circ}\text{C}$); литий, натрий, калий легче воды, а иридий и осмий в 42 раза тяжелее лития. Электропроводность серебра в 130 раз выше, чем у марганца. Вместе с тем металлы имеют характерные общие свойства. К ним относятся:

- высокая пластичность;
- высокая тепло- и электропроводность;
- положительный температурный коэффициент электрического сопротивления, означающий рост сопротивления с повышением температуры, и сверхпроводимость многих металлов (около 30) при температурах, близких к абсолютному нулю;
- хорошая отражательная способность (металлы непрозрачны и имеют характерный металлический блеск);
- термоэлектронная эмиссия, т. е. способность к испусканию электронов при нагреве;
- кристаллическое строение в твердом состоянии.

2.1.1. Кристаллическое строение Дефекты кристаллического строения

Общее свойство металлов и сплавов – их кристаллическое строение, характеризующееся определенным закономерным расположением атомов в пространстве. Для описания атомно-кристаллической структуры используют понятие кристаллической решетки, являющейся воображаемой пространственной сеткой с ионами (атомами) в узлах.

Атомно-кристаллическая структура может быть представлена одной элементарной ячейкой. Трансляцией этого наименьшего объема можно полностью воспроизвести структуру кристалла (рис. 2.1).

В кристалле элементарные частицы (атомы, ионы) сближены до соприкосновения. Для упрощения пространственное изображение принято заменять схемами, где центры тяжести частиц представлены точками. В точках пересечения прямых линий рас-

полагаются атомы; они называются узлами решетки. Расстояния между центрами атомов, находящихся в соседних узлах решетки, называют параметрами, или периодами решетки. Величина их в металлах порядка 0,1–0,7 нм; размеры элементарных ячеек 0,2–0,3 нм.

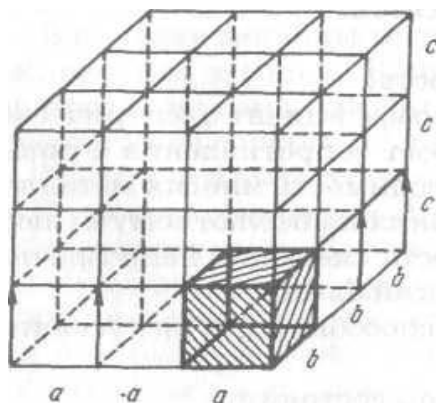


Рис. 2.1. Кристаллическая решетка

На рис. 2.2 показаны три типа элементарных ячеек кристаллических решеток, наиболее характерных для металлов: объемно центрированная кубическая (ОЦК), гранецентрированная кубическая (ГЦК) и гексагональная плотноупакованная (ГП), а также схемы упаковки в них атомов.

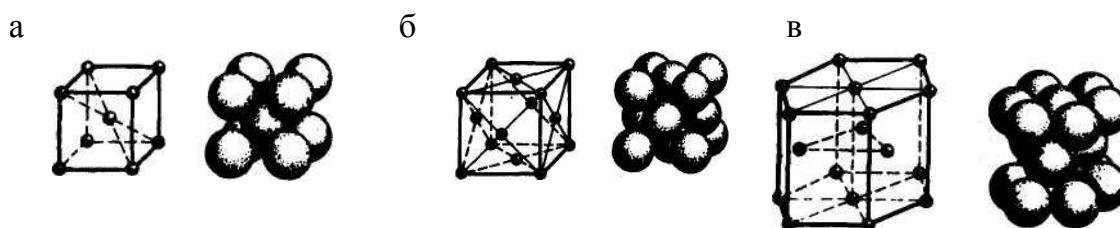


Рис. 2.2. Типы элементарных ячеек кристаллических решеток и схемы упаковки в них атомов:

а – объемно центрированная кубическая; б – гранецентрированная кубическая; в – гексагональная плотноупакованная

В кубической гранецентрированной решетке атомы расположены в вершинах куба и в центре каждой грани (см. рис. 2.2, а). В кубической объемно центрированной решетке атомы расположены в вершинах куба, а один атом – в центре его объема (см. рис. 2.2, б). В гексагональной плотноупакованной решетке атомы расположены в вершинах и центре шестигранных оснований призмы, а три атома – в средней плоскости призмы (см. рис. 2.2, в).

Некоторые металлы при разных температурах могут иметь различные кристаллические решетки. Способность металла существовать в различных кристаллических формах носит название полиморфизма. Полиморфную модификацию, устойчивую при более низкой температуре, принято обозначать индексом α , например α -Fe, при более высокой – β , затем γ и т. д. Полиморфные превращения известны у ряда металлов, например у железа: $Fe\alpha \leftrightarrow Fe\gamma$ (α -Fe $\leftrightarrow \gamma$ -Fe); у титана: $Ti\alpha \leftrightarrow Ti\gamma$ (α -Ti $\leftrightarrow \gamma$ -Ti). Температура превращения одной кристаллической модификации в другую называется температурой полиморфного превращения.

При полиморфном превращении меняются форма и тип кристаллической решетки. Это явление называется перекристаллизацией. Так, при температуре ниже 911 °С атомы решетки ОЦК перестраиваются, образуя решетку ГЦК. На явлении полиморфизма основана термическая обработка.

Идеальная кристаллическая решетка представляет собой многократное повторение элементарных кристаллических ячеек. Для реального металла характерно наличие большого количества дефектов строения, нарушающих периодичность расположения атомов в кристаллической решетке. Эти дефекты оказывают существенное влияние на свойства материала.

Различают четыре типа дефектов кристаллического строения: точечные, линейные, поверхностные (плоские) и объемные.

Точечные дефекты (рис. 2.3) характеризуются малыми размерами во всех трех измерениях. Величины их не превышают нескольких атомных диаметров.

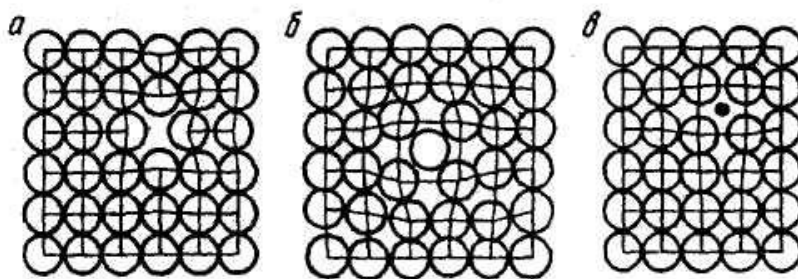


Рис. 2.3. Точечные дефекты в кристаллической решетке:
 а – вакансия; б – дислоцированный атом; в – примесный атом внедрения

К точечным дефектам относятся: а) свободные места в узлах кристаллической решетки – вакансии; б) атомы, сместившиеся из узлов кристаллической решетки в межузельные промежутки, – дислоцированные атомы; в) атомы других элементов, находящиеся как в узлах, так и в междоузлиях кристаллической решетки, – примесные атомы.

Точечные дефекты образуются в процессе кристаллизации под действием тепловых, механических, электрических воздействий, а также при облучении нейтронами, электронами, рентгеновскими лучами.

Линейные дефекты характеризуются малыми размерами в двух измерениях, но имеют значительную протяженность в третьем измерении. Наиболее важный вид линейных дефектов – дислокации (от лат. *dislocation* – смещение).

На рис. 2.4 показана схема участка кристаллической решетки с одной «лишней» атомной полуплоскостью, т. е. краевой дислокацией. Линейная атомная полуплоскость $PQQ'P'$ называется экстраплоскостью, а нижний край экстраплоскости – линией дислокации. Если экстраплоскость находится в верхней части кристалла, то дислокацию называют положительной и обозначают знаком « \perp », если в нижней – отрицательной и обозначают знаком « \top ». Различие между дислокациями чисто условное. Перевернув кристалл, мы превращаем положительную дислокацию в отрицательную. Знак дислокации позволяет оценить результат их взаимодействия.

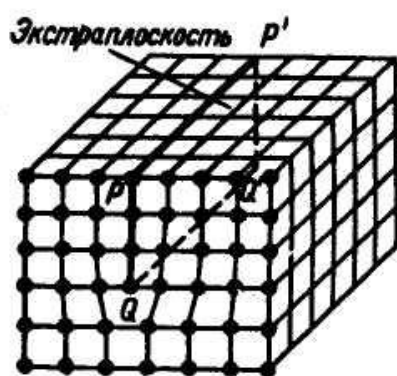


Рис. 2.4. Краевая дислокация

Дислокации одного знака отталкиваются, а противоположно – притягиваются. Помимо краевых дислокаций в кристаллах могут образовываться также винтовые дислокации.

Дислокации образуются уже при кристаллизации металлов, а также в ходе пластической деформации и фазовых превращений. Плотность дислокаций может достигать большой величины. Под плотностью дислокаций ρ обычно понимают суммарную длину дислокаций Σl , приходящуюся на единицу объема V кристалла: $\rho = \Sigma l / V$. Плотность дислокаций ρ выражается в сантиметрах на кубический сантиметр ($\text{см}/\text{см}^3$) или в сантиметрах в минус второй степени (см^{-2}). Для отожженных металлов плотность дислокаций составляет 10^3 – 10^6 см^{-2} , после холодной деформации она увеличивается до 10^{11} – 10^{12} см^{-2} , что соответствует примерно 1 млн км дислокаций в 1 см^3 .

Использование теории дислокаций позволило объяснить большое расхождение между теоретической и фактической прочностью металлов. Теоретическая прочность должна быть пропорциональна произведению сил межатомной связи на число атомов в сечении кристалла. Расчетное усилие для смещения одной части кристалла относительно другой оказалось на 2–3 порядка выше фактически затрачиваемого при пластической деформации металла. Так, теоретическая прочность железа составляет около 13 000 МПа, а фактическая – всего 250 МПа. Такое расхождение теоретической и фактической прочности объясняется тем, что деформация происходит не путем одновременного смещения целых атомных плоскостей, а за счет постепенного перемещения дислокаций.

Таким образом, причиной низкой прочности реальных металлов является наличие в структуре материала дислокаций и других несовершенств кристаллического строения. Получение бездислокационных кристаллов приводит к резкому повышению прочности материалов (рис. 2.5). Левая ветвь кривой соответствует созданию совершенных бездислокационных нитевидных кристаллов (так называемых «усов»), прочность которых близка к теоретической.

При ограниченной плотности дислокаций и других искажениях кристаллической решетки процесс сдвига происходит тем легче, чем больше дислокаций находится в объеме металла.

С ростом напряжений возрастает число источников дислокаций в металле, их плотность увеличивается. С повышением плотности дислокаций их движение становится все более затрудненным, что требует увеличения прилагаемой нагрузки для продолжения деформации. В результате этого металл упрочняется, что соответствует правой ветви кривой, изображенной на рис. 2.5.

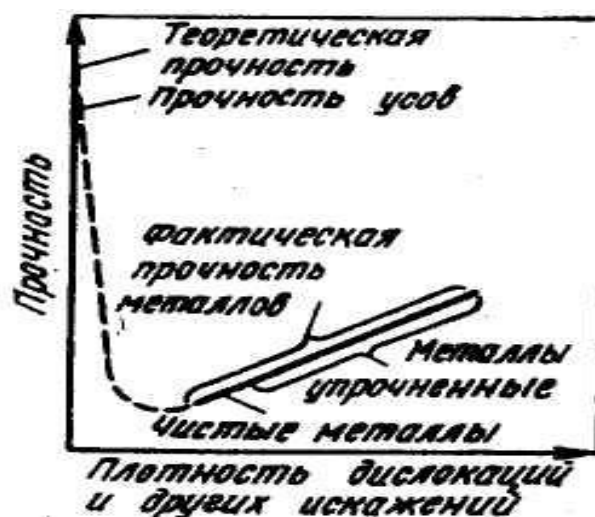


Рис. 2.5. Влияние искажений кристаллической решетки на прочность кристаллов

Упрочнению способствуют и другие несовершенства кристаллического строения, также тормозящие движение дислокаций. К ним относятся атомы растворенных в металле примесей и легирующих элементов, частицы выделений второй фазы, границы зерен или блоков и т. д. На практике препятствие движению дислокаций, т. е. упрочнение, создается введением других элементов (легированием), наклепом, термической или термомеханической обработкой. Снижение температуры также препятствует свободному перемещению дислокаций. При низких температурах прочность растет, а пластичность падает. Металл становится более прочным, но хрупким.

Таким образом, повышение прочности металлов и сплавов может быть достигнуто двумя путями:

1) получением металлов с более близким к идеальному строением кристаллической решетки, т. е. металлов, в которых отсутствуют дефекты кристаллического строения или же их число крайне мало;

2) увеличением числа структурных несовершенств, препятствующих движению дислокаций.

Поверхностные дефекты имеют малую толщину и значительные размеры в двух других измерениях. Обычно это места стыка двух ориентированных участков кристаллической решетки. Ими могут быть границы зерен, границы фрагментов внутри зерна, гра-

ницы блоков внутри фрагментов. Граница между зёрнами представляет собой узкую переходную зону шириной 5–10 атомных расстояний с наружным порядком расположения атомов. В граничной зоне кристаллическая решётка одного зёрна переходит в решётку другого (рис. 2.6). Неупорядоченное строение переходного слоя усугубляется скоплением в этой зоне дислокаций и повышенной концентрацией примесей. Границы зёрен препятствуют перемещению дислокаций и являются местом повышенной концентрации примесей, они оказывают существенное влияние на механические свойства металла.

Под размером зёрна принято понимать величину его среднего диаметра, выявляемого в поперечном сечении. Это определение условно, так как действительная форма зёрна в металлах меняется в широких пределах – от нескольких микрометров до миллиметров. Средний размер зёрна оценивается 10 баллами по специальной стандартизованной шкале и характеризуется числом зёрен, приходящихся на 1 мм² поверхности шлифа, при увеличении в 100 раз.

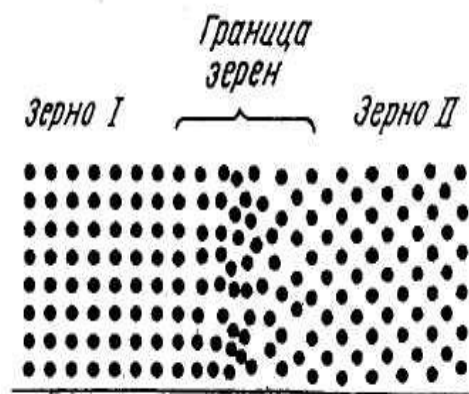


Рис. 2.6. Схема строения зёрен и границ между ними

Процесс пластического течения, а следовательно, и предел текучести материала зависят от длины свободного пробега дислокаций до «непрозрачного» барьера, т. е. границ зёрен металла. Предел текучести σ_T связан с размером зёрна d уравнением Холла–Петча:

$$\sigma_T = \sigma_0 + kd^{-1/2},$$

где σ_0 – напряжение трения решётки; k – коэффициент, величина которого численно определяет сопротивление данного металла движению дислокаций. Эти значения постоянные для данного металла.

Чем мельче зерно, тем выше предел текучести и прочность металла. Одновременно при измельчении зерна увеличиваются пластичность и вязкость металла. Последнее особенно важно для металлических изделий, работающих при низких температурах. Повышенные пластичность и вязкость обусловлены более однородным составом и строением мелкозернистого металла, отсутствием в нем крупных скоплений, структурных несовершенств, способствующих образованию трещин.

Помимо перечисленных дефектов в металле имеются *объемные дефекты*: поры, газовые пузыри, неметаллические включения, микротрещины т. д. Эти дефекты снижают прочность металла.

2.1.2. Кристаллизация металлов и сплавов

Известно, что любое вещество может находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. Переход из одного состояния в другое происходит при определенной температуре, называемой соответственно температурой плавления, кристаллизации, кипения или сублимации.

По мере увеличения температуры твердого тела растет подвижность атомов в узлах решетки, амплитуда колебаний увеличивается и при достижении определенной температуры, называемой температурой плавления, атомы вырываются из узлов и решетка разрушается с образованием жидкой фазы. Температура плавления – важная константа, информация о ней входит во все справочники: температура плавления ртути – 38,9; олова – 232; цинка – 419; алюминия – 660; меди – 1083; железа – 1536 и т. д. до температуры плавления вольфрама – 3410 °С.

Противоположная картина наблюдается при охлаждении жидкости и ее последующем затвердевании. При охлаждении жидкости, наоборот, подвижность атомов падает, вблизи температуры плавления образуются группировки атомов, в которых атомы упакованы как в кристаллах. Эти группировки являются центрами кристаллизации или зародышами, на которых впоследствии нарастает слой кристаллов. При достижении температуры плавления–затвердевания вновь образуется кристаллическая решетка и металл переходит в твердое состояние.

Переход металла из жидкого в твердое состояние при определенной температуре называется кристаллизацией.

Механизм процесса кристаллизации. Процесс кристаллизации состоит из двух элементарных процессов – зарождения центров кристаллизации и роста кристаллов из этих центров.

При температуре, близкой к температуре затвердевания, в жидком металле образуются небольшие группировки атомов, так называемые флуктуации, в которых атомы упакованы так же, как и в твердых кристаллах. Из части этих флуктуаций образуются зародыши, или центры кристаллизации. С увеличением степени переохлаждения возрастает число центров кристаллизации, образующихся в единицу времени. Вокруг образовавшихся центров кристаллизации начинают расти кристаллы. Одновременно в жидкой фазе образуются новые центры кристаллизации. Увеличение общей массы затвердевшего металла происходит как за счет возникновения новых центров кристаллизации, так и за счет роста существующих. Схема последовательных этапов процесса затвердевания изображена на рис. 2.7.

Взаимным ростом кристаллов объясняется неправильная форма зерен. Реальные твердые кристаллы неправильной формы называются кристаллитами. Размер зерен определяется переохлаждением металла при кристаллизации и количеством зародышей – центров кристаллизации. Источником образования зародышей служат различные твердые частицы: неметаллические включения, оксиды, продукты раскисления.

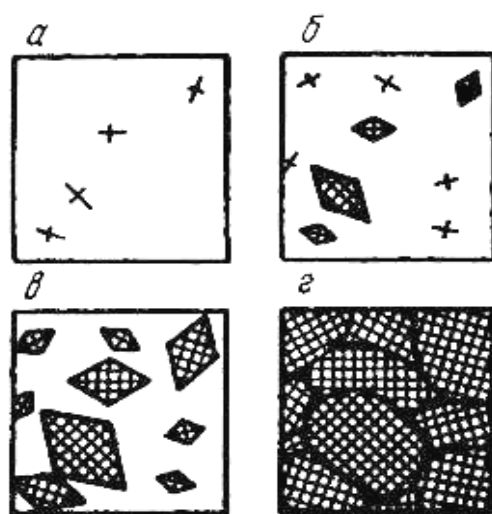


Рис. 2.7. Схема последовательных этапов кристаллизации металла (а–г)

Модификаторами для стали являются алюминий, ванадий, титан; для чугуна – магний.

При кристаллизации реальных слитков и отливок важную роль играет направление отвода тепла. Кристаллизация начинается от стенок формы или изложницы. В направлении отвода тепла, т. е. перпендикулярно к стенке формы, кристалл растет быстрее, чем в других направлениях, при этом образуются оси первого порядка. Одновременно на их ребрах происходят зарождение и рост перпендикулярных им осей второго порядка, затем третьего и т. д. В результате образуется древовидный кристалл – дендрит (рис. 2.8).

Так как при затвердевании имеет место избирательная кристаллизация, т. е. в первую очередь затвердевает более чистый металл, то границы зерен более обогащены примесями. Неоднородность химического состава в пределах дендрита называется дендритной ликвацией. В большей степени, чем другие элементы, ликвации подвержены углерод, сера, фосфор.



Рис. 2.8. Схема дендритного кристалла

Строение слитка спокойной стали можно представить себе следующим образом. Зерна (дендриты), образующиеся в стальном слитке, могут иметь различные формы, размеры и ориентировку. Схема строения слитка спокойной стали показаны на рис. 2.9.

Структура слитка состоит из трех зон: наружной мелкозернистой зоны I, зоны столбчатых кристаллов II и зоны равноосных кристаллов III. Наружная мелкозернистая зона состоит из не-

ориентированных в пространстве мелких кристаллов. Ее образование обусловлено резким перепадом температур: жидкий металл – холодные стенки изложницы. Металл в этой зоне сильно переохлаждается, в нем образуется большое число центров кристаллизации, и он приобретает мелкозернистое строение.

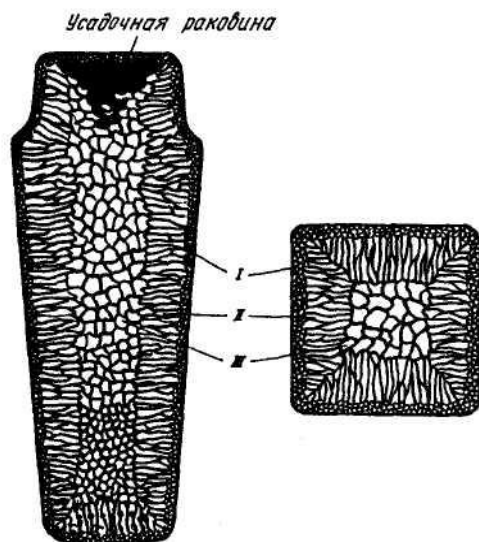


Рис. 2.9. Строение слитка спокойной стали

После образования корковой зоны условия теплоотвода меняются, температурный градиент в прилегающем слое жидкого металла падает, снижается степень переохлаждения. В результате из сравнительно небольшого числа центров кристаллизации в направлении отвода тепла, т. е. перпендикулярно к стенке изложницы, начинают расти столбчатые кристаллы, образующие вторую зону. Развитие их в стороны сдерживается соседними дендритами.

Третья зона – зона равноосных кристаллов. В центре слитка нет определенной направленности отвода тепла. Здесь зародышами обычно являются различные мелкие твердые частицы, отесненные при кристаллизации к центру слитка.

Основными дефектами слитка являются усадочная раковина, усадочная пористость и ликвация. Усадочная пористость обычно образуется вблизи усадочной раковины и по оси слитка. Образование усадочной раковины и усадочной пористости обусловлено тем, что все металлы, кроме висмута, в твердом состоянии имеют меньший удельный объем, чем в расплаве.

2.1.3. Исследования макро- и микроструктуры металлов

Наука, исследующая особенности структурообразования в металлах и сплавах, называется *металлографией*. Металлография является одним из разделов металловедения. В свою очередь, металловедение – это наука, изучающая связь между составом, строением и свойствами металлов и сплавов, а также закономерности их изменения при воздействии различных факторов (механических, химических, тепловых, электромагнитных, радиоактивных и др.).

Металлография изучает влияние химического состава и различных видов обработки на структуру металла. Изучение структуры металла проводят на специально подготовленных плоских и гладких поверхностях – *металлографических шлифах*. Приготовление шлифа заключается в шлифовке и последующей полировке металла. Полировку металла можно проводить механическим (при помощи абразивных материалов) и электролитическим (растворением в специальном реактиве под действием электрического тока) способами.

Существуют различные способы выявления структуры металла. Чаще всего применяют химическое травление. При этом способе поверхность шлифа подвергают воздействию специального реактива, который в зависимости от цели исследования выявляет границы зерен, различные фазы, неметаллические включения, поверхностные слои, поры, трещины и прочие детали строения металла.

Для практических целей обычно проводят исследование макро- и микроструктуры.

Макроструктура – это строение металла или сплава, видимое невооруженным глазом или при небольшом увеличении (в 30–40 раз). Анализ макроструктуры позволяет обнаружить в металле крупные неметаллические включения, пористость, усадочные раковины, трещины, выявить направление волокон после обработки металла давлением.

Микроструктура – это строение металла или сплава, видимое при больших увеличениях с помощью микроскопа. Анализ микроструктуры дает возможность определить величину и расположение зерен металла, размеры и количество мелких неметаллических включений и различных фаз в металле, проконтролировать состояние структуры поверхностного слоя изделия, выявить мик-

родефекты (мелкие трещины, раковины и т. д.), а также некоторые дефекты кристаллического строения (дислокации и их скопления).

Многочисленными исследованиями установлено, что структура металла является одним из основных факторов, определяющих свойства металлических изделий. Макро- и микроанализ металла заготовок и изделий позволяет своевременно выявить дефекты металла, которые могут понизить эксплуатационные свойства и надежность изделий в работе. Поэтому контроль структуры производится на всех этапах изготовления изделий, начиная от выплавки металла и кончая термической обработкой готовых деталей.

Анализ макроструктуры. Макроструктура – это структура, строение металла, видимое невооруженным глазом или при небольшом увеличении (до 30 раз) с помощью лупы или специального микроскопа. К анализу макроструктуры прибегают при проведении многих исследований и контроле готовой продукции.

Существует три основных способа изучения макроструктуры:

1. Просмотр хорошо отшлифованной и протравленной контролируемой поверхности готового металлического изделия. В этом случае изделие не разрушается и после контроля идет в эксплуатацию.
2. Просмотр специально приготовленных макрошлифов.
3. Изучение излома образца.

Возможности макроструктурного анализа велики, по выполнению он прост и не требует сложного оборудования. Преимуществом макроанализа является то, что ему может быть подвергнут большой объем металла: или все изделие, или его основные части. Поэтому в ГОСТах на большинство металлоизделий различные виды макроанализа включены как обязательные.

Макроанализ позволяет выявить и определить дефекты, возникшие на разных этапах производства заготовок и изделий. При контроле и исследовании слитков или отливок макроанализом можно выявить дефекты, зависящие от условий плавки, разливки и кристаллизации металла. С помощью этого метода можно выявить также дендритное строение и направленную кристаллизацию, местонахождение, форму и размер усадочной раковины, усадочной рыхлости, трещин, неметаллических включений, пористость.

При контроле и исследовании катаного и кованого металла макроанализ позволяет оценить степень и направленность волокнистости, полосатости структуры.

При контроле и исследовании металла после термической или химико-термической обработки с помощью макроанализа можно оценить толщину поверхностного слоя (закаленного, цементированного и др.), структура которого отличается от структуры основного металла, а также выявить трещины и т. д.

Контролируемую поверхность темплета торцуют, строгают и шлифуют. Готовая поверхность должна быть ровной, гладкой, без наклепа и прижога.

Место и направление вырезки образцов из изделия и их число зависят от целей макроанализа. Для контроля металла слитков, отливок, катаных и кованых заготовок образцы (пробы) вырезают в направлении, перпендикулярном продольной оси; их называют *темплетами*. При изучении строения слитка (рис. 2.10), макроанализе сварных швов (рис. 2.11) образцы макрошлифов вырезают в продольном направлении (параллельно продольной оси).

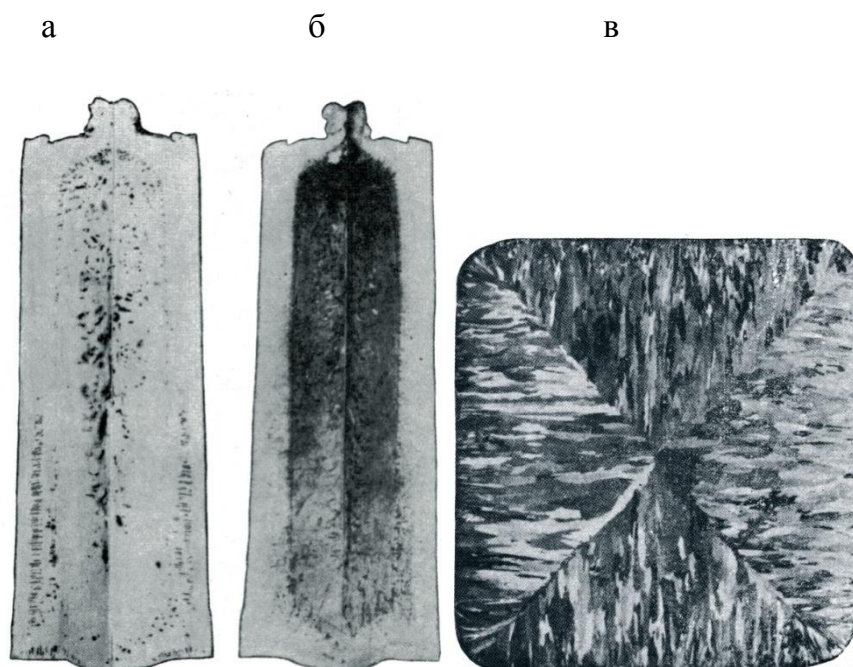


Рис. 2.10. Образцы (макротемплеты) четырехтонных слитков углеродистой стали, содержащей 0,15 % углерода в продольном и поперечном направлениях:
а – продольный образец; б – серный отпечаток того же образца;
в – поперечный образец, вырезанный из центральной части слитка

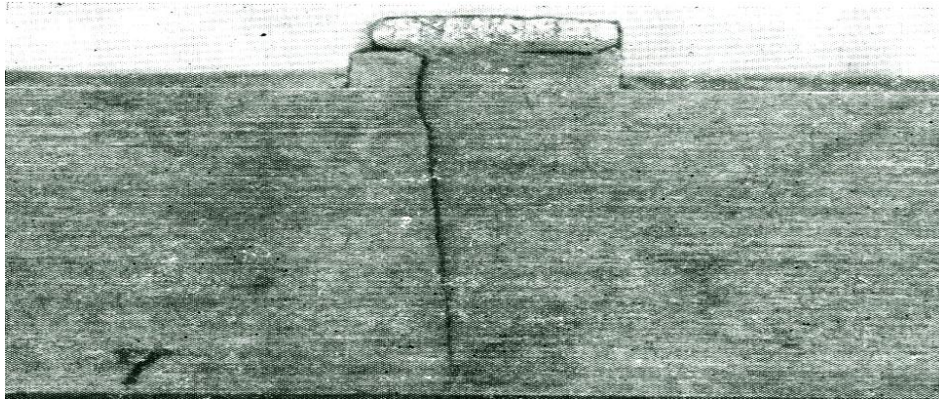


Рис. 2.11. Образец сварного соединения. Усталостная трещина на образце сварной прямошовной трубы диаметром 1240 мм
Увеличение 5 крат

Для выявления дефектов структуры и неоднородности химического состава материала темплеты травят специальными реактивами.

Макроанализ широко применяют для выявления неоднородности химического состава (ликвации) металла. Такие вредные примеси в стали, как сера и фосфор, часто располагаются не равномерно по всему объему металла, а сосредотачиваются на отдельных его участках. Макроанализ дает полную картину их расположения, хотя и не позволяет произвести количественную оценку.

Для выявления ликвации серы применяют метод серных отпечатков. Хорошо подготовленную поверхность шлифа очищают спиртом от загрязнения. Лист фотографической бромосеребряной бумаги помещают на несколько минут в 5 %-й водный раствор серной кислоты и затем слегка просушивают между листами фильтровальной бумаги. Влажную фотографическую бумагу накладывают на поверхность макрошлифа. Фотобумага находится на макрошлифе около 30 мин. Затем ее снимают, промывают водой и фиксируют в течение 20–30 мин в растворе гипосульфита. После этого ее опять промывают и сушат. На бумаге отпечатывается поверхность макрошлифа серого цвета, а участки скопления серы имеют более темную окраску (см. рис. 2.10, б).

Потемнение участков, содержащих повышенное количество серы, происходит в результате химической реакции. Сера находится в металле в виде сульфидов железа и марганца (FeS и MnS). Сульфиды вступают в реакцию с серной кислотой, оставшейся на

бумаге, в результате чего выделяется сероводород. На участках макрошлифа, содержащих большее количество серы, выделяется и больше сероводорода. Выделившийся сероводород вступает в реакцию с бромистым серебром, входящим в состав эмульсионного слоя фотобумаги. В результате образуется сернистое серебро темного цвета.

Анализ микроструктуры. В металлографии образцы, применяемые для исследований микроструктуры, принято называть шлифами, так как основной метод подготовки образца для исследований – шлифование и полировка.

Для листового проката или отливок типа плит, т. е. изделий, у которых один размер (толщина) значительно меньше остальных (длины и ширины), структуру изучают на шлифе, плоскость которого перпендикулярна наибольшей плоскости изделия. Однако возможна вырезка шлифов и в продольном (осевом) направлении для уточнения однородности структуры по всему объему изделия.

Место вырезки образцов и их количество определяются целями и задачами исследования. При отборе проб и заготовок, а также при изготовлении образцов должны быть предусмотрены все меры, предохраняющие образцы от нагрева и наклепа (упрочнение металла под действием пластической деформации), которые могут привести к искажению структуры и изменению свойств.

Размер и формы образцов определяются как задачей исследования, так и габаритами и конфигурацией исследуемого изделия. Обычно вырезают образцы цилиндрической или прямоугольной формы, высота которых равна 15–20 мм, а площадь изучаемой поверхности (шлифа) – 2–3 см².

Приготовление микрошлифов состоит из нескольких последовательных процессов: подготовки плоской поверхности, шлифования и полирования. После завершения шлифования на поверхности шлифа остаются тонкие риски – следы срезания тонкой стружки с поверхности образца абразивным инструментом (рис. 2.12). Чтобы окончательно выровнять поверхность, шлиф полируют до зеркального блеска. Применяют два способа полировки шлифов – механический и электролитический.

Анализ полированного образца. После полировки до травления и определения структуры материала полученная поверхность шлифа должна быть подвергнута тщательному анализу на предмет

выявления трещиноподобных дефектов различного происхождения, выявления изменений, произошедших в материале под воздействием агрессивной внешней среды, и т. п.

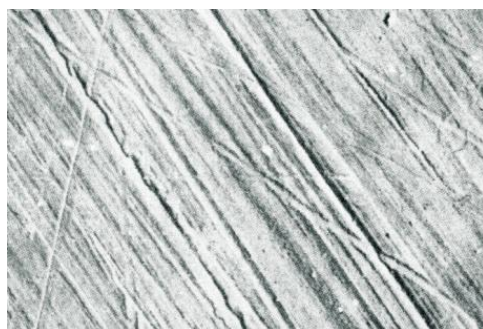


Рис. 2.12. Поверхность образца после шлифования

На рис. 2.13 приведен ряд фотографий поверхностей нетравленых шлифов материалов после различных условий эксплуатации, приведших к разрушению оборудования.

Исследование нетравленого шлифа является обязательной процедурой, проводимой в ходе экспертизы промышленной безопасности оборудования, и позволяет в ряде случаев определить причины, приведшие к его повреждению. Кроме выявления дефектов эксплуатационного, механического или коррозионного воздействия, на нетравленых шлифах выполняют исследования по выявлению неметаллических включений в материале.

Неметаллические включения – это макро- и микрочастицы в металлах и сплавах, образующиеся в результате различных физико-химических процессов, которые происходят при выплавке металла и его кристаллизации. Неметаллические включения могут быть природными и посторонними. Природные включения возникают в результате различных, в основном химических, реакций, происходящих при производстве металла. К таким включениям относятся, например, сульфиды и нитриды. Посторонние включения (частицы огнеупоров, литейной формы и др.) образуют вещества, которыми металл соприкасается в ходе производства. Эти включения вносятся обычно механическим путем.

В сталях встречаются неметаллические включения различного состава и строения. В основном это простые и сложные окислы, силикаты, сульфиды, фосфиды и нитриды, состав которых зависит от содержания в металле различных химических элементов.

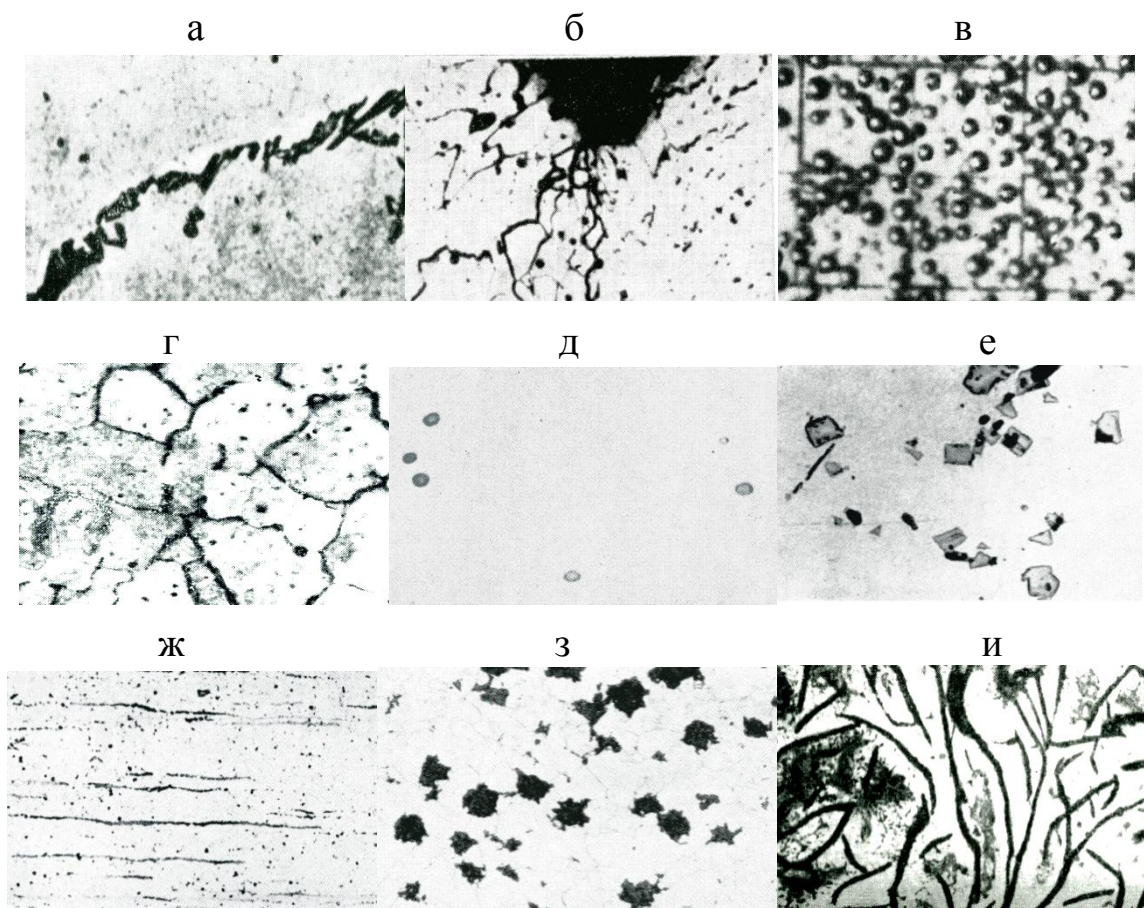


Рис. 2.13. Фотографии нетравленных полированных шлифов
Увеличение 100 крат:

а – холодная сварочная трещина, причина появления такой трещины – неправильно выбранный режим сварки; б – коррозионная язвина на поверхности материала, приведшая к развитию трещин в процессе эксплуатации (коррозионно-усталостное разрушение); в – поры «нейтронного распухания» вследствие радиационного облучения материала; г – коррозионное повреждение, развивающееся по механизму межкристаллитной коррозии; д, е, ж – неметаллические включения; з, и – видимая поверхность чугунных шлифов (з – хлопьевидного, и – пластинчатого)

При раскислении в стали образуются соединения кислорода и кремния, которые в основном переходят в шлак, лишь незначительная их часть остается в стали в виде простых и сложных оксидных и силикатных включений (FeO , SiO_2 и др.). Сера в расплавленной стали растворена в металле, а при его охлаждении выделяется в виде сульфидных включений. Чаще всего это сульфиды железа (FeS) и марганца (MnS), окисульфидные включения железа и марганца, сульфиды молибдена, титана и других элементов. Нит-

риды и карбонитриды можно обнаружить в сталях, содержащих сильные нитридообразующие элементы (Ti, Zr, V, Nb, W).

Из посторонних включений в стали встречаются частицы кварца, стекла различного состава, включения огнеупоров и шлака. В чугунах наблюдаются те же основные виды включений, что и в сталях, их состав зависит от состава чугуна. В цветных металлах чаще всего присутствуют кислородные, фосфидные и сульфидные включения.

Неметаллические включения оказывают в большинстве случаев вредное влияние на свойства металла: уменьшают прочность и пластичность, охрупчивают, понижают сопротивление коррозии, ухудшают технологические свойства. Поэтому содержание неметаллических включений в стали контролируют и регламентируют. Неметаллические включения можно определять по физическим, геометрическим, механическим и химическим признакам. К ним относятся: цвет, способность к отражению света, размер и форма, изменение формы при пластической деформации, отношение к различным химическим реактивам.

Отражательная способность большинства неметаллических включений намного ниже, чем металла, поэтому под микроскопом они выглядят значительно темнее (см. рис. 2.13, д–ж).

Неметаллические включения могут иметь различные размеры. Наиболее крупными являются посторонние включения. Природные включения обычно имеют размеры в пределах 2–150 мкм.

Частицы неметаллических включений могут иметь самые разнообразные формы. Округлую форму имеют включения закиси железа и силикатные стекла. Встречаются включения в виде дендритов, например сульфиды марганца. Включения кристаллической, правильной формы имеют нитриды титана и циркония.

Выявление структуры материала. Для выявления структуры подготовленный шлиф подвергают травлению. Для травления микрошлифов в зависимости от химического состава, способа обработки, а также целей исследования применяют различные реактивы. Для выявления микроструктуры чаще всего применяют слабые спиртовые или водные растворы кислот или щелочей, а также смеси различных кислот.

Любой металл или сплав является поликристаллическим телом, т. е. состоит из большого числа различно ориентированных

кристаллитов или зерен. На границе зерен даже чистых металлов обычно располагаются различные примеси. Кроме того, граница зерен имеет более искаженное кристаллическое строение, чем тело зерна. Ионы (атомы) металла на границах и внутри зерна различаются уровнями свободной энергии. В электрохимической паре (граница зерна–поверхность того же зерна) электродный потенциал границы имеет более отрицательное значение, чем у зерна. Под действием реактивов границы зерен, а также структурные составляющие с более низким потенциалом растворяются быстрее, чем тело зерна или структуры с более высоким потенциалом. Механические смеси травятся быстрее, чем однофазные структуры, так как в первом случае образуется большое количество электрохимических пар.

В результате неодинакового травления структурных составляющих на поверхности шлифа появляется микрорельеф. При рассмотрении микрошлифа в оптическом микроскопе этот микрорельеф будет создавать сочетание света и тени. Различные структурные составляющие, травящиеся в неодинаковой степени, по-разному отражают свет. Структура, травящаяся сильнее, кажется под микроскопом более темной, так как имеет неровность поверхности и больше рассеивает лучи, чем трудно травящиеся структуры. Границы зерен после травления обозначаются тонкими темными линиями из-за потери отраженного света в углублениях между зернами.

Основные свойства всех металлов и сплавов формируются в первую очередь совокупностью свойств единичных монокристаллов (зерен) – их формой, размерами и т. п. Поэтому определение размеров зерен является одной из главных задач металлографии.

В стали различают фактическое и наследственное зерно. Зерно, с которым металл поступает в эксплуатацию, называют фактическим. Зерно, которое образуется в стали после термообработки по особому режиму и характеризует склонность стали к росту зерна при нагреве в процессе термической обработки, называется наследственным.

Зерно выявляют электролитическим или химическим травлением шлифов в различных реактивах. Выявление фактического зерна проводят на образцах, отобранных от изделий в состоянии поставки, без дополнительного нагрева. Для выявления фактического зерна в углеродистых и легированных сталях применяют обычно следующие реактивы: 4 %-й раствор азотной кислоты

в этиловом спирте (I); 5 %-й раствор пикриновой кислоты в этиловом спирте (II); кипящий раствор пикрата натрия (III); раствор пикрата натрия (IV). Реактивы I–III применяют для химического травления; реактив IV – для электролитического травления.

На рис. 2.14 показан ряд типичных микроструктур сталей и цветных сплавов, на которых была проведена операция по выявлению структуры (травление) и цветных сплавов.

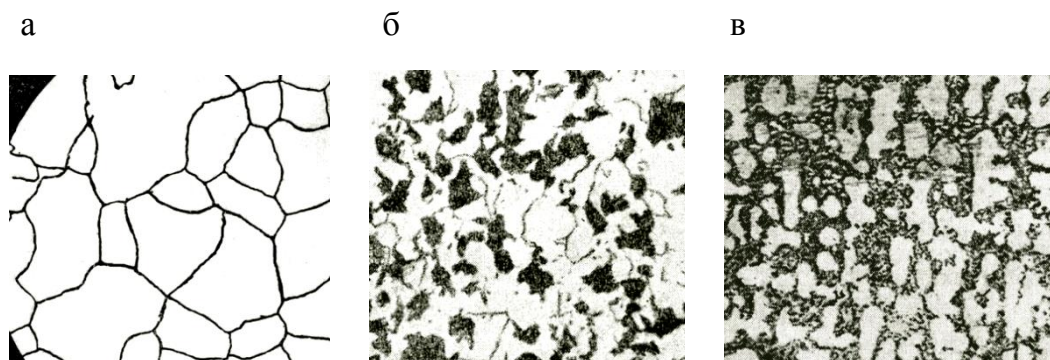


Рис. 2.14. Микроструктуры травленных шлифов:
а – техническое железо с содержанием углерода 0,02 %;
б – конструкционная сталь, содержащая 0,3 % углерода;
в – силумин (сплав системы Al–Si)

2.2. Механические свойства металлов

Различают физические, химические, технологические и механические свойства. Физические свойства определяют поведение материалов в тепловых, гравитационных, электромагнитных и радиационных полях. К физическим свойствам относятся плотность, теплоемкость, температура плавления, термическое расширение, магнитные характеристики, теплопроводность и электропроводность.

Под химическими свойствами понимают способность материалов вступать в химическое взаимодействие с другими веществами, сопротивляемость окислению, проникновению газов и химически активных веществ. Характерным примером химического взаимодействия среды и металла является коррозия.

Технологические свойства металлов и сплавов характеризуют их способность подвергаться горячей и холодной обработке, в том числе при выплавке, горячем и холодном деформировании, обработке резанием, термической обработке и, особенно, сварке.

При рассмотрении свойств отдельных видов материалов их технологичности будет уделено соответствующее внимание. Целесообразность применения тех или иных материалов определяется не только их свойствами, но и стоимостью.

При конструировании изделий в первую очередь руководствуются механическими свойствами материалов. Механические свойства материалов характеризуют их способность сопротивляться деформированию и разрушению под воздействием различного рода нагрузок. Механические нагрузки могут быть статическими, динамическими и циклическими. Кроме того, материалы могут подвергаться деформации и разрушению как при разных температурах, так и в различных, в том числе агрессивных, средах.

Поведение металлов под действием внешних нагрузок характеризуется их механическими свойствами, которые позволяют определить пределы нагрузки для каждого конкретного материала, произвести сопоставимую оценку различных материалов и осуществить контроль качества металла в заводских и лабораторных условиях.

К испытаниям механических свойств предъявляется ряд требований. Температурно-силовые условия проведения испытаний должны быть по возможности приближены к служебным условиям работы материалов в реальных машинах и конструкциях. Вместе с тем методы испытаний должны быть достаточно простыми и пригодными для массового контроля качества металлургической продукции. Поскольку необходимо иметь возможность сопоставления качества разных конструкционных материалов, методы испытаний механических свойств должны быть строго регламентированы стандартами.

Результаты определения механических свойств используют в расчетной конструкторской практике при проектировании машин и конструкций. Наибольшее распространение имеют следующие виды механических испытаний:

1. Статические кратковременные испытания однократным нагружением на одноосное растяжение: сжатие, твердость, изгиб и кручение.

2. Динамические испытания с определением ударной вязкости, а также таких ее составляющих, как удельная работа зарождения и развитие трещины.

3. Испытания переменной нагрузкой с определением предела выносливости материала.

4. Испытания на ползучесть и длительную прочность.

5. Испытания на сопротивление развитию трещины с определением параметров вязкости разрушения.

2.2.1. Статические испытания

Наиболее часто проводят испытания на *одноосное статическое растяжение* (ГОСТ 1497–84). Обычно применяют малый пятикратный образец круглого сечения (диаметр 6 мм, расчетная длина 30 мм). На рис. 2.15 показаны два вида диаграмм растяжения: с площадкой и без площадки текучести в координатах нагрузка P –удлинение Δl . Диаграмма просто преобразуется в диаграмму в координатах напряжение σ –относительная деформация δ . При этом $\sigma = P/F_0$; $\delta = (\Delta l/l_0) 100 \%$, где F_0 , l_0 – начальная площадка сечения и длина образца до испытания.

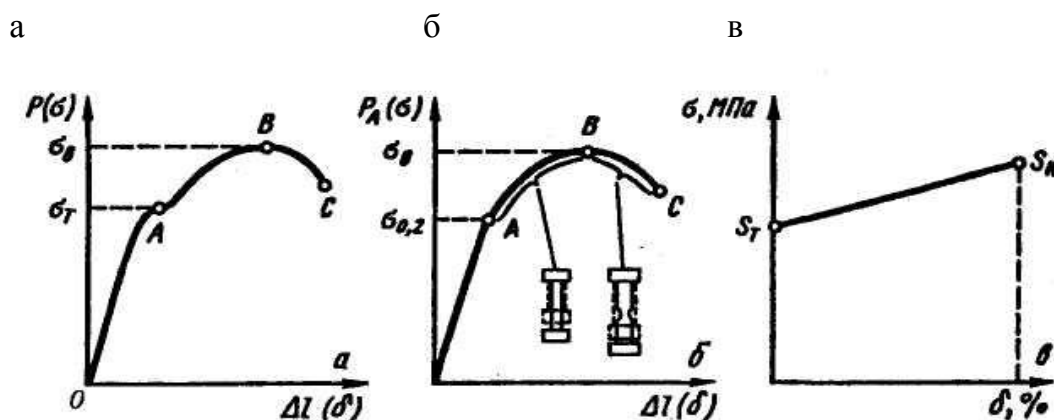


Рис. 2.15. Диаграммы растяжений:

а – с площадкой текучести; б – без площадки текучести;

в – диаграмма истинных напряжений

Диаграмма растяжения состоит из трех участков: упругой деформации OA , равномерной пластической деформации AB и сосредоточенной деформации шейки BC . Участок упругой деформации имеет прямолинейный вид и характеризует жесткость материала. Чем меньшую упругую деформацию претерпевает материал под действием нагрузки, тем выше его жесткость, которая характеризуется модулем упругости: $E = \sigma / \delta$.

Модуль упругости – структурно нечувствительная характеристика, определяемая силами межатомного взаимодействия, является константой материала.

Упругие свойства зависят от температуры металла. При понижении температуры межатомные расстояния уменьшаются, кристаллы сжимаются, что приводит к увеличению модуля упругости. Основной рост модуля упругости происходит в области температур 77 К, ниже температур жидкого азота рост замедляется, а вблизи абсолютного нуля модуль упругости становится температурой независимости.

Наименьшее напряжение, при котором образец деформируется без заметного увеличения нагрузки («течет»), называется физическим пределом текучести σ_T ; он измеряется в мегапаскалях (МПа). Если нет площадки текучести, то определяют условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, при котором образец получает остаточное удлинение, равное 0,2 % от первоначальной расчетной длины:

$$\sigma_T = P_T / F_0.$$

Предел текучести – основной показатель прочности при расчете допустимых напряжений, характеризующих сопротивление малым пластическим деформациям.

Напряжение, соответствующее наибольшей нагрузке, предшествующей разрушению, называется временным сопротивлением σ_B ; оно измеряется в мегапаскалях:

$$\sigma_B = P_B / F_0.$$

Величина пластической деформации к моменту разрушения характеризует пластичность материала. Различают две характеристики пластичности – относительное удлинение δ (%) и относительное сужение ψ (%):

$$\delta = [(l - l_0) / l_0] 100 \%,$$

где l – длина образца после разрыва; l_0 – первоначальная длина образца;

$$\psi = [(F - F_0) / F_0] 100 \%,$$

здесь F – площадь сечения разрушившегося образца в месте разрыва; F_0 – первоначальная площадь сечения образца.

Условно принято считать металл надежным при $\delta \geq 15 \%$ и при $\psi \geq 45 \%$.

Более точно зависимость между деформацией образца и напряжением отражают диаграммы истинных напряжений. Истинное напряжение определяют делением нагрузки на площадь поперечного сечения образца в момент испытания.

Наиболее простым методом испытания свойств является измерение твердости. *Твердостью* называют свойство материала оказывать сопротивление деформации в поверхностном слое при местных контактных воздействиях. Различают следующие методы определения твердости: по Бринеллю (по диаметру отпечатка шарика); по Роквеллу (по глубине вдавливания алмазного конуса или закаленного шарика); по Виккерсу (для деталей малой толщины или тонких поверхностных слоев твердость определяют по диагонали отпечатка алмазной пирамиды).

Испытание по методу Бринелля (рис. 2.16, а) состоит во вдавливании в испытуемое тело стального шарика диаметром D под действием постоянной нагрузки P и измерении диаметра отпечатка d . Число твердости по Бринеллю НВ определяется величиной нагрузки P , деленной на сферическую поверхность отпечатка. Чем меньше диаметр отпечатка, тем выше твердость металла. На практике твердость определяют не по формулам, а по специальным таблицам, исходя из диаметра отпечатка d . Из опасения возможной деформации шарика метод Бринелля не рекомендуется применять для стали с твердостью более 450 НВ.

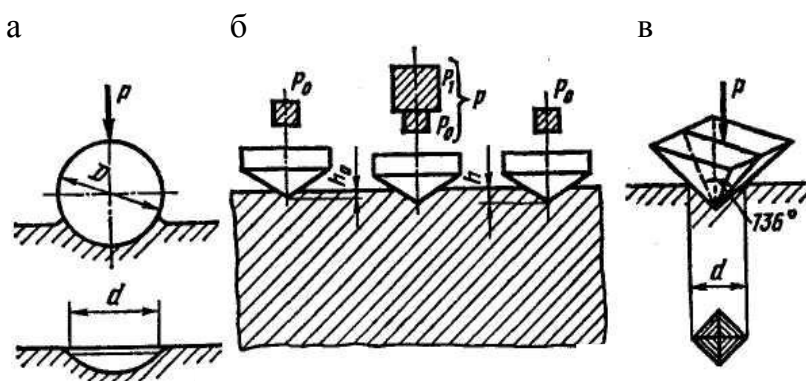


Рис. 2.16. Схема определения твердости:
а – по Бринеллю; б – по Роквеллу; в – по Виккерсу

Временное сопротивление и число твердости по Бринеллю связаны между собой: для стали $\sigma_b = 0,34 \text{ НВ}$; для медных сплавов $\sigma_b = 0,45 \text{ НВ}$; для алюминиевых сплавов $\sigma_b = 0,35 \text{ НВ}$.

При испытании по методу Роквелла (см. рис. 2.16, б) индентором служит алмазный конус (для более мягких материалов – маленький стальной шарик). Конус или шарик вдавливаются в металл двумя последовательными нагружениями: предварительным $P_0 = 100 \text{ Н}$ и основным P_1 . Имеются три шкалы. При испытании алмазным конусом и нагрузке $P_1 = 1400 \text{ Н}$ – шкала *C*, твердость обозначается *HRC*, то же при $P_1 = 500 \text{ Н}$ – шкала *A* (*HRA*), а при испытании стальным шариком и $P_1 = 900 \text{ Н}$ – шкала *B* (*HRB*).

Единица твердости по Роквеллу – безразмерная величина, соответствующая осевому перемещению индикатора на 0,002 мм.

По шкале *C* определяют значения твердости более твердых материалов, чем методом Бринелля (твердость более 450 НВ).

Твердость по Виккерсу (см. рис. 2.16, в) определяют путем вдавливания правильной четырехгранной пирамиды под действием нагрузки P и измерения диагонали отпечатка d . Нагрузка меняется от 10 до 1000 Н. Чем тоньше материал, тем меньше должна быть прилагаемая нагрузка. Число твердости по Виккерсу *HV* определяют с помощью специальных таблиц по величине диагонали отпечатка.

2.2.2. Динамические испытания

Основным динамическим испытанием является метод испытания на ударный изгиб (ГОСТ 9454–78) с определением ударной вязкости металла. Метод основан на разрушении образца с надрезом одним ударом маятничкового копра (рис. 2.17).

Образец устанавливают на опорах копра и наносят удар по стороне образца, противоположной надрезу. Работа, затраченная на разрушение образца, определяется так:

$$K = Pg(H - h) = Pgl(\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1),$$

где P – масса маятника; g – ускорение силы тяжести; H – высота подъема маятника до удара; h – высота подъема маятника после разрушения образца; l – длина маятника; α_2 , α_1 – углы подъема маятника до удара и после разрушения образца.

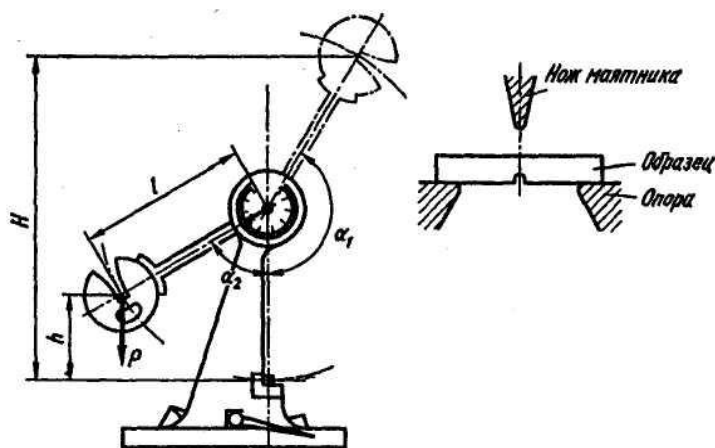


Рис. 2.17. Схема испытаний на ударную вязкость

Величины P , H , l , α_1 постоянны, поэтому при испытаниях значение работы разрушения определяют с помощью специальных таблиц по значению α_2 (h).

Ударная вязкость KC (Дж/см²) определяется как отношение работы разрушения K , затраченной на деформацию и разрушение ударным изгибом надрезанного образца, к начальной площади поперечного сечения образца в месте надреза S_0 по формуле

$$KC = K/S_0.$$

В зависимости от вида концентратора напряжений различают образцы трех типов: с радиусом дна надреза 1,0 мм (тип U); 0,25 мм (тип V) и инициированной трещиной (тип T).

Введение ударных испытаний образцов с трещинами является следствием того, что работоспособность материала определяется не столько сопротивлением зарождению трещины, сколько сопротивлением ее распространению. Обычные образцы имеют сечение 10 x 10 мм, но для особо ответственных случаев и для оценки работоспособности крупных деталей применяют образцы сечением 25 x 25 мм с инициированной трещиной. Чем острее надрез, тем более жестким испытаниям подвергается металл. Вид надреза входит в обозначение работы удара и ударной вязкости. Работу удара обозначают двумя буквами (KU , KV , KT), а ударную вязкость — тремя (KCU , KCV , KCT). В этих обозначениях последние буквы являются символами концентраторов напряжений.

Испытания ударной вязкости широко применяют для оценки склонности металла к хрупкому разрушению при низких температурах. Преимуществами этого метода являются простота эксперимента, учет влияния скорости нагружения и концентраций. Для оценки хладноломкости обычно проводят испытания серии образцов при понижающихся температурах.

Кривые зависимости ударной вязкости от температуры называют сериальными кривыми хладноломкости (рис. 2.18). С помощью этих кривых определяют температурный порог хладноломкости. При температуре эксплуатации ниже порога хладноломкости металл применять не следует.

В технических условиях на поставку металлопродукции ответственного назначения, как правило, оговаривают минимально допустимое значение ударной вязкости при заданной температуре.

Обычно за критическую температуру принимают такую, при которой доля волокнистой составляющей структуры равна 50 % .

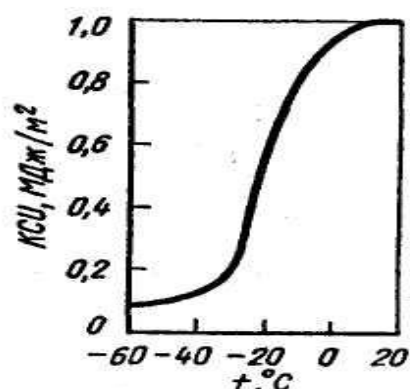


Рис. 2.18. Изменение ударной вязкости стали Ст3 при понижении температуры испытаний

2.2.3. Оценка конструкционной прочности методами механики разрушения

Традиционные методы конструирования механизмов, машин и инженерных сооружений, базирующиеся на курсе сопротивления материалов, исходят из предположения о материале как сплошном теле, свободном от дефектов. Однако таких идеальных материалов практически нет. Еще до нагружения в конструкционных материалах присутствуют дефекты в виде инородных включений, газовой пористости и других несплошностей. Типичными примерами тре-

щиноподобных дефектов в металлах являются трещины, образующиеся при затвердевании сварных швов и отливок, в зонах термического влияния при сварке, в стальном прокате вокруг неметаллических включений, а также трещины, возникающие вследствие усталости и коррозии под напряжением.

Такие дефекты можно обнаружить, используя ультразвуковой контроль оборудования, и с помощью методов механики разрушения определить максимально допустимый размер дефекта, при котором катастрофическое разрушение может быть предотвращено. В определенных условиях эти дефекты могут инициировать разрушение даже при нагрузках, значительно меньших прочностных свойств материала, определенных при обычных механических испытаниях.

Основная задача механики разрушения – выявить условия, при которых может произойти разрушение, и оценить степень безопасности конструкции.

Дефекты типа трещин являются концентраторами напряжений, которые тем больше, чем острее трещина и больше ее длина.

Современное состояние теории развития трещин и механики разрушения основано на работах Ирвина, относящихся к 1950–1960 гг. Такие характеристики, как температура остановки трещины, порог хладноломкости, ударная вязкость или ее составляющие и другие, позволяют проводить качественное сопоставление разных материалов и определять их преимущественную пригодность для данной конструкции. Однако они не могут быть использованы в количественных расчетах.

Ирвин ввел в механику квазихрупкого разрушения новый параметр – коэффициент интенсивности напряжений G . Преимущество использования этого параметра заключается в возможности его экспериментального определения и подстановки в расчеты на прочность. Стало возможным прогнозировать поведение несплошного материала в конструкциях на основе предварительных инженерных расчетов.

Ирвин вывел, что при плоском напряженном состоянии

$$G = \pi c \sigma^2 / E,$$

где c – полудлина трещины; σ – среднее приложенное напряжение; E – модуль нормальной упругости.

При плоском деформированном состоянии

$$G = (1 - \mu^2) \pi c \sigma^2 / E,$$

где μ – коэффициент Пуассона.

Смысл параметра G по Ирвину состоит в определении сопротивления движению трещины. Этот критерий связывает вместе приложенное напряжение и размер дефекта, т. е. значения, от которых зависит работоспособность материала.

Для удобства выполнения прочностных расчетов был введен параметр вязкости разрушения K , являющийся математической интерпретацией критерия G .

Физический смысл параметра K сложен для восприятия, особенно из-за его непривычной размерности: напряжение, умноженное на корень квадратный из длины. Важно понять, что K – это коэффициент, характеризующий интенсивность поля напряжений перед трещиной. Коэффициент интенсивности напряжений K можно сравнить с напряженностью магнитного или электрического поля:

$$G = K^2 / E; K^2 = GE; K = \sqrt{GE} = \sigma \sqrt{\pi c},$$

где σ – среднее приложенное напряжение; c – полудлина трещины. Единица измерения K – МПа · м^{1/2}.

Неустойчивость трещины проявляется при достижении коэффициентом K величины критического коэффициента интенсивности напряжений K_c , обычно называемого вязкостью разрушения. Критерий K_c является важнейшей характеристикой материала в механике разрушения. Он связывает величину напряжений в момент разрушения и критический размер трещины.

Существует три типа раскрытия трещины. Из них наибольший интерес представляет первый – отрыв с симметричным распределением напряжений относительно плоскости трещины. Он встречается наиболее часто и обозначается I: K_{Ic} , G_{Ic} . Знание характеристики вязкости разрушения позволяет определить максимально допустимые напряжения в конструкции при наличии дефектов определенного размера. Приложение напряжения должно быть меньше разрушающего напряжения, найденного с помощью K_{Ic} . Одновременно может решаться задача, связанная с определением критического размера дефекта при данном приложенном напряжении.

2.3. Механизм хрупкого и вязкого разрушения

Деформация, возникающая при сравнительно небольших напряжениях, которая исчезает после снятия нагрузки, является упругой, а сохраняющаяся деформация – остаточной, или пластической.

В основе пластической деформации лежит необратимое перемещение одних частей кристалла относительно других. После снятия нагрузки исчезает лишь упругая составляющая деформации. Пластичность, т. е. способность металлов перед разрушением претерпевать значительную пластическую деформацию, является одним из важнейших свойств металлов. Благодаря пластичности осуществляется обработка металлов давлением. Пластичность позволяет перераспределять локальные напряжения равномерно по всему объему металла, что уменьшает опасность его разрушения.

Величина напряжения, необходимого для осуществления пластической деформации, зависит от скорости деформирования и температуры. С увеличением скорости деформирования достижение заданной деформации требует больших напряжений, а при повышении температуры значение необходимых напряжений снижается. Таким образом, пластическая деформация является термически активируемым процессом. При понижении температуры предел текучести большинства металлов растет.

В зависимости от степени пластической деформации перед разрушением различают два основных вида разрушений – хрупкое и вязкое. При вязком разрушении металл претерпевает перед разрушением не только упругую, но и значительную пластическую деформацию. При отсутствии пластической деформации или при ее незначительном развитии происходит хрупкое разрушение.

Хрупкое разрушение происходит путем отрыва или скола, когда плоскость разрушения перпендикулярна нормальным напряжениям. Под действием нормальных напряжений осуществляется упругая деформация кристаллической решетки, а после достижения предельной степени ее искажения – последовательный разрыв межатомных связей с отрывом одной атомной плоскости от другой, т. е. имеет место разрушение металла. Разрушение начинается от какого-либо дефекта, вблизи которого развивается концентрация напряжений, превосходящих теоретическую прочность металла.

Концентрация напряжений пропорциональна остроте дефекта и его длине (рис. 2.19):

$$K = 2\sqrt{l/r},$$

где l – длина дефекта; r – радиус закругления в его вершине.

Концентрации напряжений способствует образование как внутренних, так и наружных дефектов – надрезов различной остроты и длины. У достаточно пластичных металлов, благодаря релаксации напряжений, местной концентрации напряжений вблизи несплошностей оказывается недостаточно и развитие трещин скола не происходит.

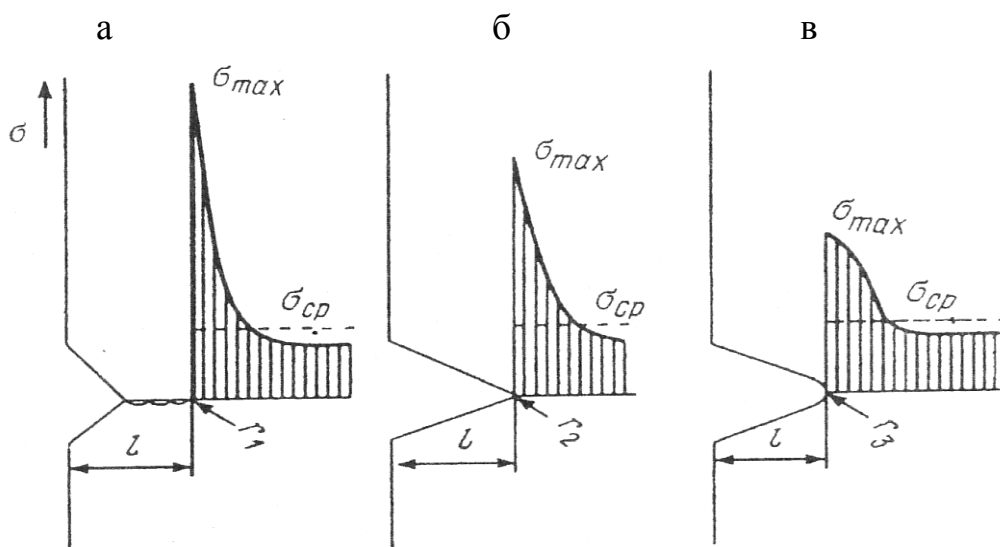


Рис. 2.19. Концентрация напряжений σ_{\max} в устье дефекта:
 а – трещина; б – острый надрез; в – закругленный надрез ($r_1 < r_2 < r_3$);
 $\sigma_{\text{ср}}$ – средний уровень напряжений

Вязкое разрушение происходит путем сдвига под действием касательных напряжений. Плоскость скольжения расположена под углом 45° к направлению главных нормальных напряжений.

Чисто сдвиговое, вязкое разрушение характерно для таких аморфных материалов, как глина; чисто хрупкое разрушение свойственно идеально упругим материалам, например алмазу. Большинству реальных материалов одновременно присуще и вязкое, и хрупкое разрушение, а разделение на отдельные виды разрушения условно, так как производится по преобладанию того или иного типа.

Механика разрушения рассматривает процесс разрушения как зарождение и распространение макротрещин по сечению изделия, что сопровождается протеканием упругих и пластических деформаций. Их относительное развитие определяет энергоемкость и скорость процесса разрушения. Характерными признаками вязкого и хрупкого разрушения являются энергоемкость, т. е. величина работы разрушения, вид трещины и поверхности излома и скорость распространения трещины.

При разрушении по хрупкому механизму на процесс самого разрушения затрачивается значительно меньшая работа, чем при вязком. Начавшееся хрупкое разрушение – самопроизвольный процесс. Оно происходит за счет высвобождения накопленной в системе упругой энергии, поэтому для распространения трещины не требуется подвода энергии извне. При хрупком разрушении затраты энергии на образование новых поверхностей в результате раскрытия трещины меньше, чем освобождающейся при этом накопленной упругой энергии. При вязком разрушении затрачивается значительно большая работа. Для развития вязкого разрушения необходим непрерывный внешний подвод энергии, расходуемой на пластическое деформирование металла впереди растущей трещины и преодоление возникающего при этом упрочнения. Работа, затрачиваемая на пластическую деформацию, в данном случае значительно превышает работу собственно разрушения.

При хрупком разрушении магистральная разделяющая тело трещина имеет малый угол раскрытия (острая трещина), пластическая деформация вблизи поверхности разрушения почти полностью отсутствует (рис. 2.20).

При вязком разрушении трещина имеет большой угол раскрытия (тупая трещина), поверхность разрушения характеризуется значительной степенью пластической деформации.

При низких температурах межзеренные границы обычно прочнее самих зерен, поэтому у большинства материалов при низких температурах разрушение имеет транскристаллический характер и проходит по зернам, а не по границам между ними. При повышенных температурах межзеренные границы обычно слабее зерен, вследствие чего разрушение при повышенных температурах имеет, как правило, межкристаллический характер (рис. 2.21).

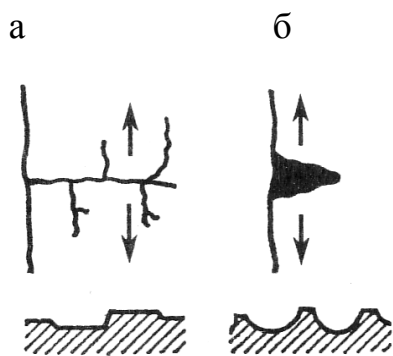


Рис. 2.20. Вид трещины и схема разрушения (сечение перпендикулярно поверхности излома):
а – хрупкое; б – вязкое

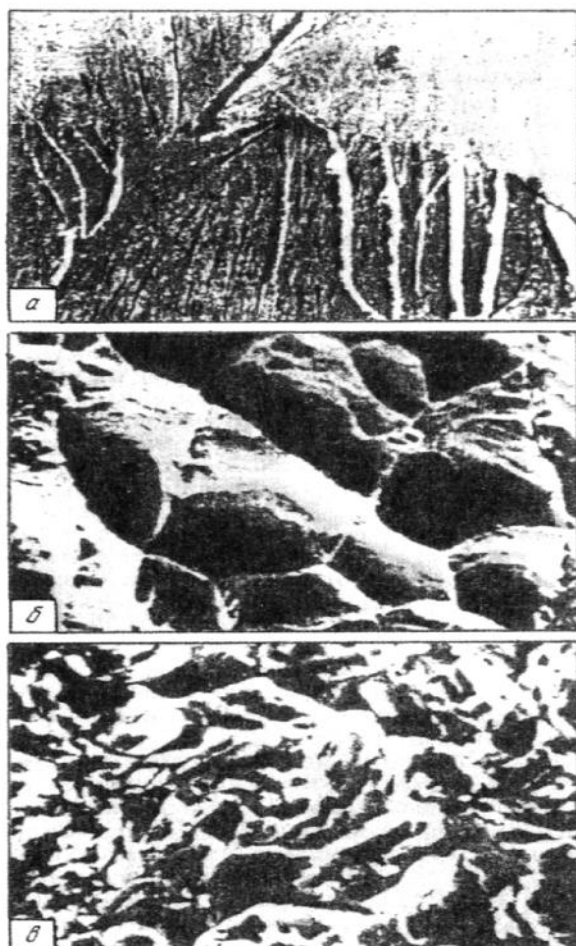


Рис. 2.21. Микроструктура изломов:
а – хрупкий ручьевый излом; б – вязкий чашечный излом CuNi_{20} ;
в – квазихрупкий излом литой стали при 77 К

Излом при хрупком разрушении имеет блестящую гладкую поверхность. Плоские грани расколотых кристаллических зерен придают металлический блеск хрупкому излому. Электронно-микроскопическое исследование обнаруживает «речные узоры», или «ручьистое» строение излома, являющееся следствием взаимодействия движущейся трещины с дефектами кристалла, а также наличие предпочтительных кристаллографических ориентировок фасеток скола. Излом при вязком разрушении – матовый, волокнистый, без металлического блеска. Электронно-микроскопическое исследование обнаруживает характерное «чашечное» строение излома.

Для хрупкого разрушения характерна высокая скорость распространения трещины, достигающая приблизительно 0,4 скорости распространения звука в металле. Отсюда скорость распространения хрупкой трещины для стали должна составлять около $2 \cdot 10^3$ м/с. Скорость распространения вязкой трещины значительно ниже и определяется скоростью нарастания напряжений.

С помощью рассмотренных признаков можно квалифицировать характер разрушения детали или конструкции, т. е. определять, как произошло разрушение – по вязкому или хрупкому механизму. Необходимость квалификации характера разрушения в каждом отдельном случае обусловлена тем, что меры борьбы с вязким и хрупким разрушением принципиально различны. В случае вязкого разрушения необходимо повышать прочность материала. При хрупком разрушении надо, наоборот, увеличивать вязкость и пластичность, если необходимо, даже снижая прочность. Наиболее опасно хрупкое разрушение.

Разрушение сколом можно разделить на три фазы: зарождение микротрещины, ее подрастание до критического размера и распространение через соседние зерна. Уровень разрушающих напряжений определяется наиболее энергоемкой фазой. В относительно чистых металлах – это зарождение и начальное подрастание трещины. В металлах, содержащих включения, первые две стадии протекают сравнительно легко, но затем трещина сдерживается границами зерен. По этой причине в таких металлах часто наблюдают зарождение и торможение множества трещин до момента неустойчивого распространения одной из них.

Критический размер трещины характеризуется концентрацией напряжений в ее устье, достигающей уровня прочности металла.

При достижении трещиной критической длины ее дальнейшее распространение происходит лавинно без заметной пластической деформации, не требуя подвода энергии извне.

Конструирование и выпуск хладостойкой и криогенной техники должны быть основаны на глубоком знании поведения материалов при низких температурах, надежных методов оценки работоспособности и долговечности материалов, научно обоснованных рекомендаций по выбору материалов.

Особенностью низкотемпературной службы является ужесточение требований к материалу по пластичности и вязкости. Обычно минимальная рабочая температура определяется температурой вязкохрупкого перехода, при которой вязкость падает до неприемлемо малых значений. Сложность количественной оценки влияния различных конструкторско-технологических факторов, размеров деталей, уровня остаточных напряжений, вида напряженного состояния и условий нагружения на надежность машин и конструкций затрудняет создание нормативных рекомендаций по применению материалов для работы в конкретных условиях.

По хладостойкости металлические материалы, используемые при низких температурах, условно могут быть разбиты на четыре основные группы.

1. Металлы и сплавы, характеристики механических свойств которых позволяют использовать их при температурах до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. е. до низких климатических температур, для изготовления изделий так называемого северного исполнения.

К этой группе относятся качественные углеродистые и низколегированные стали ферритного и перлитного классов с ОЦК решеткой.

2. Ко второй группе относятся сплавы, сохраняющие вязкость и пластичность при охлаждении до 170 К. Это стали с 0,2–0,3 % С, дополнительно легированные Ni, Cr, Ti, Mo.

К данной группе принадлежат, например, низкоуглеродистые ферритные стали с 2–5 % Ni, используемые при температурах 210–150 К.

3. К третьей группе относятся сплавы, способные без ухудшения свойств выдерживать температуры до 77 К (температура кипения жидкого азота).

Сюда относятся стали типа 12Х18Н10Т, 0Н9А, большинство сплавов на основе Al, Ti, Cu, не обнаруживающих склонности

к хрупкому разрушению. Для ненагруженных конструкций в целях экономии Ni применяют Cr–Mn и Cr–N–Mn стали типа 10X14Г14Н4Т, 03X13АГ19, 07X21Г7АН5.

4. К четвертой группе относятся сплавы, работающие при температуре ниже 77 К. К этой группе принадлежат материалы, используемые в космической технике, производстве и потреблении водорода, экспериментальной физике.

Для работы при таких температурах пригодны лишь высоколегированные коррозионно-стойкие стали типа 03X20Н16АГ6, 10X11Н23ТЗМР, некоторые бронзы, никелевые, алюминиевые сплавы, легированные магнием, и сплавы титана.

2.4. Влияние низких температур на механические свойства сталей

При понижении температуры твердость сталей и характеристики прочности при любом виде нагружения возрастают. Это связано с тем, что пластическая деформация металлов является термически активируемым процессом. При понижении температуры достижение заданной деформации требует больших напряжений.

Температурная зависимость предела текучести сталей в соответствии с моделью термически активируемого течения схематически показана на рис. 2.22. Предел текучести при фиксированной температуре можно разделить на термическую σ_* и атермическую σ_μ составляющие.

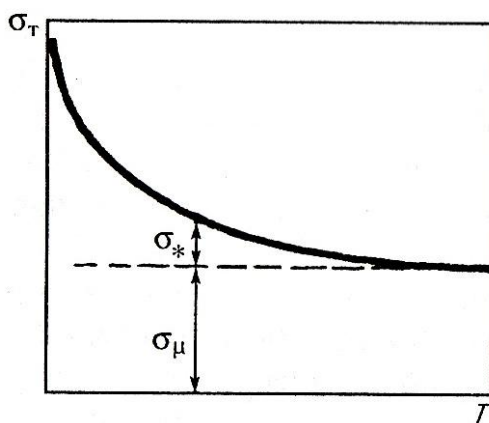


Рис. 2.22. Схема изменения термической σ_* и атермической σ_μ составляющих предела текучести в зависимости от температуры

Первая составляющая зависит от температуры и скорости нагружения, вторая составляющая не зависит от этих факторов, если не учитывать сравнительно слабую температурную зависимость таких характеристик, как модуль упругости. Термический компонент предела текучести определяется строением кристаллической решетки и степенью термической активации, в результате которой дислокации преодолевают препятствия.

Атермический компонент предела текучести определяется легированием, размерами зерен и состоянием их границ, а также общей плотностью дислокаций.

При охлаждении предел текучести сталей растет, причем более сильно в случае сталей на основе α -железа с ОЦК решеткой. Аустенитные стали (ГЦК решетка), особенно с малой концентрацией примесей, имеют более слабую зависимость предела текучести от температуры.

Наиболее благоприятное сочетание характеристик прочности и пластичности при низких температурах обеспечивает структура аустенита. Малая температурная чувствительность предела текучести и рост временного сопротивления с понижением температуры при сохранении высокой пластичности этих сталей позволяют обеспечить высокую надежность изготовленных из них изделий в криогенной области. Стали с ОЦК решеткой могут быть использованы только при более высоких температурах эксплуатации.

2.5. Факторы, определяющие характер разрушения

Один и тот же материал в зависимости от условий деформации может разрушаться по хрупкому механизму или по вязкому. Характер разрушения зависит от влияния различных факторов, как связанных, так и не связанных со свойствами материала. Различают внешние и внутренние факторы.

К внешним факторам относятся: температура, тип надреза или концентратора напряжений, условия и скорость нагружения, характер окружающей среды, форма и размеры детали. К внутренним факторам, присущим материалу, относятся: тип кристаллической решетки; химический состав; структура и размер зерна, зависящий от технологии предшествующей обработки.

Внешние факторы. Влияние температуры на характер разрушения хорошо иллюстрируется схемой, предложенной А.Ф. Иоффе и развитой Н.Н. Давиденковым (рис. 2.23).

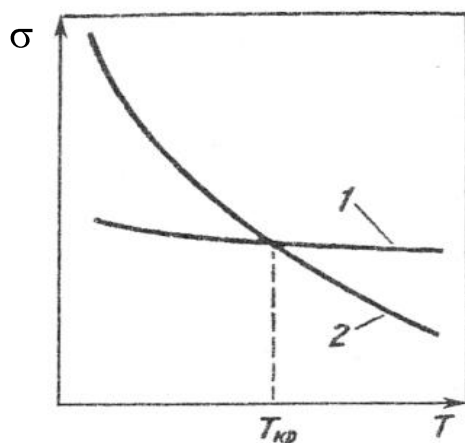


Рис. 2.23. Схема вязкохрупкого перехода по Иоффе–Давиденкову:
 1 – разрушающее напряжение, или сопротивление отрыву;
 2 – напряжение течения, или сопротивление сдвигу;
 $T_{кр}$ – критическая температура хрупкости

Согласно этой схеме, смена одного вида разрушения другим определяется соотношением значений предела текучести σ_t и разрушающего напряжения $\sigma_{отр}$. Температурные зависимости σ_t и $\sigma_{отр}$ имеют различный характер, так как в соответствии с этой схемой предел текучести и разрушающее напряжение друг с другом не связаны.

Напряжение трения кристаллической решетки, или сопротивление Набарро σ_0 , входящее в уравнение Холла–Петча для предела текучести, связано с температурой материала следующей зависимостью:

$$\sigma_0 = B e^{-\beta T},$$

где B и β – постоянные.

Разрушающее напряжение, в первом приближении соответствующее сопротивлению отрыва, может быть определено по формуле

$$\sigma_{отр} = (4G\gamma/k) d^{-1/2},$$

где G – модуль сдвига, $G = E/[2(1 + \mu)]$, здесь E – модуль упруго-

сти; μ – коэффициент Пуассона; γ – эффективная поверхностная энергия разрушения; k – постоянная; d – диаметр зерна.

С понижением температуры напряжение трения решетки, а следовательно, и предел текучести резко возрастают. В противоположность этому ни один из членов в правой части уравнения для сопротивления отрыву не зависит существенно от температуры, поэтому в первом приближении разрушающее напряжение является температурно независимым.

В процессе нагружения при определенной температуре напряжение может достичь раньше величины либо σ_T , либо $\sigma_{отр}$. Если раньше будет достигнуто σ_T , то произойдет пластическая деформация, которая при дальнейшем росте напряжений приведет к разрушению. Если раньше будет достигнуто $\sigma_{отр}$, то произойдет хрупкое разрушение.

Точка пересечения σ_T и $\sigma_{отр}$ делит схему Иоффе–Давиденкова на две температурные области: левее этой точки располагается область хрупких разрушений материала ($\sigma_{отр} < \sigma_T$), правее – область вязких разрушений ($\sigma_{отр} > \sigma_T$). Температуру, при которой предел текучести становится равным разрушающему напряжению, называют *температурой вязкохрупкого перехода*, или *критической температурой хрупкости*, и обозначают $T_{кр}$.

К недостаткам схемы Иоффе–Давиденкова относятся сложность и недостоверность определения сопротивления отрыву, а также то, что фактически при всех температурах испытания хрупкому разрушению предшествует более или менее выраженная пластическая деформация. Процессы хрупкого разрушения и пластической деформации в металлах взаимосвязаны. Вместе с тем схема отличается наглядностью и хорошо описывает феноменологию вязкохрупкого перехода. Эта схема больше отвечает современным представлениям, если под сопротивлением отрыву понимать не среднее, а локальное сопротивление хрупкому разрушению, под пределом текучести – также локальное сопротивление пластической деформации.

Свойство материала хрупко разрушаться с понижением температуры называется *хладноломкостью*. Помимо температуры, она зависит от влияния многих факторов. Хладноломкость проявляется при определенных условиях и является скорее не свойством, а состоянием материала. Основная характеристика хладноломкости –

критическая температура хрупкости. С помощью этой характеристики оценивают сопротивление хрупкому разрушению материала. Критическая температура хрупкости не является константой материала и определяется целым рядом факторов.

Анализ причин хрупких разрушений показал, что трещины хладноломкости обычно начинаются от надрезов, являющихся концентраторами напряжений. Надрезом считается любое нарушение непрерывности металла. К надрезам относятся: дефекты сварных соединений (пористость, непровары, пустоты по сечению шва); поверхностные царапины; неметаллические включения; газовые раковины. Надрезами могут быть технологические отверстия и резкие переходы сечений в детали. Они создают в металле сложное напряженное состояние, стесненность пластической деформации и концентрацию напряжений. Сложное напряженное состояние проявляется в том, что под действием растягивающих сил напряжения возникают не только в продольном, но и в поперечном направлениях.

Стесненность пластической деформации приводит к увеличению сопротивления пластической деформации, т. е. к росту σ_T . Чем острее и глубже надрез, тем более стеснена пластическая деформация, тем выше σ_T . Под влиянием надрезов металл разрушается хрупко при более высокой температуре.

Чувствительность к надрезу и трещине, являющейся предельным выражением надреза, относится к числу важнейших характеристик работоспособности металла. С повышением прочности металла растет чувствительность к надрезу.

С увеличением скорости нагружения также возрастает опасность хрупкого разрушения. Чем ниже температура металла, тем более сильное влияние оказывает скорость деформирования.

Окружающая среда может влиять на изменение поверхностной энергии разрушения материала и оказывать коррозионное воздействие. Кроме того, в среде, содержащей водород, происходит водородное охрупчивание металла. Растрескивание при коррозии под напряжением и насыщенность водородом увеличивают хрупкость металла и смещают критическую температуру хрупкости в область более высоких значений.

Чем больше сечение образца, тем больше стесненность пластической деформации. Увеличение объемности напряженного состояния приводит к повышению предела текучести.

Появление дефектов в материале подчиняется вероятностным законам, вследствие чего прочность детали должна иметь статистическую природу. С увеличением размера образца возрастает вероятность появления опасных дефектов. На ослабление сечений с увеличением размеров накладывается действие металлургических факторов из-за большего развития ликвации, пористости, различия в размерах зерен, меньшей степени проработки структуры при ковке, прокатке или термической обработке.

Внутренние факторы. Склонность к хрупкому разрушению при низких температурах зависит от кристаллической структуры металла. Металлы с кристаллической структурой объемно центрированного куба (стали на основе α -железа, вольфрам, хром, молибден и др.), а также некоторые металлы с гексагональной плотноупакованной решеткой (цинк, кадмий, магний) относятся к хладноломким материалам. Чистый титан имеет решетку ГПУ, но сохраняет пластичность и при низких температурах. Металлы с решеткой гранецентрированного куба (аустенитные стали на основе γ -железа, медь, алюминий, никель) не склонны к хладноломкости.

Размер зерна металла имеет важное значение для предела текучести, сопротивления хрупкому разрушению и для температуры вязкохрупкого перехода. На рис. 2.24 показана зависимость σ_T и $\sigma_{отр}$ от размера зерна.

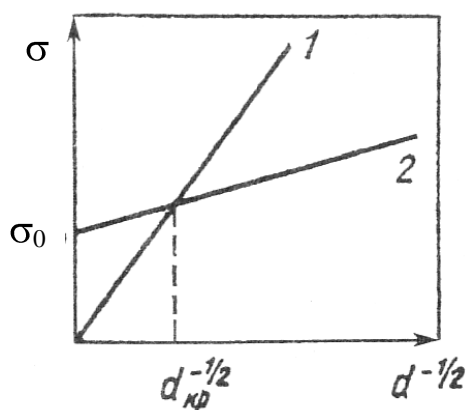


Рис. 2.24. Влияние размера зерна на предел текучести σ_T и разрушающее напряжение $\sigma_{отр}$ низкоуглеродистой стали при 77 К:
 $1 - \sigma_{отр} = (4G\gamma/k) d^{-1/2}$; $2 - \sigma_T = \sigma_0 + kd^{-1/2}$

Измельчение зерна существенно понижает критическую температуру хрупкости.

Процесс течения металла зависит от среднего расстояния, на которое перемещаются дислокации, прежде чем они будут заблокированы у границ зерен.

У мелкозернистых образцов предел текучести меньше разрушающего напряжения. Чем мельче зерно, т. е. больше параметр $d^{-1/2}$, тем больше $\Delta\sigma = \sigma_{отр} - \sigma_T$. Если размер зерен больше $d_{кр}$, то для данных условий испытания (температуры, скорости и др.) будет иметь место хрупкое разрушение. Изменением технологии выплавки и разлива, пластической деформации и термической обработки можно влиять на размер зерна и тем самым управлять свойствами металла и его хладостойкостью.

Наличие концентраторов напряжений и увеличение размеров деталей существенно повышают порог хладноломкости.

2.6. Трещиностойкость конструкционных сталей

Надежность деталей оборудования для низких температур определяется высоким сопротивлением разрушению в условиях эксплуатации. Поскольку в реальной детали гарантировать полное отсутствие дефектов типа микротрещин невозможно, надежность конструкций зависит от выбора материала, который должен обладать высоким сопротивлением распространению трещин и обеспечивать надежную работу изделия.

Изделия могут работать с трещинами, которые возникают в детали в процессе ее получения и в начальный период работы. Поэтому работоспособность деталей в первую очередь определяется энергоемкостью процесса развития трещины. Способность материала выдерживать концентрацию напряжений вблизи трещин, не допуская их роста, называется трещиностойкостью, или вязкостью разрушения. Так как хрупкость материала связана с затрудненностью пластической деформации и высокими локальными напряжениями вблизи концентраторов, то по степени развития пластической деформации можно судить о склонности материала к хрупкому разрушению.

Трещиностойкость можно оценивать по качественным и количественным характеристикам. Качественную оценку трещино-

стойкости проводят по энергии разрушения (работе распространения трещины); пластичности, реализованной при разрушении (прогибу, углу изгиба, относительному удлинению, сужению поперечного сечения); виду излома. Для оценки склонности сталей к хрупким разрушениям обычно применяют переходные температуры хрупкости, определяемые испытанием на ударный изгиб образцов с надрезом или усталостной трещиной.

Для сталей ответственных конструкций (сосудов давления, трубопроводов и т. п.) определяют температуру нулевой пластичности и температуру остановки трещины при проведении специальных испытаний. Важным преимуществом последней характеристики является возможность ее оценки в условиях, моделирующих напряженно-деформированное состояние, возникающее в реальной конструкции при распространении хрупкой трещины, в том числе при заданном уровне напряжений. Температурно-силовые условия проведения механических испытаний должны быть максимально приближены к условиям работы материалов в реальных машинах и конструкциях.

2.6.1. Методы оценки хладноломкости и трещиностойкости

Испытания при низких температурах более сложны, чем такие же испытания при комнатной температуре. При их проведении необходимо захлаживание образцов с помощью холодильных камер и криостатов, использование специальных средств измерения температуры и деформации образцов. Захлаживание образцов в криостатах осуществляется с помощью специальных хладагентов. Температуры кипения обычно применяемых для этой цели газов имеют следующие значения, К (°С):

Аммиак	239,8 (–33,3)	Азот	77,3 (–195,8)
Углекислый газ ...	194,6 (–78,5)	Неон	27,1 (–245,9)
Метан	111,7 (–161,4)	Водород	20,3 (–252,7)
Кислород	90,2 (–183)	Гелий	4,2 (–268,9)
Аргон	87,3 (–185,7)		

В качестве хладагентов при проведении испытаний до температуры 203 К (–70 °С), т. е. до температуры климатического хо-

лода, обычно применяют твердую углекислоту (сухой лед) в смеси с денатуратом или этиловым спиртом. При испытаниях до температуры 77 К (–196 °С) в качестве хладагента, как правило, используют жидкий азот в чистом виде или его пары.

Данные системы охлаждения сравнительно дешевы и удобны. В качестве хладагентов при температурах ниже 77 К обычно используют жидкие водород и гелий.

Схемы криостатов для испытаний на растяжение приведены на рис. 2.25.

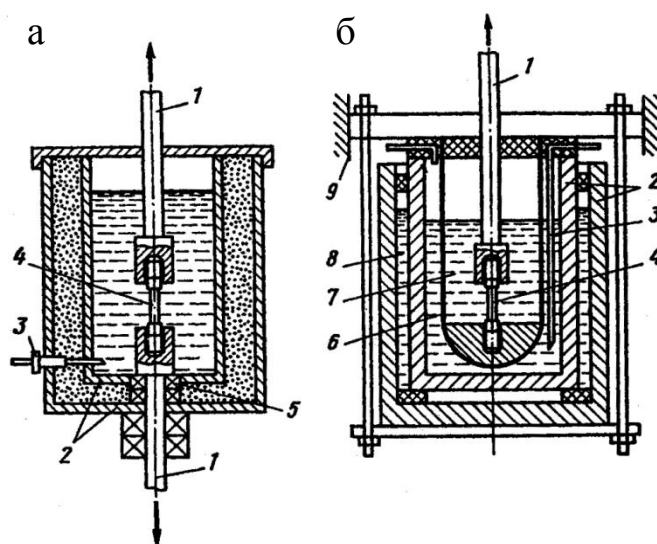


Рис. 2.25. Схемы криостатов для испытаний на растяжение:

а – с двусторонним вводом тяг;

б – реверсного типа с односторонним вводом тяг;

1 – нагружающие тяги; 2 – двухстенный корпус камеры с теплоизоляцией; 3 – ввод жидкого хладагента; 4 – испытываемый образец; 5 – тефлоновое уплотнение; 6 – опорная труба; 7 – жидкий водород или гелий; 8 – экран жидкого азота; 9 – внешний корпус камеры

Применение жидкого водорода, имеющего температуру кипения 20 К, сопряжено с большими трудностями. Взрыво- и пожароопасная концентрация водорода в воздухе колеблется в широких пределах – от 4,6 до 76 % . Взрыв воздушно-водородной смеси в открытом пространстве наиболее вероятен при содержании 30–40 % водорода. В случае попадания воздуха в систему с жидким водородом происходит его конденсация с образованием твердых осадков, которые способствуют детонации и взрыву.

Жидкий гелий вполне безопасен для испытаний при низких температурах, но он значительно дороже водорода. Это обуславливает необходимость сложной организации сбора, очистки и вторичного использования испаряющегося газообразного гелия. Из-за сложности теплозащиты при работе с жидким гелием для испытаний обычно применяют небольшие образцы, малогабаритные криостаты. Учитывая, что применение тензометров, передающих деформацию образца, осложняет теплоизоляцию криостата, запись деформации обычно ведут не с рабочей части образца, а со штанг, находящихся вне криостата.

В практике многих стран широкое применение получили испытания падающим грузом. Они проводятся на специальных образцах DWTТ двух типов. Первый тип образца (проба Баттеля) изготавливается по натурной толщине изделия и имеет острый надрез, иногда прессованный. Серию образцов испытывают при различных температурах. Оценка ведется по критической температуре получения заданной доли вязкой составляющей в изломе. Второй тип образцов (рис. 2.26) был предложен Пеллини и Пьюзаком.

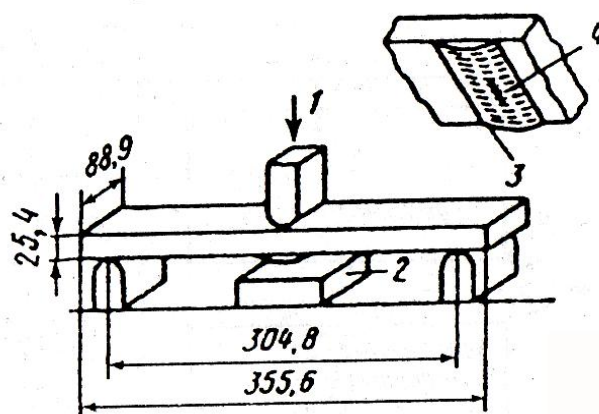


Рис. 2.26. Схема испытания падающим грузом:
 1 – падающий груз; 2 – опорная (ограничивающая) плита;
 3 – участок сварного шва на нижней стороне образца; 4 – надрез

Образцы имеют толщину от 12,7 до 25,4 мм; длину примерно 360 мм и ширину 89 мм. В центре образца делают хрупкую наплавку, по которой затем наносят надрез, чтобы обеспечить иницирование хрупкой трещины в начальный момент нагружения.

Испытание проводят путем ударного нагружения падающим грузом серии образцов данного материала при различных температурах. Энергия падающего груза составляет от 320 до 1740 Дж в зависимости от предела текучести материала и размера образца. Под образцом устанавливают специальный упор, ограничивающий его прогиб. После нагружения серии образцов определяют максимальную температуру, при которой трещина проходит через все сечение образца, температуру нулевой пластичности. В ряде стран эта температура принята в качестве эталонной.

Для оценки хрупкой прочности при больших скоростях деформации используют пластины размером 356 x 356 мм натурной толщины, имеющие наплавленный с одной стороны хрупкий валик с надрезом. Пластины устанавливают на круглую матрицу и на небольшом расстоянии над пластиной осуществляют взрыв. Под действием давления расширяющегося газа пластина деформируется. При вязком поведении материала происходит характерное выпучивание. При температуре нулевой пластичности и ниже пластина разрушается без выпучивания. Температурные критерии, найденные по испытаниям падающим грузом и взрывом, находят широкое применение при построении полуэмпирических диаграмм разрушения Пеллини–Пьюзака, которые показывают зависимость приложенных разрушающих напряжений от температуры для конкретных деталей (сосуды, трубопроводы и т. д.) с различными размерами дефектов.

Еще одним распространенным методом испытаний является испытание на остановку трещины. Такие испытания проводят на широких сварных плитах, широких пластинах с боковыми надрезами и др. Испытания проводят в условиях растягивающих напряжений с локальным или равномерным градиентом температур. Могут проводиться и изотермические испытания. Различные методы (Робертсона, ESSO, на двойное растяжение) отличаются друг от друга видом образцов и концентратором напряжений, а также оценочными критериями: температурой остановки трещины; температурой, при которой трещина не проходит целиком сквозь сечение при напряжении 120 МПа, и т. д.

На рис. 2.27 показан образец для испытаний по Робертсону. Образец имеет в рабочей части выступ, в котором просверлено отверстие и сделан небольшой открытый надрез. Сторона образца

с выступом, по которому осуществляется удар, обычно охлаждается жидким азотом, а противоположная сторона подогревается газовой горелкой. Это создает градиент температуры по ширине образца. Образец нагружают растягивающей нагрузкой, проводят удар и отмечают границу остановившейся трещины и соответствующую температуру. В случае изотермического испытания оценка представляется в виде «трещина идет–трещина не идет» для различных температур и уровней напряжений.

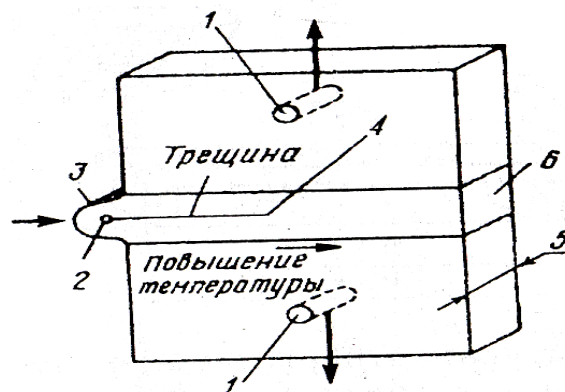


Рис. 2.27. Схема испытания на остановку трещины по Робертсону:
 1 – нагружающие штифты; 2 – тонкий надрез; 3 – место нанесения удара;
 4 – точка остановки трещины; 5 – толщина пластины;
 6 – вваренная секция высотой 76 мм

Испытание на остановку хрупкой трещины является одним из наиболее «жестких» испытаний. Для одного и того же материала температура остановки трещины, как правило, оказывается выше температуры нулевой пластичности. Испытание по Робертсону дает более резкий вязкохрупкий переход, чем испытание падающим грузом. При проведении испытаний на остановку трещины обязательным условием является равенство толщины образца с трещиной толщине листа исходного материала.

Специальные методы испытаний представляют значительный интерес, но для их проведения надо иметь мощные испытательные установки. Поэтому наиболее интересные испытания плит натурной толщины очень дороги. Попытки нахождения корреляции результатов этих испытаний и стандартных испытаний на ударную вязкость не привели к достаточно стабильным результатам.

Наиболее показательными являются натурные испытания изделий в реальных условиях эксплуатации. Однако проведение натурных испытаний, особенно при низких температурах, связано со значительными техническими трудностями. О работоспособности техники, эксплуатируемой при низких температурах, обычно приходится судить по статистическим данным, накопленным в результате наблюдений за работоспособностью изделий.

2.6.2. Влияние конструктивных факторов на сопротивление разрушению сталей

Разрушение обычно начинается вблизи концентраторов напряжений. Концентраторы могут быть технологическими (поры, раковины, горячие и холодные трещины, непровар и др.) и конструктивными (отверстия, выточки, резьба, места изменения толщины и др.). В местах концентрации напряжений зарождаются микротрещины, которые затем растут под действием циклических или термоциклических нагрузок, вследствие ползучести металла, воздействия коррозии и т. д. Субкритический стабильный рост трещины в изделии заканчивается окончательным доломом оставшегося сечения, чаще под действием статической или динамической перегрузки.

Сопротивление разрушению на стадиях зарождения и распространения трещины зависит не только от качества металла, но и от ряда таких конструктивных факторов, как острота и размер концентратора, геометрия и габариты изделия. Эти факторы совместно со схемой и условиями нагружения определяют напряженно-деформированное состояние в опасном сечении детали или элемента конструкции, а следовательно, и характер разрушения.

Влияние надреза на сопротивление разрушению можно проиллюстрировать с помощью схемы Иоффе–Давиденкова (рис. 2.28). В месте надреза пластическая деформация стеснена, что приводит к увеличению сопротивления пластической деформации и росту предела текучести. Рост предела текучести при сохранении неизменным сопротивлением отрыву приводит к повышению температуры вязкохрупкого перехода. На схеме имеется три характерные области: $T < T^{пл}$; $T^{пл} < T < T^h$; $T > T^h$. В первом случае независимо от наличия концентратора разрушение происходит хрупко, во втором – хрупко при наличии надреза и вязко при испытании гладкого

образца, в третьем случае – вязко. Таким образом, влияние концентраторов на сопротивление разрушению существенно зависит от соотношения фактической температуры испытания или эксплуатации и критических температур $T^{гп}$ и $T^н$. На схеме температура T_k ($T^{гп}$) – критическая температура хрупкости, которая является константой материала при данной скорости нагружения и соответствует переходу в хрупкое состояние независимо от воздействия конструктивных факторов.

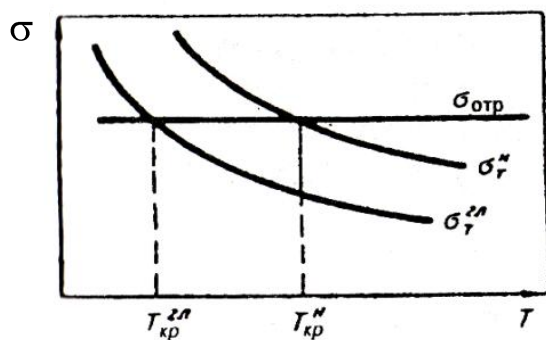


Рис. 2.28. Влияние надреза на склонность к хрупкому разрушению:
 $\sigma_T^{гп}$ и $\sigma_T^н$ – пределы текучести гладкого и надрезанного образцов;
 $\sigma_{отр}$ – сопротивление отрыву;
 $T_{кр}^{гп}$, $T_{кр}^н$ – критические надрезы гладкого и надрезанного образцов

Температуру T_k ($T^{гп}$) правильнее называть просто критической температурой, так как она характеризует вязкохрупкий переход для конкретного вида образца или изделия.

Влияние концентраторов на характеристики разрушения изучали также при испытаниях на ударный и статический изгиб.

На рис. 2.29 приведены температурные зависимости ударной вязкости образцов с различной остротой концентратора: надрезами радиусом 1 мм; 0,25 мм и трещиной (типы образцов 1, 11 и 15 по ГОСТ 9454–78).

Длина концентратора также оказывает влияние на сопротивление разрушению стальных образцов или элементов конструкций. Для более глубокого надреза характерны меньшие значения ударной вязкости при вязком разрушении и в интервале вязкохрупкого перехода. При хрупком разрушении значения ударной вязкости практически не зависят от глубины надреза.

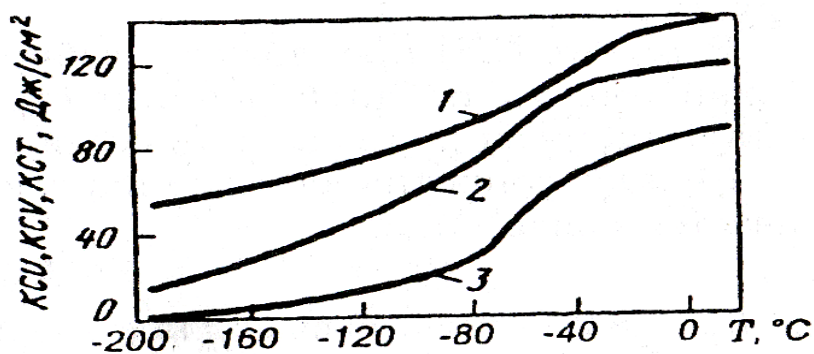


Рис. 2.29. Температурные зависимости ударной вязкости стали 38Х2Н2МА:

1, 2, 3 – образцы типа 1, 11 и 15 (ГОСТ 9454–78)

Геометрия изделий и, особенно, их размеры оказывают существенное влияние на сопротивление разрушению. Как правило, при увеличении размеров образцов энергоемкость разрушения несколько возрастает, а сериальные кривые характеристик разрушения смещаются в область более высоких температур. При увеличении размеров образцов склонность к хрупкому разрушению возрастает, что объясняется повышением степени стеснения пластических деформаций вблизи вершины концентратора.

Геометрия и схема нагружения образцов, деталей и элементов конструкций также влияют на склонность к хрупкому разрушению. Наиболее существенно влияние различного рода канавок в опасном сечении, способствующих стеснению пластических деформаций.

2.6.3. Циклическая трещиностойкость

В процессе эксплуатации трещины обычно зарождаются и развиваются под действием циклических нагрузок или при их совместном воздействии с другими факторами. По мере развития трещины скорость ее роста, как правило, увеличивается за счет повышения эффекта концентрации напряжений. Окончательное разрушение происходит при достижении критического размера трещины.

Трещины, в том числе и усталостные, образуются в местах высоких локальных напряжений вблизи концентраторов, которыми могут быть неметаллические включения, крупные зерна, раковины, а также царапины на поверхности и т. п. Однако часто усталостные трещины развиваются от микротрещин, полученных еще на стадиях выплавки, обработки давлением и термообработки, сварки и пр.

Различают ряд стадий зарождения усталостной трещины в металле: 1) инкубационный период накопления в локальных объемах критической плотности дислокаций; 2) накопление обратимой повреждаемости в отдельных зернах; 3) стабильный начальный рост трещины.

При усталостном разрушении достаточно пластичных металлов на поверхности излома формируется регулярная волнообразная структура в виде бороздок. Ограничение возможности протекания пластической деформации, например в высокопрочных сталях, приводит к образованию слабо выраженных бороздок или их отсутствию. Более существенное стеснение пластических деформаций при низкотемпературных испытаниях стальных образцов достаточной толщины способствует появлению участков скола в изломе.

Для достаточно точного предсказания процесса роста усталостной трещины в конструкции необходимо в ходе испытания моделировать условия эксплуатации. Из множества факторов, влияющих на рост усталостной трещины, можно выделить основные: толщину детали; геометрию изделия; механические свойства; остаточные деформации; температуру; окружающую среду; частоту нагружения и форму цикла.

Влияние толщины детали обусловлено со сменой типа напряженного состояния. В сравнительно тонких стальных листах при уменьшении толщины трещина растет медленнее. Это связано с формированием плосконапряженного состояния и образованием сдвиговой усталостной трещины. В толстолистовых деталях этот эффект менее выражен. При достаточном стеснении пластических деформаций может наблюдаться обратный эффект, что может быть связано с изменением формы трещин и значительным искривлением их фронта.

Механические свойства сталей оказывают весьма сильное влияние на процесс роста трещин. Анализ их влияния усложняется тем, что трудно выделить какой-либо определяющий параметр. Таким образом, влияние на циклическую трещиностойкость оказывают все процессы, предшествующие получению готового изделия: выплавка, литье, обработка давлением, термообработка. Это приводит к тому, что возможны существенные колебания циклической трещиностойкости даже в изделиях одной партии.

3. ХЛАДОСТОЙКИЕ СТАЛИ КЛИМАТИЧЕСКОГО ХОЛОДА

Стали являются основным конструкционным материалом для изготовления механизмов, машин и конструкций, работающих при низких температурах.

Выбор хладостойкой стали оптимального состава – это всегда поиск компромисса между высокой прочностью и необходимой вязкостью и пластичностью.

С понижением температуры прочностные характеристики стали растут, а вязкость и пластичность уменьшаются. Поэтому при выборе стали для работы в этих условиях определяющими показателями являются: прочность – при максимальной температуре эксплуатации (обычно комнатной); вязкость и пластичность – при минимальной температуре.

Механические свойства и работоспособность сталей, применяемых для хладостойких конструкций, а также в холодильном и криогенном машиностроении, зависят от многих факторов. Прежде всего к ним относятся тип кристаллической решетки, размер зерна и состояние его границ, содержание легирующих элементов и примесей, форма и размеры неметаллических включений. Повышенное содержание водорода увеличивает хрупкость стали. Сварка способствует росту зерна и дополнительному насыщению водородом, что еще больше повышает хладноломкость сварных соединений. Кроме того, нагрев при сварке может способствовать фазовым превращениям и выделениям примесей по границам зерен, что также повышает хрупкость стали.

Вязкость стали при низких температурах зависит от технологии выплавки. При использовании вакуумирования, обработки жидкими шлаками, электрошлакового переплава вязкость растет. Это связано с уменьшением количества неметаллических включений, понижением концентрации вредных примесей и газов. Рациональная организация раскисления и введение малых добавок ниобия, ванадия и титана способствуют измельчению зерна, повышению прочности и вязкости стали.

При выборе хладостойких сталей необходимо учитывать как специфические условия службы конструкции, обеспечение ее работоспособности и ресурса, так и требования экономичности мате-

риалов, связанные с уменьшением содержания никеля, молибдена и других дорогостоящих легирующих элементов, а также необходимость унификации материалов и сокращения числа применяемых марок стали. Определенную сложность представляет выбор необходимого уровня пластичности и вязкости.

Нормы по проектированию указывают рекомендуемый температурный диапазон применения каждого вида материала, используемого для хладостойких конструкций, сосудов давления, трубопроводов и другого холодильного и криогенного оборудования. Минимальная рабочая температура определяется температурой вязкохрупкого перехода, при которой вязкость резко падает. Однако справочная литература содержит мало систематизированных данных о пригодности того или иного материала для работы при низких температурах. Это объясняется сложностью количественной интерпретации влияния различных конструкторско-технологических факторов (размеров деталей, уровня остаточных напряжений, условий нагружения, вида напряженного состояния и др.) на надежность машин и конструкций, эксплуатируемых при низких температурах.

Пластичность и вязкость в конструкторские расчеты не входят и являются качественными показателями. Пластичность характеризует способность металла подвергаться остаточной деформации и перераспределять напряжения в зонах их концентрации, а вязкость – способность поглощать работу внешних сил при разрушении. В обычном машиностроении условно принято считать пластичность удовлетворительной, если $\delta \geq 15\%$. Вместе с тем, хотя при 20–77 К аустенитные хромоникелевые стали имеют $\delta \geq 40\%$, а аустенитные дисперсионно-твердеющие – всего лишь $\delta \geq 10\%$, стали обоих типов достаточно надежны при эксплуатации.

Широко принятым критерием работоспособности является ударная вязкость надрезанных образцов. В разных странах принят различный приемлемый уровень вязкости. За рубежом сталь обычно допускается к эксплуатации, если ее ударная вязкость, определенная на образцах 10 x 10 x 55 с надрезом радиусом 0,25 мм (образец Шарпи или типа 11 по ГОСТ 9454–78), составляет $KCV \geq 20$ Дж/см². В наших условиях чаще применяют образец с надрезом радиусом 1 мм, но устанавливают допустимое значение $KCU \geq 30$ Дж/см².

3.1. Хладостойкость

Легирующие элементы оказывают влияние на размеры зерен, состояние их границ, количество, форму и распределение фаз в стали.

Механические свойства и хладноломкость стали определяются прежде всего тремя механизмами упрочнения:

- 1) измельчением зерна;
- 2) упрочнением феррита атомами легирующих элементов и примесей, образующими твердые растворы внедрения и замещения;
- 3) упрочнением выделениями частиц второй фазы различной степени дисперсности.

Известно, что углерод образует с железом твердые растворы внедрения и является эффективным упрочнителем. Однако его растворимость в феррите невелика, что приводит к снижению упрочняющего эффекта. Высокая прочность мартенсита закалки сопровождается снижением пластичности и вязкости и необходимостью проведения отпуска. При отпуске образуются карбиды, мартенсит обедняется углеродом и снижается действие твердорастворного механизма упрочнения. Образующиеся довольно крупные частицы цементитного типа более тверды и хрупки, чем матрица. Поэтому на поверхности раздела создается объемно-напряженное состояние, которое может приводить к образованию микротрещин.

Углерод резко снижает вязкость и пластичность стали, способствуя повышению хладноломкости. Принято считать, что увеличение в стали содержания углерода на каждые 0,1 % повышает порог хладноломкости на 20 К.

Снижение содержания углерода предотвращает образование при сварке в зоне термического влияния хрупких закалочных мартенситных структур. В свариваемых хладостойких сталях содержание углерода должно быть ниже 0,2 %, а в структуре должно быть мало перлита (малоперлитные стали).

Исследования показывают, что феррит высокой чистоты, содержащий не более 10^{-6} % углерода и азота, менее 10^{-3} % кислорода, обладает высокой ударной вязкостью (стандартные образцы Шарпи изгибаются без разрушения при температуре -60 °С) и очень низкой прочностью – предел текучести составлял всего 33 МПа. Принято считать, что упрочнение твердых растворов создается за счет искажения решетки растворителя атомами растворяющегося элемента,

в результате чего увеличивается напряжение трения решетки, препятствующее движению дислокаций. Наличие в стали углерода, эффективного упрочнителя, образующего с ферритом твердые растворы внедрения, приводит к снижению подвижности дислокаций и, как следствие, к повышению прочности стали и увеличению ее склонности к хрупкому разрушению.

На рис. 3.1 показано изменение механических свойств и показателя T_{50} нелегированной литейной стали после нормализации при 930–950 °С в течение 2 ч в зависимости от содержания углерода.

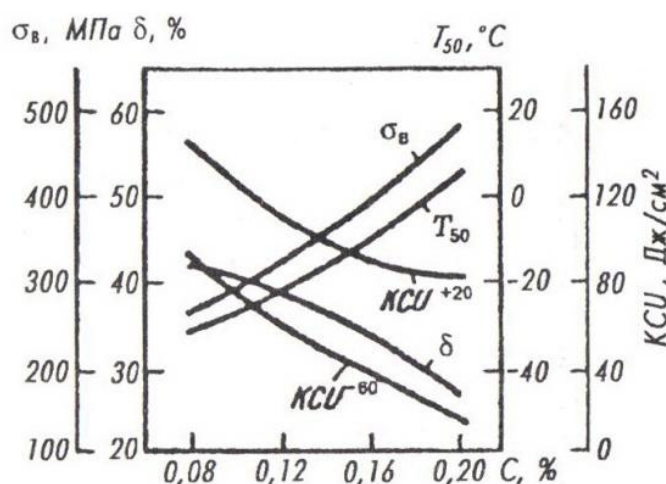


Рис. 3.1. Зависимость механических свойств и T_{50} от содержания углерода в сталях

Из приведенных данных следует, что низкоуглеродистые стали могут обеспечить достаточно высокие характеристики прочности, пластичности и ударной вязкости. Вместе с тем, как показывают многочисленные исследования и практические результаты, эти стали не гарантируют эксплуатационной надежности деталей при низких климатических температурах. Дело в том, что низкоуглеродистые литые стали обладают низкой трещиностойкостью.

Анализ промышленных плавов стали 20Л, предназначенных для изготовления одного из ответственных узлов трактора «Кировец» – несущей сварно-литой рамы, показал, что основной запас ударной вязкости стали с понижением температуры зависит от работы зарождения трещины, а работа ее развития, которая в основном и характеризует хладостойкость стали, очень низкая (рис. 3.2).

Это означает, что при низкой температуре образовавшаяся трещина может привести к ускоренному разрушению отливки. Данный факт подтверждается результатами исследования 186 случаев выхода из строя рам тракторов К-700 и К-701, показавшими, что основное количество хрупких разрушений литых деталей рамы произошло в зимнее время.

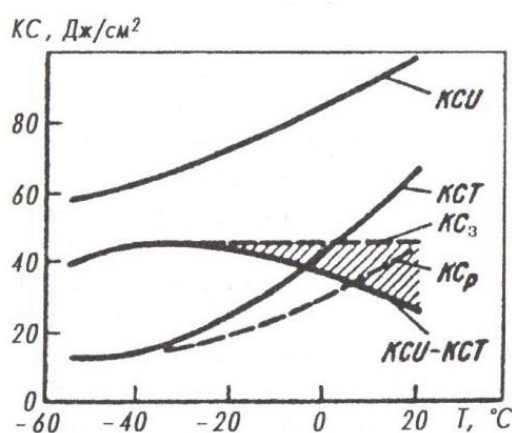


Рис. 3.2. Серийные кривые ударной вязкости $КС_U$ и $КС_T$ и графическое определение работ зарождения $КС_3$ и развития $КС_r$ трещины стали 20Л

Аналогичные результаты получены и в других работах. Так, М.П. Брауном при исследовании стали с содержанием 0,2 % С было установлено, что, хотя общая ударная вязкость при -40°C сохраняется на неплохом уровне, работа развития трещины низкая и составляет около 4 % от работы зарождения.

Отечественная и зарубежная практика показывает, что критическим значением работы развития трещины, определяющим работоспособность стали с ферритно-перлитной структурой и сопротивляемость ее хрупкому разрушению при температуре эксплуатации, следует считать 12 Дж/см^2 .

Величина работы развития трещины стали с ферритно-перлитной структурой в вязком состоянии определяется, с одной стороны, количеством, формой и дисперсностью хрупкой цементитной составляющей, а с другой – способностью более вязкого феррита сопротивляться развитию трещины. Повысить работоспособность феррита можно путем измельчения зерна, создания твердых растворов внедрения и замещения, а также выделения частиц второй фазы.

Легированные элементы оказывают влияние на свойства феррита, положение критических точек в стали, кинетику ($\gamma \rightarrow \alpha$)-превращения. При содержании $> 1\%$ Mn вязкость феррита начинает снижаться, но до $1,5\%$ Mn она не уменьшается ниже значений, наблюдаемых при его полном отсутствии. Влияние марганца на хладостойкость в значительной степени зависит от содержания в стали углерода. Это связано с тем, что марганец в стали может находиться как в твердом растворе в феррите, так и в виде карбида марганца Mn_3C или двойного карбида $Mn_3C \cdot Fe_3C$. В сталях с $1-2\%$ Mn распределение его между карбидами и твердым раствором находится примерно в соотношении $1 : 4$. В малоперлитных сталях ($0,05-0,10\%$ C) рекомендуется содержание марганца $< 1,8\%$. Влияние марганца связано с воздействием на обе структурные составляющие – феррит и перлит. В первом случае это вызывается искажением кристаллической решетки, во втором – способностью марганца повышать устойчивость переохлажденного аустенита, что увеличивает дисперсность карбидов и приводит к измельчению зерна.

Легирование некарбидообразующими элементами (никелем, кремнием) ведет к упрочнению феррита. Влияние их на склонность к хрупкому разрушению заключается в изменении свойств свободных дислокаций. Так, никель ослабляет взаимодействие дислокаций с атомами внедрения и снижает сопротивление кристаллической решетки движению свободных дислокаций, приводя к повышению пластичности и трещиностойкости стали. Введение 1% Ni снижает порог хладноломкости примерно на 20 K . Действие кремния противоположно влиянию никеля. Кремний вызывает значительное искажение кристаллической решетки $\alpha\text{-Fe}$, что, с одной стороны, сильно повышает твердость и, следовательно, прочность феррита, а с другой – увеличивает ее сопротивление движению дислокаций, препятствует релаксации высоких упругих микронапряжений, повышая тем самым склонность к хрупкому разрушению. Поэтому увеличение содержания кремния более $0,6\%$ приводит к снижению ударной вязкости ферритно-перлитных сталей. Кремний упрочняет феррит в большей степени, чем марганец. Марганец и кремний сравнительно слабо влияют на пластичность нормализованного феррита.

Хром по сравнению с кремнием и марганцем является слабым упрочнителем феррита. При небольшом содержании хрома ($\sim 1\%$) несколько повышается ударная вязкость нормализованного феррита.

Дальнейшее увеличение его количества в стали сопровождается снижением вязкости.

Легирование такими карбидообразующими элементами, как Ti, V, Nb, Mo, Cr, в сравнительно небольших количествах, необходимых только для связывания углерода в карбиды, уменьшает блокировку дислокаций в стали и ее склонность к хрупкому разрушению. Введение молибдена до 0,5 % существенно снижает порог хладноломкости. Молибден оказывает сдерживающее влияние на диффузионную подвижность фосфора и уменьшает отпускную хрупкость. Действие никеля на хладноломкость особенно эффективно в сочетании с молибденом. Дальнейшее увеличение концентрации указанных элементов в феррите усиливает взаимодействие атомов внедрения с дислокациями, повышая степень их блокировки, что приводит к повышению прочности, но одновременно тормозит релаксацию напряжений и снижает сопротивляемость стали хрупкому разрушению.

Другим механизмом релаксации локальных напряжений является перераспределение свободных дислокаций путем поперечного скольжения, возможность которого зависит от характера легирования. Например, легирование никелем и марганцем способствует развитию поперечного скольжения при низких температурах, а кремний затрудняет этот процесс. Следует отметить, что никель и молибден, как и марганец, повышают устойчивость переохлажденного аустенита, что, в свою очередь, повышает дисперсность продуктов его распада и увеличивает хладостойкость стали.

В целях выявления влияния легирующих элементов на механические свойства и T_{50} в лабораторных условиях с помощью фракционной разливки было осуществлено легирование стали 30Л марганцем, никелем, кремнием, хромом, молибденом и ванадием. Раскисляли сталь алюминием из расчета его содержания 0,06 %, а модифицировали комплексным кальций-барийсодержащим сплавом (ЩЗМ в сумме 16–18 %) в количестве 3 кг/т. Стали всех составов подвергали одинаковой термической обработке – нормализации при 930–950 °С (2 ч). Все стали имели ферритно-перлитную структуру. Анализ результатов показал, что присадки в низкоуглеродистую сталь указанных легирующих элементов повышают ее прочностные свойства и несколько снижают показатели пластичности металла. Монолегирование стали 1 % никеля, хрома, кремния, 0,3 %

молибдена и 0,1 % ванадия увеличило предел текучести стали 20Л в среднем на 20 %, а 1,3 и 1,8 % марганца – на 37 и 44 % соответственно. Ударная вязкость как при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, так и при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ у легированных сталей выше, чем у стали 20Л. Наибольший прирост ударной вязкости наблюдался при легировании стали марганцем (рис. 3.3).

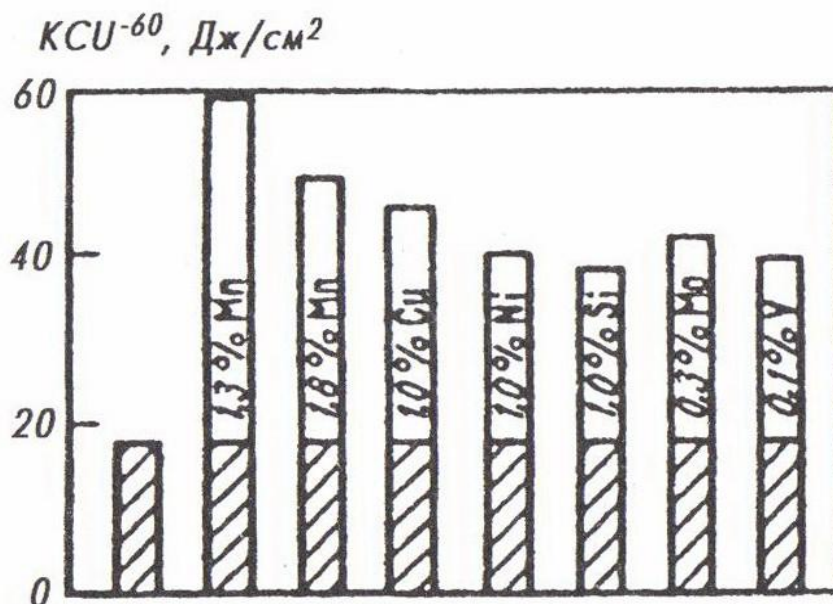


Рис. 3.3. Зависимость ударной вязкости стали 20Л от варианта легирования

Таким образом, при однокомпонентном легировании для одновременного повышения прочностных свойств и хладостойкости стали 20Л целесообразно использовать марганец. Это обстоятельство, а также невысокая стоимость обусловили его широкое использование в низколегированных сталях.

Резко отрицательное действие на хладноломкость оказывают фосфор, сера, а также растворенные газы: кислород, азот, водород. С увеличением содержания серы растет количество сульфидных включений, играющих роль концентраторов напряжений. Так, увеличение содержания серы в литой стали 25Л от 0,02 до 0,05 % более чем в два раза снижает ударную вязкость при 233 К. Повышение содержания серы на 0,01 % увеличивает порог хладноломкости примерно на 15 К. Кроме того, снижение содержания серы позволяет повысить ударную вязкость листов в направлении, перпендикулярном прокатке, что приводит к снижению анизотропии вязкости. При содержании серы менее 0,003 % в структуре с трудом (лишь металлографически) распознаются вытянутые сульфиды марганца.

Охрупчивающее влияние фосфора сказывается в обогащении им межзеренных границ благодаря сильной ликвации, а также благодаря образованию концентраторов напряжений – фосфидной эвтектики. При увеличении содержания углерода охрупчивающее влияние фосфора возрастает. Повышение содержания фосфора на 0,01 % для литой стали 35Л увеличивает критическую температуру хрупкости примерно на 20 К. Вредное влияние фосфора может быть существенно подавлено за счет легирования молибденом.

Кроме адсорбции вредных примесей серы и фосфора на границах зерен и, как следствие, зернограничного охрупчивания, возможна их сегрегация на межфазных границах карбид–матрица. В результате развивается мелкое ямочное разрушение с низкой локальной пластичностью и энергоемкостью. Сегрегация серы и фосфора на внутризеренных поверхностях раздела ослабляет когезионную прочность субграниц, что также способствует хрупкому разрушению. Это подтверждается появлением в изломе участков квазискола, обогащенных серой и фосфором, толщиной в несколько атомных слоев.

Азот, подобно углероду, является основной причиной старения низкоуглеродистой стали ферритного и ферритно-перлитного классов. По данным С.Л. Кейза и К.Р. Горна, технологии выплавки и термической обработки стали, изменяющие ее химический состав и физическое состояние, влияют на характер старения металла. Присутствие азота и неравномерность его распределения в стали нежелательны. Азот оказывает упрочняющее и охрупчивающее влияние в малоуглеродистых сталях. Однако упрочнение феррита азотом не достигает больших значений вследствие ограниченной растворимости этого элемента в феррите. Известны исследования, посвященные созданию стали со сверхравновесным содержанием азота, но для этого требуются специальные оборудование и технология.

Для получения требуемых свойств сталей целесообразнее использовать комплексное легирование. При этом следует учитывать и экономическую сторону вопроса. Так, вследствие дефицитности и высокой стоимости никеля и молибдена использование данных элементов для легирования сталей с ферритно-перлитной структурой целесообразно в случае изготовления особо ответственных толстостенных деталей. Объем производства этих сталей в общем объеме производства хладостойких сталей невелик.

При выборе легирующих элементов следует также учитывать взаимную растворимость, стремиться использовать комбинации, когда элементы взаимно усиливают свое положительное воздействие. Эффект от совместного их влияния должен превышать сумму эффектов от введения каждого элемента в отдельности. Наиболее применимы для этой цели легирующие элементы, способные образовывать твердые взаимные растворы. В этом случае усиливается устойчивость твердого раствора и повышается его прочность. Основные легирующие элементы (хром, никель, кремний, марганец, молибден, ванадий, медь) обладают достаточно хорошей взаимной растворимостью.

В табл. 3.1 и 3.2 приведены основные деформируемые и литые конструкционные низколегированные стали и основные области их применения, а в табл. 3.3, 3.4 – режимы термической обработки и механические свойства этих материалов.

Таблица 3.1

**Конструкционные деформируемые низколегированные стали
для сварных конструкций северного исполнения
и основные области их применения**

Марка стали	ГОСТ по химическому составу	Заменитель	Назначение и область применения
<i>Конструкционная углеродистая качественная сталь</i>			
Сталь 08	1050-88	10	Шайбы, патрубки, прокладки и другие неотчетственные детали – требования высокой пластичности, $T - 40 \dots 450 \text{ }^\circ\text{C}$
Сталь 10	1050-88	08, 15, 08кп	Детали – требования высокой пластичности, $T - 40 \dots 450 \text{ }^\circ\text{C}$; после ХТО – детали с высокой поверхностной твердостью при невысокой прочности сердцевины
Сталь 15	1050-88	10, 20	Болты, винты, крюки и другие детали – требования высокой пластичности, $T - 40 \dots 450 \text{ }^\circ\text{C}$; после ХТО – рычаги, кулачки, гайки и др. – требования высокой прочности сердцевины

Продолжение табл. 3.1

Марка стали	ГОСТ по химическому составу	Заменитель	Назначение и область применения
Сталь 20	1050–88	15, 25	После нормализации или без термической обработки – крюки кранов, муфты, вкладыши подшипников, $T -40 \dots 450 \text{ }^\circ\text{C}$
<i>Конструкционная низколегированная сталь для сварных конструкций</i>			
09Г2	19281–89	10Г2С1, 09Г2С, 09Г2Д	Стойки ферм, верхние обвязки вагонов, хребтовые балки, двутавры и другие детали вагоностроения, детали экскаваторов, элементы сварных конструкций и других деталей, $T -40 \dots 450 \text{ }^\circ\text{C}$
16ГС	19281–89	17ГС	Фланцы корпуса и другие детали: $T -40 \dots 450 \text{ }^\circ\text{C}$ под давлением; элементы сварных металлоконструкций: T от $-70 \text{ }^\circ\text{C}$
17ГС	19281–89	16ГС	Корпуса аппаратов, днища, фланцы и другие сварные детали, работающие под давлением, $T -40 \dots 450 \text{ }^\circ\text{C}$
17Г1С	19281–89	17ГС	Сварные детали, работающие под давлением, $T -40 \dots 450 \text{ }^\circ\text{C}$
09Г2С	19281–89	09Г2, 09Г2Д, 10Г2С1	Различные детали и элементы сварных металлоконструкций, $T -40 \dots 450 \text{ }^\circ\text{C}$ под давлением
16Г2АФ	19281–89	15Г2АФ, 14Г2АФ	Металлоконструкции, сварные фермы для изделий машиностроения
<i>Конструкционная низколегированная сталь для сварных конструкций</i>			
14ХГС	19281–89	15ХСНД, 14СНД, 16ГС, 14ГН, 16ГН	Сварные конструкции, листовые клапанные конструктивные детали
10ХСНД	19281–89	16Г2АФ	Элементы сварных металлоконструкций и различные детали: повышенная прочность, коррозионная стойкость с ограничением массы, $T -40 \dots 450 \text{ }^\circ\text{C}$

Марка стали	ГОСТ по химическому составу	Заменитель	Назначение и область применения
15ХСНД	19281–89	16Г2АФ, 15ГФ, 14ХГС, 16ГС	Элементы сварных металлоконструкций и различные детали: повышенная прочность, коррозионная стойкость с ограничением массы, $T - 40 \dots 450 \text{ } ^\circ\text{C}$
35ГС	5781–82	Ст5сп, Ст6, Ст5пс	Для изготовления арматуры периодического профиля класса А-III диаметром от 6 до 40 мм
25Г2С	5781–82	–	Для изготовления арматуры периодического профиля класса А-III диаметром от 6 до 40 мм

Таблица 3.2

**Назначение марок стали для хладостойких отливок
(ГОСТ 21357–87)**

Марка стали	Назначение
08Г2ДНФЛ	Крупногабаритные корпусные отливки; верхние части рам картеров, литые детали экскаваторов большой грузоподъемности и другие сваривающиеся детали повышенной прочности
12ХГФЛ	Ответственные литые детали тракторов, сварно-литые несущие конструкции
20ГЛ, 20ФТЛ	Ответственные литые детали автосцепного устройства и тележки грузовых вагонов
14ХГ2ГМРЛ, 20ХГСФЛ, 25Х2НМЛ	Ответственные сварно-литые конструкции больших сечений карьерных и шагающих экскаваторов
35ХМФЛ, 35 ХМЛ	Ответственные литые детали горно-металлургического оборудования

Марка стали	Назначение
27ХН2МФЛ	Цельнолитые зубья и элементы их крепления (скобы, клинья) одноковшовых экскаваторов
27ХГСНМДЛ	Наконечники рыхлителей мерзлых грунтов, опорные катки тяжелых бульдозеров, ведущие шестерни, звездочки гусеничных машин и др.
30ГЛ, 30ХЛ	Корпуса поглощающих аппаратов грузовых вагонов
30ХГ2СТЛ	Башмаки гусеничных машин, угловые ножи бульдозеров, кремальерные шестерни экскаваторов, опорные ролики дражных цепей, рабочие органы шахтных машин, рычаги, зубчатые колеса
110Г13Л, 110Г13ХБРЛ	Зубья ковшей экскаваторов, гусеничные звенья, рабочие органы дробильного оборудования

Примечание. Перечисленные литейные стали можно использовать до температур $-40...-60$ °С.

Таблица 3.3

Режимы термической обработки хладостойких литейных конструкционных сталей

Марка стали	Рекомендуемый состав термической обработки	№ режима
08Г2ДНФЛ	Нормализация при 920–950 °С, отпуск при 590–630 °С	1
12ХГФЛ	Нормализация при 930–950 °С	1
14Х2ГМРЛ	Закалка с 920–930 °С в воде, отпуск при 630–650 °С	1
20ГЛ	Нормализация при 920–950 °С	1
	Закалка с 920–940 °С, отпуск при 600–620 °С	2
20ФТЛ	Нормализация при 940–960 °С	1
	Закалка с 930–950 °С в воде, отпуск при 600–650 °С	2

Окончание табл. 3.3

Марка стали	Рекомендуемый состав термической обработки	№ режима
20ХГСФЛ	Нормализация при 900–920 °С, отпуск при 630–650 °С Закалка с 900–920 °С в воде, отпуск при 650–670 °С	1
		2
25Х2ННМЛ	Закалка с 860–880 °С в воде, отпуск при 580–600 °С	1
27ХН2МФЛ	Закалка с 880–920 °С в воде, отпуск при 570–590 °С	1
27ХГСНМДТЛ	Нормализация при 910–930 °С, отпуск при 590–610 °С Закалка с 910–930 °С в воде, отпуск при 640–660 °С Закалка с 910–930 °С в воде, отпуск при 200–220 °С	1
		2
		3
30ГЛ	Закалка с 920–950 °С в воде, отпуск при 600–650 °С	1
30ХГ2СТЛ	Нормализация при 890–910 °С, отпуск при 640–660 °С Закалка с 870–890 °С в воде, отпуск при 640–660 °С Закалка с 870–890 °С в воде, отпуск при 200–220 °С	1
		2
		3
30ХЛ	Закалка с 920–950 °С, отпуск при 600–650 °С	1
35ХМФЛ	Нормализация при 900–920 °С, отпуск при 640–670 °С Закалка с 890–910 °С, отпуск при 650–670 °С	1
		2
35ХМЛ	Закалка с 890–910 °С, отпуск при 620–640 °С	1
110Г13Л	Закалка с 1050–1100 °С в воде	1
110Г13ХБРЛ	Закалка с 1050–1100 °С в воде	1

Таблица 3.4

**Механические свойства хладостойких литейных
конструкционных сталей**

Марка стали	№ режим	σ_T , МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	KCV^{20} , Дж/см ²	KCV^{60} , Дж/см ²	НВ
08Г2ДНФЛ	1	400	500	20	45	2,5	4,0	–
12ХГФЛ	1	340	470	20	35	2,0	3,0	–
14Х2ГМРЛ	1	600	700	14	25	3,0	5,0	–
20ГЛ	1	300	500	20	35	2,0	3,0	–
	2	400	550	15	30	2,0	3,0	–
20ФТЛ	1	320	520	20	35	2,0	3,0	–
	2	450	570	15	30	2,0	3,0	–
20ХГСФЛ	1	320	500	18	30	2,0	3,0	–
	2	450	600	14	25	2,0	3,0	–
25Х2ННМЛ	1	700	800	12	25	2,5	3,0	–
27ХН2МФЛ	1	800	1000	10	22	2,0	3,0	265
27ХГСНМДТЛ	1	650	800	12	20	3,0	5,0	–
	2	700	850	12	25	3,5	5,0	–
	3	1150	1400	8	12	2,5	4,0	390
30ГЛ	1	490	660	10	20	2,0	3,0	–
30ХГ2СТЛ	1	600	700	12	40	2,0	3,5	–
	2	650	750	15	40	2,5	3,5	–
	3	1300	1600	4	15	2,0	3,0	400
30ХЛ	1	550	660	10	20	2,0	3,0	–
35ХМФЛ	1	420	630	12	20	1,8	2,5	–
	2	550	700	12	25	2,0	3,0	–
	3							
35ХМЛ	1	600	700	10	18	2,0	3,0	–
110Г13Л	1	400	800	25	35	7,0	–	190
	2							
110Г13ХБРЛ	1	480	750	20	30	5,0	–	190

3.2. Механизмы упрочнения ферритно-перлитных сталей

Главными механизмами упрочнения конструкционных сталей являются: твердорастворный $\Delta\sigma_{т.р}$, дислокационный $\Delta\sigma_{д}$, дисперсионный $\Delta\sigma_{д.у}$ и зернограничный $\Delta\sigma_{з}$.

В общем виде упрочнение будет определяться исходной прочностью монокристалла железа ($\sigma_0 = 2 \cdot 10^{-4}G$, где G – модуль сдвига, равный для железа 84000 Н/мм^2). Экспериментально полученные для железа значения составляют $\sigma_0 = 30 \dots 40 \text{ МПа}$. Влияние приведенных механизмов упрочнения на предел текучести стали линейно-аддитивно и может быть просуммировано:

$$\sigma_{т} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{т.р} + \Delta\sigma_{п} + \Delta\sigma_{д} + \Delta\sigma_{д.у} + \Delta\sigma_{з}. \quad (3.1)$$

Результаты расчетов вклада, вносимого каждым из механизмов упрочнения в суммарную прочность ферритно-перлитных сталей:

$$\Delta\sigma_{т.р} = \sum k_i C_i, \quad (3.2)$$

если известны коэффициенты упрочнения феррита отдельными легирующими элементами k_i и их концентрация в феррите C_i .

В низколегированных ферритно-перлитных сталях Mn, Si, Ni и P целиком растворены в феррите; V, Nb, Ti и Al полностью входят в состав карбонитридной фазы, а Cr и Mo распределены между ферритом и карбидами. Учитывая невысокую концентрацию Cr и Mo в низколегированных сталях и малые значения их коэффициентов упрочнения, влиянием этих элементов на прочность феррита можно пренебречь.

Таким образом, основными легирующими элементами, определяющими твердорастворное упрочнение ферритно-перлитных сталей, являются Mn, Si, Ni и P.

Упрочнение за счет перлита $\Delta\sigma_{п}$ определяется содержанием перлитной составляющей в структуре стали и ее дисперсностью, т. е. зависит от состава стали, устойчивости переохлажденного аустенита и скорости охлаждения из аустенитного состояния. Основным элементом, определяющим количество перлита, является углерод.

Для низколегированных сталей справедлива формула

$$\Delta\sigma_{\text{п}} = 2,4 \text{ П}, \quad (3.3)$$

где П – доля перлитной составляющей в объеме стали, %; 2,4 – эмпирический коэффициент, его размерность – МПа /% П.

Деформационное упрочнение $\Delta\sigma_{\text{д}}$, или упрочнение в результате повышения плотности дислокаций, как известно, определяется зависимостью

$$\Delta\sigma_{\text{д}} = amGbr^{1/2}, \quad (3.4)$$

a – коэффициент, зависящий от характера взаимодействия дислокаций при деформационном упрочнении; m – ориентационный множитель. Для α -железа $m = 2,75$, а произведение $am = 0,5$; G – модуль сдвига железа ($G = 84000$ МПа); b – вектор Бюргерса α -железа ($b = 0,25$ нм); ρ – плотность дислокаций.

Значения $\Delta\sigma_{\text{д}}$ становятся существенными при $\rho > 10^{10}$ см⁻² ($\Delta\sigma_{\text{д}} > 100$ МПа), т. е. когда сталь заметно наклепана в результате закалки или холодной деформации или когда не полностью прошли процессы рекристаллизации после горячей пластической деформации.

В ферритно-перлитных горячекатаных (нормализованных) сталях значения $\rho = 10^8 \dots 10^9$ см⁻², при этом $\Delta\sigma_{\text{д}} = 10 \dots 30$ МПа, т. е. невелико и им можно пренебречь.

Дисперсионное упрочнение $\Delta\sigma_{\text{д.у}}$, или упрочнение дисперсными частицами карбидов и нитридов в стали, описывается механизмом Орована. Согласно этой модели, дислокации при движении будут удерживаться на частицах до тех пор, пока прилагаемое напряжение не будет достаточным для того, чтобы линия дислокаций изогнулась и прошла между частицами, оставив около них дислокационную петлю.

Учитывая постоянство основных величин, входящих в уравнение Орована, дисперсионное упрочнение определяется расстоянием между отдельными частицами λ (нм):

$$\Delta\sigma_{\text{д.у}} = (9,8 \cdot 10^3 / \lambda) \ln 2 \lambda, \text{ МПа}. \quad (3.5)$$

Дисперсионное упрочнение низколегированных строительных сталей наблюдается при их легировании Nb, V, Ti, Al, N, образующими в сталях дисперсионные карбиды, нитриды и карбонитриды данных элементов: NbC, NbN, Nb(C, N); VC, VN, V(C, N); TiC, TiN, Ti(C, N), AlN, а также их комплексные соединения типа (V, Nb) C; (V, Nb) N, (V, Nb) (C, N) и т. п.

Зернограничное упрочнение определяется размером действительного зерна феррита d :

$$\Delta\sigma_3 = K_y d^{-1/2}. \quad (3.6)$$

Для ферритно-перлитных низкоуглеродистых сталей значение K_y находится в пределах 0,57–0,73 МПа · м^{1/2} (1,8–2,3 кг/мм^{3/2}).

Размер зерна феррита зависит от размера аустенитного зерна и наличия дисперсных карбонитридных фаз. В сталях с карбидо- и нитридообразующими элементами уже имеются соответствующие карбиды и нитриды, поэтому при нагреве и переходе через критическую точку A_{c3} образуются более мелкие зерна аустенита. Карбиды и нитриды тормозят рост зерна аустенита при дальнейшем его нагреве вплоть до температуры растворения этих фаз в аустените. Нерастворенные карбиды и нитриды, а также эти же фазы, выделившиеся из аустенита перед началом ($\gamma \rightarrow \alpha$)-превращения, являются зародышевыми центрами образования новых зерен феррита. Все это приводит к тому, что в сталях с дисперсными упрочняющими фазами достигается заметное измельчение зерна феррита, а следовательно, дисперсионное упрочнение косвенно обуславливает дополнительное зернограничное упрочнение.

Таким образом, легирование, приводящее к дисперсионному упрочнению, будет увеличивать и зернограничное упрочнение, т. е. получение мелкозернистой и дисперсно-упрочненной стали достигается одним и тем же путем – получением в структуре дисперсных карбонитридных фаз ванадия, ниобия и титана.

Оценка предела текучести низколегированных ферритно-перлитных сталей показала, что ориентировочно доля отдельных компонентов упрочнения в общем пределе текучести сталей может быть представлена данными табл. 3.5.

Основными факторами упрочнения ферритно-перлитных сталей являются твердорастворное, дисперсионное и зерногранич-

ное упрочнение. Как правило, доля других компонентов упрочнения не превышает в сумме 20 %, т. е. они не вносят существенного вклада в предел текучести низколегированной стали. На практике наиболее целесообразно использовать дисперсионное упрочнение, так как карбонитридные фазы вызывают упрочнение в результате не только собственного вклада, но и косвенного воздействия на зернограничное упрочнение вследствие измельчения зерна.

Таблица 3.5

Характеристика предела текучести низколегированных ферритно-перлитных сталей

Компоненты упрочнения	Расчетная формула упрочнения	Ориентировочная доля компонента упрочнения в пределе текучести, %	Легирующие элементы, увеличивающие данный компонент упрочнения
Напряжение трения	$\sigma_0 = 2 \cdot 10^{-4} G$	5–10	–
Легирование α -твердого раствора $\Delta\sigma_{т.р}$	$\Delta\sigma_{т.р} = \sum k_i C_i$	25–40	Mn, Si, Ni, P
Перлит $\Delta\sigma_{п}$	$\Delta\sigma_{п} = 2,4 \Pi$	5–15	C, Mn, Ni, Cr, Mo
Деформационное упрочнение $\Delta\sigma_{д}$	$\Delta\sigma_{д} = amGbp^{1/2}$	3–5	–
Дисперсионное упрочнение $\Delta\sigma_{д.у}$	$\Delta\sigma_{д.у} = 0,85m (Gb/2\pi\lambda) \times \Phi \ln (\lambda/2b)$	20–25	V, Nb, Ti (Al, N – в нитридах)
Зернограничное упрочнение $\Delta\sigma_3$ (или субструктурное упрочнение)	$\Delta\sigma_3 = K_3 d^{-1/2}$ ($\Delta\sigma_c = K_c \Gamma^{-1}$)	30–40	V, Nb, Ti, (Al, N – в нитридах)

Повышение предела текучести сталей обычно приводит к снижению вязкости, увеличению склонности к хрупким разрушениям. Однако охрупчивание стали будет различным в зависимости от того, каким из механизмов упрочнения достигнуто повышение предела текучести.

На основе экспериментов и статистической обработки результатов, полученных при испытании большого количества низколегированных ферритно-перлитных сталей, показано, что температуру перехода в хрупкое состояние можно оценить по формуле

$$T_{50} = T_0 + 0,4...0,6 \Delta\sigma_{т.р}^{\phi} + 0,4\Delta\sigma_{д}^{\phi} + \\ + 0,9\Delta\sigma_{п} + 0,3\Delta\sigma_{д.у}^{\phi} - 0,7\Delta\sigma_{а}^{\phi}, \quad (3.7)$$

из которой следует, что в ферритно-перлитных сталях наиболее сильное охрупчивание достигается при увеличении доли перлита в структуре (прежде всего при повышении содержания углерода в стали), хотя прочность, как это отмечалось ранее, увеличивается при этом незначительно. Следует отметить, что помимо количественного соотношения между перлитом и ферритом на хладостойкость стали большое влияние оказывает и морфология перлита. Значение имеют межпластинчатое расстояние, точнее, эффективная длина линии скольжения в феррите, размер перлитных колоний, расстояние между ними. Ударная вязкость, определенная на образцах с трещиной, имеет максимальное значение при 15–20 % перлита. В этом случае трещина при своем продвижении огибает перлитные колонии, что повышает энергоемкость разрушения. Укрупнение перлитных колоний при содержании перлита в структуре > 20 % облегчает образование трещин. При этом траектория магистральной трещины проходит через перлитные колонии.

Повышение сопротивления хрупкому разрушению может быть достигнуто сфероидизацией цементных пластин и созданием в структуре стали зернистого перлита. В сталях с ферритно-перлитной структурой это может быть получено при термоциклировании при температурах вблизи критической точки A_1 . Такая структура благоприятна также для повышения усталостных свойств, хотя при этом снижается прочность.

При твердорастворном упрочнении коэффициент охрупчивания также велик и зависит от типа легирующего элемента, его растворимости в феррите. Хотя твердорастворное упрочнение вносит существенный вклад в увеличение σ_T , оно не всегда является оправданным в низколегированных сталях, так как экономические затраты (стоимость легирования) при этом способе упрочнения весьма высокие.

Дисперсионное упрочнение вызывает наименьшее охрупчивание по сравнению с другими «охрупчивающими» механизмами упрочнения, а учитывая, что дисперсные частицы обеспечивают получение мелкозернистой структуры, дисперсионное упрочнение ферритно-перлитных сталей следует считать наиболее предпочтительным из всех механизмов.

Единственным механизмом, который одновременно с приростом σ_T вызывает уменьшение T_{50} , является зернограничное упрочнение. Более того, значительным измельчением зерна можно «перекрыть» эффект охрупчивания за счет других указанных механизмов и достичь высокой степени упрочнения стали, сопровождающегося уменьшением склонности к хрупким разрушениям. Одновременное повышение прочностных характеристик и хладостойкости стали способствуют значительному повышению ее сопротивляемости хрупкому разрушению.

Для сталей со структурой мартенсита и продуктов его отпуска методы расчета вклада каждого механизма упрочнения значительно сложнее, чем для ферритно-перлитных сталей; их доля вклада в разных сталях может колебаться в широких пределах. В сталях, закаленных на мартенсит, роль дислокационного упрочнения $\sigma_{д.у}$ значительно возрастает и становится одной из главных наряду с упрочнением твердого раствора атомами внедрения $\sigma_{т.р.}$. Поэтому, чтобы одновременно получить высокую прочность и вязкость стали, требуется сложное комплексное легирование. В легирующий комплекс должны входить элементы, которые обеспечивают минимальное повышение температуры охрупчивания на единицу возрастания временного сопротивления.

Малорастворимые примеси стремятся перейти на границы, являющиеся областями с меньшей плотностью, обогащают данные границы зерен и охрупчивают металл.

3.3. Микролегирование стали карбонитридообразующими элементами

В настоящее время принято несколько вариантов классификации эффектов при введении малых добавок. Одной из наиболее широко распространенных является следующая:

1. *При модифицировании* легирующие элементы воздействуют на морфологию первичных кристаллов и степень дисперсности кристаллических фаз.

2. *При раскислении* легирующие элементы взаимодействуют с кислородом, связывая и удаляя его из раствора.

3. *При микролегировании* роль легирующих элементов проявляется главным образом в твердом состоянии в результате образования растворов внедрения или замещения; воздействия на степень дисперсности вторичных зерен, размер, форму и распределение неметаллических включений, строение границ зерен, тонкую структуру; нейтрализации влияния вредных примесей.

Для обеспечения модифицирующего и микролегирующего эффекта перед введением в сталь микродобавки необходимо предварительное раскисление металла.

Температура перехода из вязкого состояния в хрупкое $T_{кр}$ связана с размером зерна и уравнением Петча–Холла:

$$T_{кр} = A - B \ln d^{1/2}, \quad (3.8)$$

где A и B – коэффициенты, слабо зависящие от температуры.

Линейная зависимость $T_{кр}$ от $\ln d^{1/2}$ экспериментально подтверждена многими авторами. Анализ полученных результатов показал, что уменьшение размера зерна на один балл снижает хладноломкость ферритно-перлитных сталей в среднем на 10–20 °С. Измельчение зерна оказывает положительное влияние на хладостойкость не только за счет снижения уровня концентрации локальных напряжений, но и благодаря уменьшению отрицательного влияния вредных примесей, изменению микромеханизма распространения хрупкой трещины и благоприятному влиянию на форму и характер распределения карбидной фазы.

Для измельчения зерна возможно использование различных методов. Однако большинство из них оказывают одновременно отрицательное влияние на вязкость сталей и трудно реализуются на практике. Так, быстрый нагрев практически неосуществим из-за сложной конфигурации стальных отливок, а использование ускоренного охлаждения не может привести к получению мелкозернистой структуры в их толстостенных частях. Легирование стали элементами, повышающими устойчивость аустенита (Mn, Ni, Cr и т. п.), за счет снижения температуры превращения приводит к некоторому повышению дисперсности образующихся фаз, но при этом возможно охрупчивание в результате появления бейнита в структуре нормализованной стали.

Наиболее перспективным способом измельчения зерна в литейных сталях является микролегирование карбидо- и нитридообразующими элементами. Стали с карбонитридным упрочнением отличаются тем, что их механические свойства мало зависят от сечения проката. С этой целью используют ванадий, ниобий, титан, цирконий, алюминий, бор. Карбонитриды циркония и отчасти титана, а также нитриды алюминия и бора практически не диссоциируют при нагреве стали и трудно растворимы в аустените. Поэтому для карбонитридного упрочнения используют прежде всего ванадий, ниобий и, в меньшей степени, титан.

Карбонитридное упрочнение сталей представляет собой способ воздействия на структуру и свойства сталей посредством образования упрочняющих дисперсных карбонитридных фаз при легировании сталей ванадием и ниобием (иногда дополнительно алюминием и титаном) в сочетании с повышенным содержанием азота (до 0,030 %).

Главными факторами карбонитридного упрочнения являются: собственно дисперсионное упрочнение, измельчение аустенитного и действительного зерен стали, а при определенной технологии – образование субзеренной структуры. Вследствие этого стали с карбонитридным упрочнением обладают наивысшей прочностью и наименьшей температурой перехода из вязкого в хрупкое состояние.

Эффективность действия карбонитридообразующих элементов зависит от их растворимости в аустените. Определяя предельную растворимость, можно установить, какое количество может

раствориться, а затем выделиться в виде дисперсной фазы. Расчеты показывают, что оптимальная концентрация ванадия в низкоуглеродистой стали должна составлять до 0,12 %; ниобия – до 0,06 %; титана – до 0,03 %.

Среди характеристик конструкционной стали, влияющих на ее служебные и технологические свойства, большое значение имеют размер аустенитного зерна и склонность его к росту. Это связано с тем, что размер исходного аустенитного зерна во многом определяет характер распада аустенита и дисперсность продуктов превращения. Рост аустенитного зерна – термически активируемый процесс, зависящий от таких факторов, как температура нагрева, длительность выдержки, а также от содержания примесей в стали и, особенно, от размера и объемной доли частиц второй фазы.

Процесс слияния группы мелких зерен в более крупные зерна происходит вследствие распада дислокационных границ зерен, образовавшихся при фазовом ($\alpha \rightarrow \gamma$)-превращении. Наиболее интенсивно этот процесс протекает при температурах, на 50–100 °С превышающих температуру A_{c3} . Процесс слияния зерен вызывается распадом неравновесных дислокационных границ вследствие термически активируемого процесса перемещения дислокаций, которые при повышении температуры освобождаются от закрепляющих их облаков примесных атомов или частиц второй фазы. При движении дислокации частично аннигилируют, частично образуют субграницы. Процесс перемещения дислокаций стимулируется протеканием выравнивающей диффузии углерода, азота и других примесей, которая вызывается неоднородной концентрацией этих элементов после превращения. Наличие нерастворившихся частиц второй фазы подавляет этот механизм, препятствуя движению дислокаций. Поэтому при легировании стали карбонитридообразующими элементами механизм укрупнения зерен проявляется менее заметно, растянут во времени и по температуре.

В табл. 3.6 приведены данные о составе и свойствах ряда высокопрочных сталей с карбонитридным упрочнением. Наиболее широко применяется сталь 16Г2АФ. Ее нормализация способствует получению особо мелкозернистой структуры, обеспечивающей ей наивысшую прочность по сравнению с другими сталями и наименьшую температуру перехода в хрупкое состояние. Если в низколегированной стали 14Г2 зерно имеет размер 60–80 мкм (№ 5–6),

то в стали 16Г2АФ размер будет не более 10–20 мкм (№ 9–10).

Сталь 16Г2АФ широко применяется при сооружении мощных металлургических агрегатов (доменных печей, конвертеров и т. п.), железнодорожных и автомобильных мостов, труб магистральных газопроводов, телемачт, резервуаров нефтехранилищ и других ответственных сооружений. Достигаемая при этом экономия металла по сравнению с его расходом на конструкции из обычной низколегированной стали типа 10Г2С и 14Г2 составляет 15–30 %, а по сравнению с конструкциями из углеродистой стали Ст3 – около 30–50 %.

Таблица 3.6

**Состав и механические свойства высокопрочных сталей
с карбонитридным упрочнением**

Марка стали	Содержание легирующих элементов, %				
	C	Si	Mn	N	V
14Г2АФ	0,12–0,18	0,3–0,6	1,2–1,6	0,015–0,025	0,07–0,12
16Г2АФ	0,14–0,20	0,3–0,6	1,3–1,7	0,015–0,025	0,08–0,14
16Г2АФ _{пс}	0,18–0,22	0,4–0,7	1,3–1,7	0,015–0,030	0,08–0,15
Марка стали	Механические свойства				
	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %	KCU^{40} , Дж/см ²	KCU^{70} , Дж/см ²
14Г2АФ	550	400	20	40	30
16Г2АФ	600	450	20	40	30
18Г2АФ _{пс}	600	450	19	40	30

По степени торможения роста зерна при нагреве низкоуглеродистой стали карбонитридообразующие элементы располагаются в порядке возрастания в такой последовательности: ванадий–ниобий–титан. При увеличении температуры нагрева это различие усиливается. Ванадий тормозит рост зерна аустенита лишь до температуры не выше 1050 °С. При нагреве до более высоких значений температуры легирование ванадием обеспечивает незначительное измельчение зерна аустенита, так как ванадий полностью переходит в твердый раствор.

Ниобий существенно тормозит рост зерна при всех исследованных температурах. С повышением содержания ниобия его тормозящее влияние на рост зерна аустенита увеличивается. Наиболее

эффективно препятствует росту зерна титан. При нагреве до 1150 °С добавка 0,015 % Ti обеспечивает более сильное измельчение зерна, чем добавка такого же количества ниобия.

Таким образом, карбонитриды являются эффективными «барьерами», тормозящими рост зерен аустенита при нагреве, вплоть до температуры растворения этих фаз в аустените. Вследствие этого стали и с карбонитридами имеют аустенитное зерно, значительно меньшее, чем обычные низколегированные стали.

Легирование стали сильными карбонитридообразующими элементами влияет не только на размер аустенитного зерна, но и на его разноструктурность, способствуя образованию более равномерной структуры. Более мелкое аустенитное зерно приводит к получению меньшего размера действительных зерен. При охлаждении в процессе превращения по образующимся границам феррит–аустенит выделяются дисперсные карбиды типа MeC или карбонитриды типа Me(C, N), которые дополнительно повышают прочность стали.

Различие механических свойств при введении карбонитридообразующих элементов объясняется различной кинетикой растворения и последующего выделения карбонитридов, образующихся в стали при охлаждении. Ванадий образует карбонитриды, количество которых наиболее легко регулировать в процессе термической обработки отливок, для которых обычно применяется нормализация при сравнительно невысокой температуре нагрева.

Состав карбонитридов, их дисперсность и характер распределения зависят от химического состава стали, процессов нагрева и охлаждения. Карбонитриды ванадия в стали обуславливают ее дисперсионное упрочнение, измельчение зерна аустенита и действительного зерна стали. После оптимальной термообработки сталей с ванадием происходит их сильное упрочнение с сохранением хладостойкости за счет компенсирующего влияния измельчения зерна.

Наряду с ванадием, доступным и недорогим нитридо- и карбидообразующим элементом является титан. В сталях для отливок целесообразно иметь < 0,03 % Ti, так как большее его содержание может привести к охрупчиванию металла из-за возможного образования нитридов и сульфидов титана по границам зерен. Целесообразность применения титана, вводимого во многие конструкционные стали, определяется его способностью прочно связывать азот и выводить его из твердого раствора, измельчать зерно аусте-

нита, уменьшать склонность его к росту при нагреве.

Эффективное упрочнение низкоуглеродистых сталей может происходить при введении до 0,06 % Nb. Ниобий связывает углерод и азот в карбонитриды Nb (C, N) и удаляет их из твердого раствора. Однако при обычной температуре нормализации литых сталей (около 950 °С) растворимость Nb (C, N) в аустените мала. Поэтому в сталях с ниобием при обычной нормализации происходит только измельчение зерна, в то время как в ванадиевых – измельчение зерна и дисперсионное твердение.

Дисперсионное твердение ниобиевых сталей возможно только при более высоких температурах аустенитизации, когда возрастает растворимость Nb (C, N). Однако при этих температурах отсутствуют факторы, сдерживающие интенсивный рост зерна, и измельчения действительного зерна не происходит. В связи с этим микролегирование ниобием более целесообразно для деформируемых сталей, подвергаемых обработке давлением при сравнительно высоких температурах, при которых растворимость карбидов ниобия в аустените значительно возрастает.

Карбиды и нитриды ванадия, ниобия и титана имеют кубическую гранецентрированную решетку. Среднее значение параметров решетки карбидов ванадия составляет 0,416 нм; нитрида ванадия – 0,415 нм; карбида ниобия – 0,446 нм; нитрида ниобия – 0,438 нм; карбида титана – 0,432 нм; нитрида титана – 0,423 нм. Вследствие близости параметров кристаллических решеток карбиды и нитриды каждого из указанных элементов обладают ограниченной взаимной растворимостью и образуют карбонитриды. В зависимости от концентрации углерода и азота, а также условий выделения карбонитридов их химический состав может изменяться в широких пределах.

Наиболее эффективное действие карбонитридов на свойства стали достигается при сочетании двух механизмов упрочнения. Во-первых, в раствор при температуре аустенитизации должно переходить достаточное для последующего дисперсионного упрочнения количество карбонитридообразующего элемента; во-вторых, нерастворенным должно оставаться некоторое количество фазы, необходимое для создания эффективных «барьеров», тормозящих рост зерен при нагреве. Для максимального повышения прочности стали за счет дисперсионного твердения карбонитриды ванадия должны быть полностью растворены в аустените. Однако в этом случае

устраняются «барьеры», тормозящие рост зерен. Поэтому для получения мелкозернистой стали наиболее эффективно комплексное микролегирование двумя карбо- или нитридообразующими элементами, у которых температура перехода соответствующих фаз в твердый раствор различна. Такими элементами могут быть ванадий и алюминий, вводимый в литые стали для раскисления. Образующийся нитрид алюминия растворяется в аустените при значительно более высоких температурах, чем карбонитрид ванадия, что эффективно сдерживает рост зерна. При совместном использовании ванадия и алюминия карбонитриды или карбиды ванадия обеспечивают упрочнение по механизму дисперсионного твердения, а нитриды алюминия способствуют измельчению аустенитного зерна и препятствуют его росту при нагреве.

Дополнительное введение титана вместе с ванадием и алюминием может дать положительный эффект вследствие образования нитридов алюминия при более низких температурах и предотвращения выделения пленочных нитридов алюминия. Благодаря различию температур растворения карбонитридов в аустените целесообразным представляется использование для микролегирования комбинаций ванадий–ниобий. Вместе с тем нежелательно совместное микролегирование ниобием и алюминием. В этом случае эффект снижается из-за близких температур и одинаковой кинетики растворения нитридов этих элементов.

Для повышения прокаливаемости и экономии дефицитных легирующих элементов стали легируют бором. Бор относится к элементам внедрения и имеет очень малую растворимость в твердом растворе ($< 0,003\%$). Поэтому фактическое содержание бора в конструкционных литых сталях обычно не превышает $0,002\text{--}0,003\%$. При более высоком содержании образуется боридная эвтектика, которая приводит к снижению горячей пластичности и вязкости стали при нормальной и пониженных температурах. Увеличение прокаливаемости стали достигается только находящимся в твердом растворе бором, а избыток его выше предела растворимости в виде боридов эвтектики не увеличивает прокаливаемости. Следует отметить, что увеличение прокаливаемости за счет бора находится в обратной зависимости от содержания углерода.

В зависимости от метода раскисления и порядка введения бора при выплавке стали эффективность его влияния на прокали-

ваемость стали может существенно изменяться. Бор обладает высоким сродством к азоту и образует нитриды в жидкой фазе, в этом случае он не входит в твердый раствор и не увеличивает прокаливаемости стали. Слабое влияние бора на прокаливаемость наблюдается в том случае, когда микролегирование бором осуществляется присадкой ферробора в хорошо раскисленную алюминией сталь. При этом растворенный в жидком металле азот образует с бором нитриды. Свободный же металлический алюминий может образовывать нитриды только в твердом растворе при температурах менее 1200–1250 °С.

Для повышения эффективности влияния бора на прокаливаемость стали необходимо перед присадкой ферробора в раскисленную алюминией сталь добавить титан, который обладает большим сродством к азоту, чем бор, и также образует нитриды в жидкой фазе. Обычно при выплавке стали с микродобавками бора вводят титана в 4–5 раз больше (в виде ферротитана), чем это необходимо для связывания азота в стали, учитывая степень усвоения титана. При введении в сталь бора не в виде ферробора, а в виде комплексного ферросплава, содержащего кроме бора титан или цирконий, цирконий присаживается после раскисления стали алюминией. Указанные особенности выплавки нужно учитывать при получении конструкционных литых сталей. Выделение боридов и карбоборидов по границам исходного зерна аустенита способствует измельчению. Имея малую растворимость в железе, бор способен выделяться с образованием боридной фазы уже при его содержании 0,001 %.

Наиболее эффективно использование бора совместно с медью; так, присадка до 0,5 % Си в микролегированную (до 0,003 %) сталь позволяет повысить растворимость бора в аустените и предотвратить выделение хрупкой борсодержащей фазы на границах аустенитных зерен. В сталях с более высоким содержанием бора (0,003–0,005 %), дополнительно легированных медью, бориды равномерно выделяются по объему и границам зерен в виде небольших равноосных включений. Сталь с бором и медью после термической обработки обладает более высокой прочностью и, особенно, ударной вязкостью по сравнению с борсодержащей сталью без меди.

При использовании комплексного микролегирования важной задачей является выбор оптимального соотношения элементов

и температуры термической обработки.

4. ХЛАДОСТОЙКИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Сфера применения низкотемпературной техники непрерывно расширяется. Это связано с постепенным переносом добывающих и обогащающих производств в районы Сибири и Крайнего Севера и с все более широким использованием низких температур в различных отраслях промышленности. В настоящее время низкотемпературная техника широко применяется как в традиционных отраслях (металлургической, химической), так и в сравнительно новых (ракетостроении, энергетике, управлении термоядерными процессами, освоении космоса, физике высоких энергий, биологии, медицине).

Дальнейшее развитие низкотемпературной техники требует создания новых и уточнения возможности применения в условиях низких температур широко известных материалов, оценки их технологичности, свариваемости, надежности и долговечности в условиях длительной низкотемпературной эксплуатации.

В настоящее время и в ближайшем будущем сталь является и останется основным материалом для изготовления механизмов, машин и конструкций, работающих в этих условиях. Стали для низкотемпературной техники должны обеспечивать необходимую прочность в сочетании с высокой вязкостью и пластичностью, обладать малой чувствительностью к концентрации напряжений и низкой склонностью к хрупкому разрушению. С учетом технологии изготовления изделий, работающих при низких температурах, такие стали должны обладать хорошей свариваемостью. Важной характеристикой сталей является также их высокая коррозионная стойкость.

При снижении температуры показатели прочности стали ($\sigma_{\text{в}}$, σ_{02} , σ_{-1}) повышаются, а ударная вязкость снижается. Одним из критериев хладостойкости является температура, при которой ударная вязкость стали достигает 30 Дж/см². Лучшими хладостойкими сталями считаются аустенитные и мартенситно-старяющиеся. Эти стали сохраняют достаточную вязкость вплоть до температур жидкого гелия (4,2 К). Для менее вязких сталей нижняя граница рабочих температур может составлять -120 °С.

Наиболее важными технологическими свойствами хладостойких сталей являются свариваемость и пластичность, столь необходимые для изготовления герметичной аппаратуры, труб и тонкостенных конструкций.

4.1. Никелевые низкоуглеродистые стали

В низкотемпературной технике применяют низкоуглеродистые никелевые стали 0Н6 и 0Н9 (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Химический состав низкоуглеродистых никелевых сталей 0Н6 и 0Н9

Марка стали	Массовая доля, %					
	C	S	P	Mn	Si	Ni
0Н6	< 0,10	< 0,015	< 0,020	0,3–0,6	0,15–0,35	6,5–8,0
0Н9	< 0,10	< 0,015	< 0,020	0,3–0,6	0,15–0,35	8,5–10,0

Термическая обработка сталей 0Н6 и 0Н9 обычно производится в режиме двойной нормализации с нагревом: при первой – до 900 °С, при второй – до 790 °С, далее отпуск при 560–590 °С, с охлаждением на воздухе. Первая нормализация проводится в целях гомогенизации стали в области твердого γ -раствора, вторая – для получения мелкозернистой структуры. В некоторых случаях вторую нормализацию заменяют закалкой в воде, начиная с 830 °С. Увеличение скорости охлаждения аустенита повышает ударную вязкость при низких температурах.

Структура сталей после термообработки представляет собой легированный феррит с 10–15 % остаточного аустенита и небольшим количеством карбидов. Остаточный аустенит увеличивает вязкость стали. Максимум ударной вязкости стали 0Н9 (70–80 Дж/см²) соответствует отпуску при 575 °С. При правильно выбранной температуре отпуска остаточный аустенит не превращается в мартенсит, стабилизируется и не подвергается превращениям при охлаждении до рабочих температур. При появлении мартенсита в структуре снижается ударная вязкость при пониженных температурах.

Никелевые стали имеют хорошие технологические свойства.

Они удовлетворительно штампуются в горячем и холодном состояниях, хорошо свариваются и обрабатываются резанием. После сварки термообработка необязательна. Работоспособность сварных конструкций при низких температурах достигается применением присадочной проволоки, содержащей до 80 % никеля (типа инконель), проволоки Св-06Х15Н60М15, электродов из стали 10Х20Н70Г2Б2В на базе проволоки Св-ХН78Т. При сварке листов малой толщины (до 4 мм) допустимо применение проволоки, содержащей до 25 % никеля, например Св-Х16Н25АМ6.

Стали 0Н6 и 0Н9 по сравнению с аустенитными хромоникелевыми сталями имеют в 3–4 раза более высокую теплопроводность и меньший (на 30 %) коэффициент линейного расширения.

Никелевые низкоуглеродистые стали имеют недостаточную стойкость против атмосферной коррозии. Для защиты от коррозии на морском воздухе и в среде промышленных районов поверхности емкостей и трубопроводов покрывают хладостойкими эмалями типа АС-730.

Сталь 0Н6 используется для изготовления обечаек, днищ, патрубков статически нагруженных аппаратов и сосудов, работающих под давлением при температуре до -160°C . При динамическом характере нагружения необходимо повысить допустимую температуру эксплуатации в сварных соединениях до -120°C . Сталь 0Н9 применяют для изготовления статически нагруженного оборудования, работающего при температуре до -196°C . Из нее изготавливают емкости и резервуары, предназначенные для хранения и транспортировки сжиженных газов, а также системы воздуходелительных установок.

4.2. Аустенитные стали

Аустенитные стали отличаются от обычных хладостойких сплавов и сталей особо высокими пластичностью и вязкостью, их используют до температур кипения жидкого гелия. Благодаря хорошим технологическим свойствам из этих сталей можно изготавливать оборудование с применением любых способов холодной обработки давлением и сварки. Получение аустенитной структуры и сохранение аустенита без фазовых превращений при низких температурах достигается легированием и термической обработкой.

Основными легирующими элементами аустенитных сталей являются хром и никель. При определенном соотношении между ними в сталях образуется и сохраняется аустенитная структура, например при массовых долях $Cr = 18 \%$ и $Ni = 8...10 \%$ (тип 18–8).

В низкотемпературной технике используют также аустенитные стали, в которых дорогостоящий никель полностью или частично заменен марганцем. Как правило, аустенитные стали применяют в закаленном состоянии. Закалка производится после нагрева до $1050–1150 \text{ }^\circ\text{C}$ с охлаждением металла в воде или на воздухе с интенсивным обдувом (тонкостенные изделия). Вследствие быстрого охлаждения фиксируется состояние твердого раствора, что препятствует выделению карбидов и других фаз. Закаленные аустенитные стали имеют наивысшие пластичность и вязкость, а также коррозионную стойкость. Из-за выделения карбидов и карбонитридов по границам зерен аустенита при замедленном охлаждении в процессе закалки или при последующем нагреве закаленной стали в процессе сварки или пайки может снизиться ударная вязкость. Это особенно нежелательно при низких температурах. Выделение карбидов может способствовать развитию межкристаллитной коррозии.

4.2.1. Хромоникелевые аустенитные стали

Широкое распространение в технике низких температур получили хромоникелевые аустенитные стали, содержащие $17–25 \%$ хрома и $8–25 \%$ никеля. Благодаря сохранению высокой пластичности и вязкости в широком температурном диапазоне, коррозионной стойкости в сочетании с хорошими технологическими свойствами в настоящее время они являются наиболее распространенными конструкционными материалами для низкотемпературной техники.

Хромоникелевые аустенитные стали применяются для изготовления сварных элементов аппаратов, емкостей, трубопроводов (обечаек, днищ, патрубков, фланцев), деталей арматуры (штоков, клапанов, седел) и т. д. Рекомендуемая температура эксплуатации сварных соединений составляет $4–870 \text{ K}$ без ограничения давления.

К недостаткам данной группы сталей относятся низкая прочность при комнатной температуре, особенно по пределу теку-

части (около 250 МПа), а также сравнительно высокая стоимость, обусловленная высоким содержанием дорогого никеля. В последние годы наблюдается тенденция к использованию аустенитных сталей, в которых никель полностью или частично заменен марганцем.

В табл. 4.2 приведены средние значения механических свойств наиболее часто применяемых аустенитных сталей.

Таблица 4.2

Средние значения механических свойств аустенитных сталей

Система легирования	Марка стали	T , К	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %	KCV , Дж/см ²
Cr–Ni	12X18H10T	293	660	280	65	360
		77	1520	450	36	300
Cr–Mn	03X13AG19	293	890	380	63	200
		77	1300	730	31	125
Cr–Ni–Mn	10X14Г14Н4Т	293	820	270	62	280
		77	1350	430	40	280
Cr–Ni–Mn–N	07X13H4AG20	293	680	300	69	120
		77	1370	840	40	60
Cr–Ni–Mn–N	03X20H16AG6	293	680	370	60	150
		77	1250	800	32	120

Наиболее широко применяется сталь 12X18H10T. Модуль упругости данной стали с понижением температуры увеличивается:

T , °C	20	–33	–73	–196	–253
E , ГПа	203	204	209	212	223

Анализ изломов сталей показал, что во всем низкотемпературном диапазоне от –70 до –269 °С включительно разрушение носит вязкий характер. Очагами разрушения являются включения. Разрушение происходит путем зарождения, роста и слияния микроропор.

Сталь 12X18H10T характеризуется относительно малой чувствительностью к многократно повторяемым сменам температуры

под нагрузкой. Термоциклирование с охлаждением до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ и нагревом до $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ненагруженных гладких образцов не вызывает сколько-нибудь значительной остаточной пластической деформации. Накопление деформации начинается при напряжении более $0,4\sigma_{0,2}$. Для статически нагруженных конструкций и принятого уровня рабочих напряжений ползучесть стали 12X18H10T при низких температурах не препятствует нормальной эксплуатации. После длительного статического воздействия при напряжении менее $0,7\sigma_{0,2}$ изделия из стали 12X18H10T пригодны для длительной эксплуатации с сохранением работоспособности и эксплуатационных показателей. Также она удовлетворительно сопротивляется малоциклового усталости.

Хромоникелевые аустенитные стали типа 12X18H10T и стали с более высоким содержанием никеля также применяются для изготовления сварных элементов аппаратов, емкостей, трубопроводов (обечаек, днищ, патрубков, фланцев), деталей арматуры (штоков, клапанов, седел и т. п.). Рекомендуемая температура эксплуатации сварных соединений составляет от -269 до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

К недостаткам данных сталей относятся низкий предел текучести при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и сравнительно высокая стоимость изделий из них.

В зависимости от содержания основных легирующих элементов различают два типа хромоникелевых аустенитных сталей: метастабильные стали, претерпевающие заметное мартенситное превращение при охлаждении и деформации, содержащие $17\text{--}20\text{ }\%$ Cr и $8\text{--}12\text{ }\%$ Ni; стабильные стали, содержащие $17\text{--}25\text{ }\%$ Cr и $14\text{--}25\text{ }\%$ Ni, в которых мартенситное превращение подавлено и аустенитная структура сохраняется вплоть до самых низких температур.

Высокая стоимость никеля привела к созданию сталей, в которых никель полностью или частично заменен марганцем, также являющимся стабилизатором аустенита. В их состав дополнительно вводят азот, способствующий получению аустенитной структуры и дополнительному упрочнению. Азот, образуя твердый раствор внедрения, существенно меняет параметры кристаллической решетки аустенита и тем самым влияет на характеристики прочности.

Растворимость азота в γ -железе при температуре $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет всего лишь $0,027\text{ }\%$. Присутствие хрома и, особенно, марганца способствует увеличению его растворимости в стали.

Эффективность влияния азота как элемента внедрения, бло-

кирующего движение дислокаций и повышающего предел текучести, с понижением температуры возрастает. Повышая стабильность аустенита, азот препятствует образованию δ -феррита при высоких температурах.

Введение азота в хромоникельмарганцевые стали позволяет более чем в 1,5 раза поднять уровень предела текучести при комнатной температуре. С понижением температуры эффективность влияния азота как элемента внедрения, блокирующего движение дислокаций, на уровень предела текучести еще более возрастает. Хром, никель и марганец как элементы замещения оказывают меньшее влияние на прочностные свойства, их роль определяется необходимостью обеспечения заданной аустенитной структуры.

К недостаткам азота как легирующего элемента относятся его склонность к ликвации при кристаллизации стального слитка и некоторое осложнение процессов сварки. Присутствие азота в стали требует определенного ограничения погонной энергии во избежание выпадения карбонитридов по границам зерен, что может приводить к снижению пластичности и вязкости сварного шва и повышению чувствительности к концентраторам напряжений.

В свариваемых сталях, содержащих азот, необходимо более строго ограничивать концентрацию углерода. Содержание углерода должно приближаться к пределу его растворимости в аустените, составляя не более 0,03–0,04 %. Однако низкая концентрация углерода в стали создает определенные трудности при выплавке.

Содержание азота в стали 07X13H4AG20 соответствует 0,08–0,18 %. В стали 03X20H16AG6 оно увеличено до 0,2–0,3 %. Дополнительное увеличение концентрации азота до 0,3–0,4 % требует увеличения содержания марганца в стали. Для повышения сопротивления точечной коррозии целесообразно введение молибдена до 2 %. Благоприятное влияние молибдена объясняется подавлением им действия марганцевосодержащих сульфидов типа Mn_xFe_yS .

Аустенитные хромоникелевые стали с марганцем и азотом такого типа, обладая почти вдвое более высокой прочностью по сравнению с обычными хромоникелевыми сталями, перспективны для изготовления высоконагруженных деталей машин и конструкций. Они технологичны, хорошо свариваются, коррозионно-стойкие, характеризуются высокими показателями вязкости и пла-

стичности вплоть до температур жидкого гелия, сохраняют высокую стабильность аустенитной структуры.

В судостроении, военной технике, энергомашиностроении и при изготовлении прецизионного оборудования требуются материалы, обладающие стабильной маломагнитной структурой, магнитная проницаемость которых не должна превышать порог маломагнитности ($\mu \leq 1,01$) в ходе длительной эксплуатации в магнитных полях различной напряженности. Классические хромоникелевые аустенитные стали непригодны для этих целей, так как их температурные зависимости очень сложны, а величина магнитной проницаемости в зависимости от содержания никеля, напряженности магнитного поля и температуры может изменяться в пределах 1,008–2,150.

Для такого типа оборудования рекомендовано использовать стабильные высокоуглеродистые стали системы Mn–Cr–Al. Этим условиям соответствуют высокоуглеродистые стали типа 120Г25Х5Ю7 и 105Г25Х5Ю5, механические свойства и магнитная проницаемость которых приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

**Механические свойства и магнитная проницаемость
Fe–Mn–Cr–Al-сплавов**

Сплав	T, К	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	KCV, Дж/см ²	Магнитная проницаемость в полях напряженностью, кА/м		
						40	300	900
		не менее				40	300	900
120Г25Х5Ю7	293	1030	800	43	165	1,0035	1,0022	1,0019
	4,2	1900	1650	19	60	1,0065	1,0038	1,0020
105Г25Х5Ю5	293	1000	800	42	185	1,0030	1,0024	1,0021
	4,2	1850	1650	20	100	1,0038	1,0030	1,0021

4.2.2. Хромомарганцевые и хромоникельмарганцевые стали

По комплексу механических свойств оптимальными являются *хромомарганцевые стали* с содержанием Cr = 12...14 % и Mn = 17...20 %. Дополнительное упрочнение достигается за счет введения азота. Однако его массовая доля не должна превышать

предела растворимости при температурах аустенитизации из-за опасности выделения нитридов по границам зерен при нагреве во время сварки и пайки, охрупчивающего металл. Вследствие наличия азота в стали дополнительно ограничивают допустимую массовую долю углерода до минимально возможных значений, близких к пределу его растворимости в аустените.

В России наибольшее применение получила сталь марки 03X13AG19, рекомендуемая к применению при низких температурах, вплоть до температуры $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, для статически нагруженных сварных конструкций.

Массовая доля (в процентах) основных элементов стали 03X13AG19: $C \leq 0,03$; $S \leq 0,025$; $P \leq 0,050$; $Si \leq 0,6$; $Ni \leq 1,0$; $Cr = 12...15$; $Mn = 18...21$; $N = 0,10...0,18$.

Механические свойства стали 03X13AG19 при низких температурах приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Механические свойства листового проката из стали 03X13AG19 при различных температурах

Направление вырезки образцов	$T, \text{ }^{\circ}\text{C}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{ МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{ МПа}$	$\delta, \text{ \%}$	$\Psi, \text{ \%}$	$KCU, \text{ Дж/см}^2$	$KCV, \text{ Дж/см}^2$
Продольное	20	730	370	60	63	320	300
	-78	1050	490	70	75	320	310
	-196	1330	730	30	20	220	100
Поперечное	20	790	410	60	63	230	150
	-78	1020	480	66	68	200	130
	-196	1300	730	31	22	140	70

С понижением температуры у стали 03X13AG19 происходит более интенсивный рост предела текучести, чем у хромоникелевых сталей. При снижении температуры с 20 до $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ пластичность несколько повышается, а затем начинает плавно снижаться. Пластическое деформирование стали 03X13AG19 при низких температурах приводит к мартенситному превращению с образованием ϵ - и α -фаз. При снижении температуры происходит постепенное уменьшение ударной вязкости, более интенсивное при остром надрезе.

Сталь 03X13AG19 достаточно технологична. Она хорошо деформируется в горячем состоянии и удовлетворительно – в холодном. Термическая обработка представляет собой закалку, начиная с температуры 980 °С с охлаждением в воде. Сталь удовлетворительно обрабатывается резанием и хорошо сваривается всеми видами сварки. Вязкость сварных соединений удовлетворяет требованиям криогенной техники.

Сталь 03X13AG19 является коррозионно-стойкой в промышленной атмосфере и неагрессивных средах. Она применяется для изготовления элементов сварных конструкций: обечаек, днищ, патрубков, фланцев. Минимальная температура эксплуатации нагруженных статических конструкций составляет –196 °С, при динамических нагрузках – до –120 °С.

Более перспективными для использования в низкотемпературной технике являются хромоникельмарганцевые аустенитные стали, легированные хромом, никелем и марганцем. Изделия из этих сталей при переменном нагружении сохраняют работоспособность при $Ni \geq 3...4 \%$.

В низкотемпературной технике нашла применение экономно легированная никелем коррозионно-стойкая хромоникельмарганцевая аустенитная сталь 10X14Г14Н4Т (табл. 4.5).

Таблица 4.5

**Механические свойства стали 10X14Г14Н4Т
при различных температурах**

Температура, °С	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	Ψ , %	KCU , Дж/см ²
20	710	270	61	67	210
–196	1360	430	40	55	200

Массовая доля (в процентах) основных элементов в стали следующая: С < 0,1; Mn = 13...15; Cr = 13...15; Ni = 2,8...4,5; Ti = 5 (С – 0,02) – 0,6; S < 0,020; P < 0,035.

Сталь 10X14Г14Н4Т имеет механические свойства, близкие к свойствам стали 12X18Н10Т, и может служить ее заменителем при низких температурах. Она обладает высокой вязкостью, что исключает хрупкое разрушение в сложных условиях нагружения, и имеет, как и сталь 12X18Н10Т, относительно невысокий предел

текучести при 20 °С, увеличивающийся при охлаждении до 77 К, так же как и у стали 12Х18Н10Т.

Сталь 10Х14Г14Н4Т удовлетворительно обрабатывается давлением и резанием, хорошо сваривается. Коррозионная стойкость в атмосферных условиях стали 10Х14Г14Н4Т равноценна таковой для стали 12Х18Н10Т.

Применяется данная сталь для изготовления сварных элементов сосудов (обечаек, днищ, фланцев, патрубков) и трубопроводов, работающих при температуре –196–500 °С, а также для изготовления сосудов, работающих под давлением.

4.2.3. Аустенитные хромоникельмарганцевые стали с азотом

Значительное повышение прочности хромоникельмарганцевых аустенитных сталей достигается за счет легирования азотом, образующим, как и углерод, твердые растворы внедрения. Кроме твердорастворного упрочнения, азот повышает прочность аустенитных сталей за счет воздействия на их дислокационную структуру, при этом образуются зоны с упорядоченной структурой наряду с неупрочненной матрицей. Повышая стабильность аустенита при высоких температурах, азот препятствует образованию δ-феррита.

При введении до 0,20 % азота в хромоникельмарганцевую сталь повышается ее предел текучести на 50 % при 20 °С и более интенсивно увеличивается предел текучести с понижением температуры. С введением азота в сталь ее пластичность и вязкость несколько снижаются, но остаются на достаточно высоком уровне, характерном для аустенитных сталей.

В технике наибольшее применение получили следующие хромоникельмарганцевые стали с азотом: 07Х21Г7АН5, 07Х13Н4АГ20 и 03Х20Н16АГ6. Их химический состав приведен в табл. 4.6.

Сталь 07Х21Г7АН5 применяется для изготовления несварных крепежных деталей типа подвесок, шпилек, гаек, болтов. Сталь удовлетворительно обрабатывается давлением и резанием. При содержании углерода до 0,03 % она хорошо сваривается и не требует последующей термообработки сварных швов. При более высоком содержании углерода свариваемость удовлетворительная, но обязательна термообработка после сварки в целях повышения ударной вязкости и снижения склонности к межкристаллитной коррозии.

Химический состав хромоникельмарганцевых сталей с азотом

Марка стали	Массовая доля, %							
	C	Si	S	P	Cr	Mn	Ni	N
	Не более							
07X21Г7АН5	0,07	0,7	0,030	0,030	19,5– 21,0	6,0–7,5	5,0–6,0	0,15– 0,25
07X13Н4АГ20	0,07	0,6	0,025	0,035	12,0– 14,8	19,0– 22,0	3,8–5,3	0,08– 0,18
03X20Н16АГ6	0,03	0,6	0,020	0,025	20,0– 22,0	5,0–7,5	14,5–16,5	0,2– 0,30

Сталь 07X13Н4АГ20 используют для изготовления сварных элементов сосудов и аппаратов: обечаек, днищ, патрубков. Рекомендуемая температура эксплуатации до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Применяется для изготовления сосудов, работающих под давлением. Сталь удовлетворительно деформируется в горячем и холодном состояниях, удовлетворительно обрабатывается резанием и хорошо сваривается. Рекомендуемый режим термообработки – нагрев до температуры $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем охлаждение в воде или на воздухе при интенсивном обдуве. Во время выдержки более 30 мин при температуре $650\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит выделение карбонитридов по границам зерен и снижение вязкости стали при низких температурах. В связи с этим охлаждение следует производить достаточно быстро.

Сталь 03X20Н16АГ6 применяется для изготовления сосудов, работающих под давлением, оболочек теплообменных аппаратов, трубопроводов, арматуры. Минимальная температура эксплуатации и максимальное давление не ограничены. Сталь удовлетворительно обрабатывается давлением и резанием, хорошо сваривается с применением всех видов сварки.

Механические свойства сталей данной группы и сварных соединений из них приведены в табл. 4.7.

Сварные соединения получены автоматической сваркой под слоем флюса: для стали 07X13Н4АГ20 – с использованием проволоки Св-05X15Н9Г6АМ; для стали 03X20Н16АГ6 – проволоки Св-03X19Н15Г6М2АВ2. Ударная вязкость даже при предельных температурах эксплуатации остается на допустимом уровне.

**Механические свойства хромоникельмарганцевых сталей
с азотом и сварных соединений из них**

Марка стали	Основной металл							Сварные соединения	
	T , °C	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	KCU , Дж/см ²	KCV , Дж/см ²	σ_B , МПа	KCU , Дж/см ²
07X21Г7АН5	20	770	430	45	60	60	150	–	–
	–196	1300	1000	35	30	30	100	–	–
07X13Н4АГ20	20	680	360	70	60	170	120	630	150
	–100	1000	550	52	50	130	80	–	–
	–196	1370	840	50	40	110	60	1200	60
03X20Н16АГ6	20	680	370	60	75	150	–	680	120
	–196	1250	800	32	45	120	–	1190	50

4.3. Метастабильные аустенитные стали

Существует целый ряд деталей и узлов, к металлу которых не предъявляются требования по стабильности аустенитной структуры и магнитной проницаемости в процессе эксплуатации. К ним относятся емкости для хранения и транспортировки сжиженных газов, перспективные проекты топливных баков автомобилей, работающих на сжиженном природном газе, а также топливных баков авиакосмической техники. Основными характеристиками металла для их изготовления являются высокая удельная прочность и технологичность.

Традиционно такие сосуды изготавливаются из аустенитной стали 12X18Н10Т, однако удельная прочность стали невысока, что долгое время сдерживало широкое распространение этого вида топлива. Необходимой прочностью в сочетании с высоким комплексом пластических и вязких свойств при низких температурах могут обладать Cr–Ni–Mn-метастабильные аустенитные стали, дополнительно легированные ванадием и азотом. Совместное легирование стали азотом и ванадием с последующим дисперсионным твердением позволяет повысить уровень предела текучести при

комнатной температуре. Высокие характеристики относительного удлинения и ударной вязкости при низких температурах могут быть сохранены благодаря деформационному мартенситному превращению («эффект бегущей шейки»).

Широкому использованию аустенитных метастабильных сталей препятствует то, что образующийся в процессе низкотемпературного деформирования мартенсит может оказывать как положительное, так и отрицательное воздействие на механические свойства.

На мартенситное превращение в стали большое влияние оказывает ее химический состав. Оптимальным сочетанием прочностных и пластических характеристик обладает метастабильная аустенитная сталь 06X15H9Г8АФ. Массовая доля (в процентах) ее основных элементов: $C \leq 0,03$; $Cr = 14...16$; $Ni = 8...10$; $Mn = 6...8$; $N = 0,2...0,4$; $V = 0,9...1,5$. Механические свойства этой стали приведены в табл. 4.8.

Таблица 4.8

Механические свойства метастабильной стали 06X15H9Г8АФ

$T, ^\circ C$	$\sigma_B,$ МПа	$\sigma_{0,2},$ МПа	$\delta,$ %	$\psi,$ %	$KCV,$ Дж/см ²
20	725	375	61	77	275
-173	1120	540	60	75	240
-196	1600	800	58	75	210

Сталь применяют для изготовления топливных баков для природного газа. Термообработка состоит из горячей прокатки при температуре 1200–900 °С и аустенитизации при температуре 1150 °С с охлаждением в масле. Сталь обладает хорошей свариваемостью: механические свойства сварных соединений близки к свойствам основного металла.

4.4. Литейные стали

Стальные отливки сравнительно редко применяют в низкотемпературной технике. Однако существует ряд изделий, для которых их применение целесообразно. К ним, например, относится за-

порно-регулирующая арматура. Изготовление корпусов вентиляей из кованных, штампованных заготовок или проката путем механической обработки и сварки связано с большими трудозатратами. Применение литья позволяет уменьшить трудоемкость.

Помимо хладостойкости стали этого назначения должны иметь высокий комплекс литейных свойств, обеспечивать плотность и герметичность материала отливки. Они должны обладать высоким сопротивлением механической и термической усталости, выдерживая до 5000 циклов захолаживания–отогрева в диапазоне температур перекачиваемого продукта и окружающей среды. По условиям эксплуатации корпус арматуры может испытывать как статические, так и динамические нагрузки. Статические нагрузки действуют на корпус при непрерывном прохождении продуктов под давлением. Кратковременные динамические нагрузки происходят на переходных режимах, а также в случае гидравлического удара, связанного с резким торможением потока жидкости при подходе к местным сопротивлениям.

Обычно применяемые хромоникелевые стали хорошо сопротивляются динамическим нагрузкам, но имеют низкую прочность при комнатной температуре. Кроме того, они не обеспечивают высокую герметичность изделий из-за высокой склонности к пористости, пленообразованию, дополнительно снижающих жидкотекучесть. Они склонны к образованию развитой литой дендритной структуры, оказывающей отрицательное влияние на хладостойкость отливок.

Более высокая растворимость газов в расплаве и твердом растворе хромомарганцевых сталей позволяет получать беспористую плотную структуру отливок. Максимальные значения деформации и разрушения имеют литые стали, содержащие 13 % хрома и 28 % марганца без дополнительного легирования или стали с 8 % хрома и 20 % марганца с повышенным содержанием никеля до 3 %.

Введение ванадия совместно с азотом приводит к измельчению дендритной структуры, упрочнению сталей дисперсными частицами и снижению охрупчивающего влияния азота. Стали с содержанием 5–13 % хрома и до 28 % марганца имеют хорошие литейные свойства.

Оптимальное сочетание прочностных, пластических и вязких свойств, высоких литейных свойств и коррозионной стойкости

обеспечивают стали типа 07X13Г28АНФЛ, содержащие (в процентах) не более 0,7 С; 27–29 Мн; 12–14 Cr; 0,5–1,5 Ni; 0,1–0,2 V; 0,2–0,3 N. Механические и литейные свойства этой стали в сопоставлении с такими же характеристиками стали 12X18Н10Т приведены в табл. 4.9.

Таблица 4.9

**Механические свойства сталей и результаты испытаний
литых корпусов внутренним давлением**

Марка стали	$T_{\text{исп}}$, К	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	Ψ , %	KCV , Дж/см ²	Давление в момент разрушения, МПа
07X13Г28АНФЛ	293	600	300	77	62	140	360
	77	1160	660	42	28	90	410
12X18Н10ТЛ	293	575	220	66	56	115	80
	77	885	530	17	13	25	130

Из табл. 4.9 следует, что корпуса из стали 07X13Г28АНФЛ имеют более высокие свойства и выдерживают более высокое внутреннее давление по сравнению с корпусами из литой и даже деформированной стали 12X18Н10Т. Разрушение корпусов из стали 07X13Г28АНФЛ происходило с образованием вязкого излома. Низкие свойства литой стали 12X18Н10ТЛ обусловлены разрушением сколом из-за наличия пленки и грубой литой структуры. Сталь 07X13Г28АНФЛ хорошо сваривается без горячих и холодных трещин. Отношение прочности металла сварного соединения к прочности основного металла находится в пределах 0,95–0,98.

4.5. Железоникелевые сплавы

Для изготовления некоторых узлов низкотемпературных установок, размеры которых не должны меняться с изменением температуры, используют высоколегированные инвары – сплавы железа с никелем. Из инваров изготавливают жесткозакрепленные трубопроводы сложной пространственной формы, например трубопроводы жидкостных ракетных двигателей, некоторые элементы

арматуры, которые по условиям работы должны иметь минимальные изменения размеров при изменении температуры. Малая величина коэффициента линейного расширения материала позволяет уменьшить напряжения в трубопроводах и предотвратить возможность их разрушения. Отпадает необходимость установки сифонных узлов для компенсации деформаций, что упрощает конструкцию и делает ее более надежной.

Инвары ферромагнитны, имеют кристаллическую гранецентрированную решетку, они не упрочняются термической обработкой и слабо упрочняются при пластической деформации. Инвары имеют низкую теплопроводность, почти вдвое меньшую, чем у аустенитных сталей, что особенно важно при использовании их в узлах, где необходимо уменьшить притоки теплоты.

Прочностные свойства инваров невысоки: предел текучести составляет около 240 МПа, временное сопротивление – 420 МПа. Модуль упругости сплава ниже, чем для стали: при 293 К $E = 145$ ГПа. По циклической прочности инвары близки к коррозионной стали 12Х18Н10Т. Хотя ударная вязкость и уменьшается с понижением температуры, однако сплав сохраняет ее высокие значения и разрушается вязко вплоть до 4 К.

По сравнению с хромоникелевыми аустенитными сталями инвары имеют пониженную коррозионную стойкость. Никель, хотя и в меньшей степени, чем железо, склонен к коррозии, в том числе в атмосферных условиях. Скорость коррозии инваров в 5–6 раз меньше, чем для углеродистых сталей.

Железоникелевые сплавы удовлетворительно свариваются, куются, прокатываются, обрабатываются резанием. Для дополнительного снижения температурного коэффициента линейного расширения проводят термическую обработку инваров, состоящую из закалки от 840 °С в воде, отпуска при 315 °С и старения в течение 50–100 ч при 100 °С. Железоникелевые сплавы удовлетворительно свариваются. Обычно применяются дуговая сварка в среде аргона. В качестве присадочного материала используют проволоку близкого состава. Сварные соединения не требуют термической обработки, их прочность близка к прочности основного металла. Недостатком железоникелевых сплавов является их высокая стоимость, превышающая стоимость сталей типа 12Х18Н10Т в 5–10 раз.

4.6. Сплавы цветных металлов для низкотемпературной техники

4.6.1. Алюминий и его сплавы

Способность алюминия и его сплавов сохранять пластичность при понижении температуры послужила основой для их широкого использования при изготовлении низкотемпературного оборудования. Применимость алюминиевых сплавов для работы при низких температурах обусловлена кристаллической структурой алюминия. Он кристаллизуется в решетке гранцентрированного куба и не имеет полиморфных превращений.

В низкотемпературной технике применяют как технический алюминий, так и его сплавы. Технический алюминий широко используют для изготовления малонагруженных элементов конструкций. В общем объеме его потребление достаточно велико. Из алюминия изготавливают такие детали, как насадки регенераторов, паяные теплообменники аппаратов воздухоразделительных установок и др. Алюминиевые сплавы применяют для изготовления емкостей и трубопроводов для хранения и транспортировки жидких газов: природного газа, кислорода, азота, водорода и гелия, а также в качестве материала для ректификационных колонн и трубных систем.

В технике низких температур применяют деформируемые и литейные алюминиевые сплавы. Временное сопротивление деформируемых термообработанных алюминиевых сплавов может достигать 500 МПа и более при плотности менее 2,85 г/см³. Удельная прочность алюминиевых сплавов имеет высокие значения и приближается к удельной прочности высокопрочных сталей.

Прочность при растяжении деформируемых алюминиевых сплавов с понижением температуры от 293 до 77 К увеличивается на 35–60 %, а предел текучести – на 15–25 %. Пластичность при снижении температуры обычно даже несколько возрастает или остается на уровне пластичности при комнатной температуре.

Алюминиевые сплавы не имеют порога хладноломкости: вязкость при ударном изгибе у них равномерно понижается с падением температуры, хотя по сравнению с аустенитными сталями значения ее существенно ниже. При низких значениях температуры алюминиевые сплавы имеют довольно вязкий излом при относительно малой ударной вязкости.

Усталостная прочность, определенная как на гладких, так и на надрезанных образцах, с понижением температуры также увеличивается. Вязкость разрушения алюминиевых сплавов в условиях плоской деформации почти не уменьшается, а иногда даже увеличивается при понижении температуры по сравнению с вязкостью разрушения при комнатной температуре. Величина вязкости разрушения зависит от чистоты металла.

Наибольшее применение в технике низких температур получили сплавы алюминия с магнием – магналии, благодаря удачному сочетанию прочности, пластичности, свариваемости и коррозионной стойкости. Увеличение содержания магния ведет к росту прочности сплава. Применяемые термически не упрочняемые сплавы содержат не более 7 % Mg.

Из магналиев как за рубежом, так и в России предпочтение в машиностроении отдается сплаву АМг5: по свариваемости он превосходит сплав АМг2, хотя несколько уступает ему по пластичности.

Механические свойства некоторых деформируемых термоупрочняемых алюминиевых сплавов приведены в табл. 4.10. Также используют термоупрочняемые алюминиевые сплавы, легированные медью, магнием, марганцем и другими элементами. Оптимальные механические свойства эти сплавы приобретают после термической обработки, состоящей из закалки в воде от температуры около 500 °С и последующего естественного или искусственного старения за счет дисперсионного выделения при старении интерметаллидных фаз.

Прочность термоупрочняемых алюминиевых сплавов приближается к прочности аустенитных сталей, поэтому во многих случаях они могли бы их заменить. Их недостатком является склонность к коррозии под напряжением. Кроме того, эти сплавы разупрочняются в зоне сварного шва.

Наряду с деформируемыми в технике низких температур применяют литейные алюминиевые сплавы. Данные сплавы используют главным образом для изготовления деталей сложной конфигурации типа корпусов арматуры. Наибольшее распространение получили сплавы, легированные 8–13 % Si – силумины, обладающие высокими литейными свойствами.

**Механические свойства деформируемых термоупрочняемых
алюминиевых сплавов**

Марка сплава	$T_{исп}$, К	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Д16**	293	470	300	19
	77	560	380	27
Д20*	293	400	280	15
	77	510	380	15
1201*(Д20-1)	293	440	350	18
	77	550	400	10
АК6*	293	410	300	15
	77	500	380	18
АК8*	293	450	310	13
	77	530	410	13
1915*	293	340	200	15
	203	370	240	16

* Свойства после закалки и искусственного старения.

** Свойства после закалки и естественного старения.

Сварка изделий из алюминиевых сплавов имеет ряд особенностей, зависящих от свойства алюминия. Так, высокие теплопроводность и теплоемкость алюминия обуславливают необходимость обеспечения достаточно интенсивного и концентрированного нагрева при сварке, а также выбор соответствующих источников нагрева. При проведении сварки плавлением дуга должна быть надежно защищена инертным газом.

4.6.2. Титан и его сплавы

Титановые сплавы относятся к числу наиболее перспективных материалов для техники низких температур. Благодаря низкой плотности в сочетании с высокой прочностью и достаточной пластичностью применение титановых сплавов при низких температурах позволяет уменьшить массу конструкций в сравнении с коррозионно-стойкими Cr-Ni-сталью на 20–25 % и алюминиевыми

сплавами – на 40–45 %. Поэтому титановые сплавы все чаще применяют для изготовления деталей и узлов, работающих при низких температурах в летательных аппаратах.

Сплавы со структурой α -фазы типа ВТ5-1, легированные 4–6 % Al, 2–3 % Sn и ОТ4-1 (1,5–2,5 % Al; 0,7–2,0 % Mn), хорошо свариваются и сохраняют высокую пластичность при низких температурах, поэтому являются наиболее перспективным конструкционным материалом для использования в низкотемпературной технике. Сплавы с двухфазной ($\alpha + \beta$)-структурой типа ВТ 3-1, содержащие 5,5–7 % Al; 0,8–2,0 % Cr; 2–3 % Mo; 0,2–0,7 % Fe, имеют более высокую прочность, но несколько меньшую пластичность, поэтому их реже используют при низких температурах.

Механические свойства сплавов титана при низких температурах для отожженных прутков сечением 12–20 мм приведены в табл. 4.11.

Таблица 4.11

Механические свойства титановых сплавов

$T_{исп},$ К	$\sigma_B,$ МПа	$\sigma_{0,2},$ МПа	$\delta,$ %	$\Psi,$ %	$KCU,$ Дж/см ²	Структура
ВТ3-1						
293	1080	1010	13	38	70	($\alpha + \beta$)
77	1670	1540	6	21	30	
ВТ5-1						
293	820	800	21	55	100	α -сплав
77	1320	1310	16	27	40	
ОТ4-1						
293	650	630	21	54	105	Псевдо α
77	1150	1090	25	49	53	

4.6.3. Медь и ее сплавы

Медь и ее сплавы одними из первых нашли применение в низкотемпературном оборудовании. Медь не имеет порога хладноломкости, нижний температурный предел ее использования близок к абсолютному нулю. Однако из-за высокой стоимости и дефицитности меди применение медных сплавов в технике низких температур в последнее время сокращается.

Технически чистую медь используют в установках разделения газов методом глубокого охлаждения для изготовления различных трубчатых конструкций: витых и прямотрубных теплообменников, трубчатых конденсаторов и др. Листовую медь используют для изготовления внутренних емкостей и экранов сосудов Дьюара, в которых хранятся и транспортируются жидкие газы, для изготовления обечаек ректификационных колонн жидкого воздуха. Широкое применение находят сплавы меди–латуни и бронзы.

Медь кристаллизуется в решетке ГЦК и не имеет полиморфных превращений. Тип кристаллической решетки обусловил применимость меди и ее сплавов при низких температурах.

Медь и ее сплавы имеют высокое значение температурного коэффициента линейного расширения. С понижением температуры до 120 К этот коэффициент уменьшается, хотя уменьшение выражено значительно слабее, чем в случае коррозионно-стойких сталей и алюминиевых сплавов. Технически чистая медь имеет невысокие прочностные свойства. При снижении температуры от 293 до 20 К прочность и твердость меди повышаются почти в 2 раза, пластичность сохраняется на том же уровне. Ударная вязкость даже увеличивается, сохраняя при 20 К столь высокие значения, что надрезанные образцы не разбиваются копром, а протягиваются между его опорами. Усталостная прочность меди и ее сплавов с понижением температуры растет так же, как и модуль упругости, и модуль сдвига.

Механические свойства меди и ее сплавов приведены в табл. 4.12.

Широкое применение в низкотемпературной технике находят латуни марок Л63, Л68, ЛЖМц59-1-1, ЛЦ59, ЛК80-3 и бронза марок БрАЖМц 10-3-1,5; БрКМц3-1; БрБ2.

Таблица 4.12

Механические свойства медных сплавов при низких температурах

Сплав и его состояние	$T_{исп}$, К	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	KCU , Дж/см ²
Медь М1 отожженная	293	230	50	40	320
	77	350	90	42	420
Латунь Л68, отожженная при 550 °С (823 К) в течение 2 ч	293	400	280	50	140
	195	430	310	50	170
	77	540	400	51	140

Сплав и его состояние	$T_{\text{исп.}}$, К	$\sigma_{\text{в.}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	KCU , Дж/см ²
Латунь ЛЖМц59-1-1, горячекатаное состояние	293	460	200	34	120
	77	600	280	37	100
Латунь ЛК80-3, отожженная при 500 °С (723 К) в течение 5 ч	293	390	130	37	100
	77	430	210	23	60
Бронза БрАЖМц10-3-1,5, кованный пруток 12×12 мм после закалки от 850 °С (1123 К) в воде и отпуска при 350 °С (623 К)	293	830	360	18	50
	77	940	430	15	40
Бронза БрБ2 после закалки от 760 °С (1033 К) в воде и старения при 320 °С (593 К)	293	1400	1260	9	20
	77	1600	1470	10	30

Латунь марки Л68 применяют для изготовления различных трубопроводов, сеток, прокладок, работающих при температурах 520–20 К. Латунь марки ЛЦ59-1 применяется для изготовления различных крепежных изделий, работающих в интервале температур 520–20 К. Для более ответственных крепежных деталей в этом же температурном диапазоне применяют латунь марки ЛЖМц 59-1-1. Из литейной латуни марки ЛК80-3 изготавливают арматуру, корпуса трубопроводов и другие литые детали, работающие при температурах 520–20 К.

Бронза марки БрАЖМц 10-3-1,5 применяется для изготовления втулок, шестерен, вентиляей, деталей клапанной арматуры, эксплуатируемых при температурах 520–77 К.

Наибольшую прочность имеют меднобериллиевые сплавы, временное сопротивление которых в термообработанном виде составляет более 1000 МПа при удовлетворительной вязкости и пластичности при низких значениях температуры.

5. ХЛАДОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Неметаллические материалы (пластмасса, резина, керамика, стекло, клей, лакокрасочные покрытия, древесина, ткань и др.) в качестве конструкционных материалов служат важным дополнением к металлам и сплавам, в ряде случаев с успехом заменяют их, а иногда неметаллические материалы сами являются незаменимыми. Двигатели внутреннего сгорания из керамики обходятся без водяного охлаждения, что невозможно при изготовлении их из металла; обтекатели ракет делают только из неметаллических материалов (графита, керамики). Трудно представить домашнюю утварь, аудио- и видеотехнику, компьютеры, спортивное снаряжение, автомобили и другую технику без неметаллических материалов: пластмассы, ламината, керамики, резины, стекла и др.

Достоинством неметаллических материалов является сочетание требуемого уровня химических, физических и механических свойств с низкой стоимостью и высокой технологичностью при изготовлении изделий сложной конфигурации. Трудоемкость при изготовлении изделий из неметаллических материалов в 5–6 раз ниже, и они в 4–5 раз дешевле по сравнению с металлическими. В связи с этим непрерывно возрастает использование неметаллических материалов в машиностроении, автомобилестроении, авиационной, пищевой, холодильной, криогенной технике и др.

5.1. Основные сведения о хладостойких полимерных материалах

В основе неметаллических материалов лежат полимеры. Полимерами называются высокомолекулярные химические соединения, состоящие из многочисленных маломолекулярных звеньев (мономеров) одинакового строения. Макромолекулы представляют собой длинные цепи из мономеров, что определяет их большую гибкость. Отдельные атомы в мономерах соединены между собой довольно прочными ковалентными химическими связями. Между макромолекулами полимеров действуют значительно более слабые физические связи. Например, момеры этилен C_2H_4 или винилхлорид C_2H_3Cl после разрыва двойных ковалентных связей создают цепь из мономерных звеньев (меров), т. е. полимеры, которые называются соответственно полиэтиленом и поливинилхлоридом (рис. 5.1).

Особенностью молекул полимеров является их большая молекулярная масса ($M \geq 5 \cdot 10^3$). Соединения с меньшей молекулярной массой ($M = 500 \dots 5000$) называются олигомерами, у низкомолекулярных соединений $M \leq 500$. Это разделение по молекулярной массе условно.

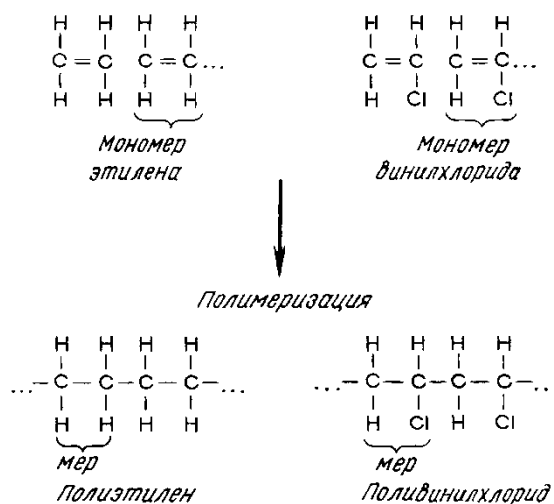


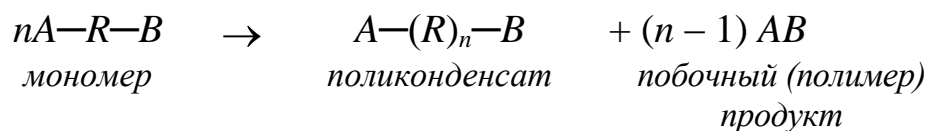
Рис. 5.1. Схема полимеризации этилена и винилхлорида

Различают природные и синтетические полимеры. К полимерам, встречающимся в природе, относятся натуральный каучук, целлюлоза, слюда, асбест, шерсть и т. д. Однако ведущее место занимают синтетические полимеры, получаемые в процессе химического синтеза из низкомолекулярных соединений.

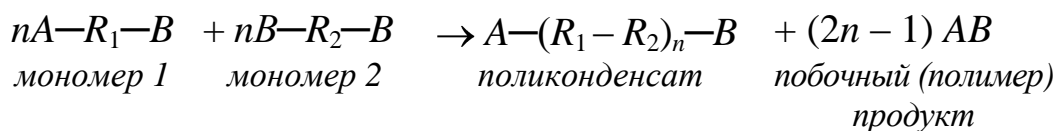
Полимеризация – процесс соединения низкомолекулярных соединений в высокомолекулярные с образованием длинных цепей. Величиной степени полимеризации является количество мер в молекуле полимера. В большинстве полимеров их количество составляет от 1000 до 10 000 единиц. В результате полимеризации получают такие часто применяемые полимеры, как полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, политетрафторэтилен, полибутадиен и др.

В зависимости от способа образования высокомолекулярных синтетических соединений различают полимеры, получаемые в процессе поликонденсации либо в результате реакции присоединения.

Поликонденсация – ступенчатая реакция, заключающаяся в соединении большого количества одинаковых мономеров или двух различных групп (*A* и *B*) мономеров в макромолекулы (поликонденсаты) с одновременным образованием побочных продуктов (вода, аммиак, хлороводород, диоксид углерода, метиловый спирт и др.). В первом случае полимеры образуются по такой схеме:



Во втором случае полимеры образуются по иной схеме:



С помощью реакции поликонденсации получают полиамиды, полиэстеры, фенопласты, аминопласты, поликарбонаты, полисульфоны, силиконы и другие полимеры.

Полиприсоединение – процесс образования полимера в результате реакции множественного присоединения мономеров, содержащих предельные реакционные группы, к мономерам, содержащим непредельные группы (двойные связи или активные циклы). В отличие от поликонденсации полиприсоединение протекает без выделения побочных продуктов.

По составу все полимеры делятся на органические, элементоорганические и неорганические. Органические полимеры, составляющие наиболее обширную группу соединений, состоят из атомов углерода, водорода, кислорода, азота, серы и галогенов. Элементоорганические соединения содержат в составе основной цепи, кроме перечисленных, атомы кремния, титана, алюминия и других элементов, сочетающихся с органическими радикалами. В природе таких соединений нет, это чисто синтетические полимеры. Их характерными представителями являются кремнийорганические соединения, основная цепь которых построена из атомов кремния и кислорода. Неорганические полимеры (силикатное стекло, керамика, слюда, асбест и др.) не содержат атомов углерода. Основой их являются оксиды кремния, алюминия, магния и др.

Для получения материалов с заданными свойствами в технике часто используют не сами полимеры, а их сочетания с другими материалами как органического, так и неорганического происхождения (металлопласты, пластмассы, полимербетоны, стеклопластики и др.).

Своеобразие свойств полимеров обусловлено их структурой. Различают следующие типы полимерных структур: линейную, линейно-разветвленную, лестничную и пространственную с громоздкими молекулярными группами и специфическими геометрическими построениями (рис. 5.2).

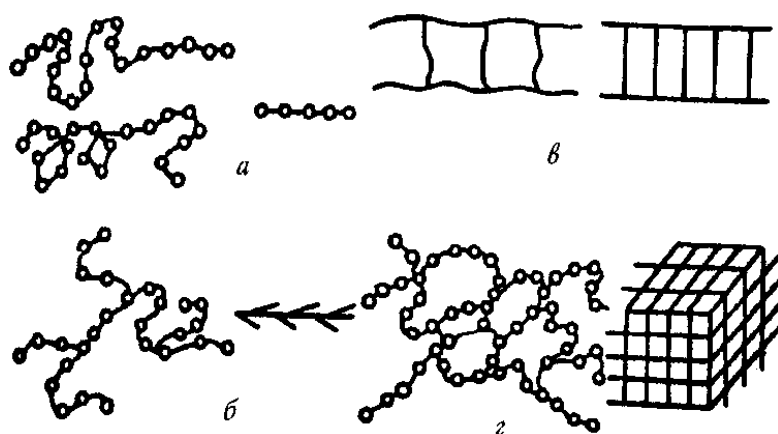
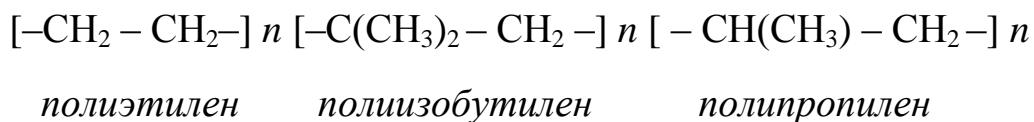


Рис. 5.2. Различные типы структур полимеров:
 а – линейная; б – линейно-разветвленная; в – лестничная;
 г – пространственная сетчатая

Полимеры с линейной структурой представляют собой длинные зигзагообразные или закрученные в спираль цепочки (см. рис. 5.2, а). Их макромолекулы характеризуются повторениями вдоль цепи одной и той же структурной группы – звена или химической единицы цепи. Для полимеров с линейной структурой существенно наличие достаточно длинных макромолекул с резким различием характера связи вдоль цепи и между цепями (химические и межмолекулярные связи). Для макромолекул полимеров с линейной структурой характерна высокая гибкость. Гибкость является основным свойством полимерных цепей, приводящим к качественно новым свойствам, – высокой эластичности и отсутствию хрупкости в твердом состоянии. Полимеры с линейно-разветв-

ленной структурой помимо основной цепи имеют боковые ответвления (см. рис. 5.2, б).

К типичным полимерам с линейной структурой относится полиэтилен, с линейно-разветвленной – полиизобутилен и полипропилен:



В скобках приведена химическая структура звена, а индекс «*n*» указывает степень полимеризации.

Молекула полимера с лестничной структурой (см. рис. 5.2, в) состоит из двух цепей, соединенных химическими связями. Полимеры с лестничной структурой, к которым относятся, например, кремнийорганические полимеры, характеризуются повышенной термостойкостью и жесткостью, они нерастворимы в органических растворителях.

Полимеры с пространственной структурой (см. рис. 5.2, г) образуют при соединении макромолекул между собой в поперечном направлении прочные химические связи. В результате такого соединения макромолекул образуется сетчатая структура с различной плотностью сетки, или пространственная сетчатая структура. Полимеры с пространственной структурой обладают большей жесткостью и термостойкостью, чем полимеры с линейной структурой. Они являются основой конструкционных неметаллических материалов.

По фазовому составу полимеры представляют собой системы, состоящие из кристаллических и аморфных областей. Кристаллическое состояние характеризуется наличием дальнего порядка в расположении макромолекул. Такое упорядочение кристаллических полимеров приводит к образованию монокристаллов, первичными элементами которых являются кристаллические ячейки. Для кристаллического состояния характерны различные структуры образований (надмолекулярные структуры). К ним в первую очередь относятся ленты. Из лент строятся плоскости, которые представляют собой важнейший структурный элемент кристаллического полимера. Когда образование правильных объемных кристаллов

затруднено, образуется сферолитная структура. Сферолиты состоят из лепестков, образованных последовательным чередованием кристаллических и аморфных участков.

Кристаллические полимеры по своему строению похожи на обычные кристаллические твердые тела, но сложнее, поскольку наряду с кристаллической фазой имеют в объеме аморфную фазу с межфазными слоями.

Аморфные полимеры по строению близки к жидкостям. В них существуют упорядоченные участки, в которых наблюдается ближний порядок в расположении молекул. Эти участки термодинамически неустойчивы, имеют флуктуационный характер, могут многократно разрушаться и вновь возникать. Однако и в аморфном состоянии полимер может быть весьма упорядоченным.

Кристаллическая форма полимеров способствует повышению их твердости, прочности, модуля упругости и других механических характеристик, одновременно снижая гибкость молекул. Аморфная фаза уменьшает жесткость, делает полимер более эластичным, т. е. способным к большим обратимым деформациям. Отношение объема всех кристаллических областей к общему объему называют степенью кристалличности. Высокую степень кристалличности (60–80 %) имеют фторопласты, полипропилен, полиэтилен высокой плотности. Меньшей степенью кристалличности обладают поливинилхлорид, полиэтилен низкой плотности.

В зависимости от того, как ведут себя полимеры при нагреве, они делятся на термопластичные и терморезактивные. Термопластичные полимеры при нагреве размягчаются и плавятся, а при охлаждении затвердевают. При этом материал не претерпевает химических превращений, что делает процесс плавления–затвердевания полностью обратимым. Термопластичные полимеры имеют линейную или линейно-разветвленную структуру макромолекул. Между молекулами действуют слабые силы и нет химических связей. К термопластам относятся полиэтилен, полистирол, полиамиды и др.

Терморезактивные полимеры сначала имеют линейную структуру и при нагреве размягчаются, затем в результате протекания химических реакций приобретают пространственную структуру и превращаются в твердое вещество, сохраняя и в дальнейшем высокую твердость. Последующий нагрев не размягчает их и может привести только к их разложению. Готовый терморезактивный по-

лимер не плавится и не растворяется, поэтому в отличие от термопластичного не может подвергаться повторной переработке. К терморезистивным полимерам относятся фенолформальдегидная, кремнийорганическая, эпоксидная и другие смолы.

Полимеры (искусственные материалы) в соответствии с международным стандартом (ISO) обозначают условными символами, которые облегчают маркировку торговых изделий. В табл. 5.1 в алфавитном порядке представлен ряд международных обозначений важнейших полимеров, применяемых в технике.

Таблица 5.1

Таблица условных символов полимеров

BS	Сополимер акрилонитрил – бутадиен – стирол	PP	Полипропилен
		PPO	Полиоксифенилен
P	Аминопласты	PS	Полистирол
A	Ацетат целлюлозы	PSO	Полисульфон
AB	Ацетатобутират целлюлозы	PUR	Полиуретан
P	Эпоксидная смола	PVAC	Поливинилацетат
P	Фенопласты (фенольные материалы)	PCV SAN	Поливинилхлорид Сополимер стирол – акрилонитрил
A	Полиамиды		
C	Поликарбонаты	SB	Сополимер стирол – бутадиен
E	Полиэтилен		
TFE	Политетрафторэтилен	SI	Силиконы
I	Полиимиды	TS	Искусственный материал
MM	Полиметилметакрилат	UP	Ненасыщенные полиэстры
OM	Полиформальдегид, полиоксиметилен		

5.1.1. Основные ингредиенты, входящие в состав полимеров

В состав большинства пластических масс, кроме полимерного связующего, могут входить отвердители, пластификаторы, наполнители, красители, порообразователи, смазывающие вещества и другие добавки. Отвердители, входящие в рецептуру многих тер-

морерактивных пластмасс, являются необходимой их составной частью, без которой невозможно изготовление детали (пластика), обладающей заданным комплексом свойств. Химический состав и свойства отвердителей могут определенным образом влиять на технологические параметры процесса переработки, а также на некоторые характеристики готовой детали

Не менее важной составной частью реактопластов являются наполнители. Внешний вид наполнителей, используемых в составе пластмасс, различен: тонко- и грубозернистые порошки; микро- и макроволокна; кусочки нарезанных нитей, тканей и шпона; листы тканей и шпона.

Обычно внешний вид наполнителя определяет тип пластмасс. По этому признаку они подразделяются на композиционные (с порошковыми, гранулированными и волокнистыми наполнителями), а также на листовые и слоистые армированные. В зависимости от химического состава, вида и количественного содержания наполнителей изменяются технологические свойства исходных композиций полуфабрикатов (текучесть, содержание летучих, усадочные явления и т. п.), механические свойства, стоимость и внешний вид готовых деталей, а также их теплофизические, электроизоляционные и химические свойства.

По химическому признаку наполнители подразделяются на органические и неорганические: к органическим относятся древесная мука (наиболее часто применяемая в составе фенопластов и аминопластов), порошкообразные карбонизированные соединения (кокс и графиты), хлопковые очесы, сульфитная целлюлоза, кусочки хлопчатобумажных тканей и древесного шпона и др.; к неорганическим – молотый кварц, слюда и тальк, а также тонкодисперсные порошки металлов, окислов и солей.

Катализаторы и ускорители (окись магния, известь и др.) вводятся в некоторые виды терморерактивных пластмасс (например, в фенольные пресс-порошки) для ускорения процессов отверждения, сокращения времени выдержки при прессовании и т. п. Стабилизаторы – вещества, повышающие устойчивость пластмассовых деталей к воздействию тепла, световой и лучевой радиации, микробиологических поражений воды, жидких и газообразных сред и т. п.

Смазывающие вещества (стеарин, воск, олеиновая кислота и др.) предотвращают прилипание изготовленной детали к стенкам оформляющего устройства (пресс-формы и т. п.).

Красители придают соответствующую окраску пластмассовым деталям. Их подбирают с учетом химических свойств реактопласта и условий его переработки. Наиболее часто красители используются в составе карбамидных пластмасс (светлые тона) и фенопластов (темноокрашенные детали).

Пластификаторы обычно вводятся в термопласты. Их использование позволяет повысить пластичность массы при переработке и повышенной температуре, увеличить хладостойкость и относительное удлинение при разрыве. Однако наличие пластификатора в пластмассе снижает прочность при растяжении и увеличивает его ползучесть.

Полимерным связующим и пластическим массам на их основе обычно присущи три физических состояния: вязкотекучее, высокоэластическое и твердое, или стеклообразное. Тип состояния зависит от температуры и определяется величиной деформации. На температуру перехода полимера из одного состояния в другое влияют молекулярный вес и структура полимера, наличие пластификаторов, наполнителей и другие факторы. Переработка пластических масс осуществляется в основном, когда они находятся в вязкотекучем или высокоэластическом состоянии.

Основные способы получения изделий и деталей из пластических масс: прессование (прямое и литьевое); литье под давлением – инъекционное прессование; экструзия и шприцевание; формование из листов (формование штампованием, пневмоформование, вакуумное формование); формование крупногабаритных изделий из слоистых пластмасс (контактное, вакуумное, автоклавное формование, формование способом пресс-камеры, изготовление изделий намоткой); сварка; механическая обработка.

5.1.2. Основные свойства полимеров

Основные свойства полимеров и пластмасс на их основе можно подразделить на физические, механические и химические.

К важнейшим физическим свойствам пластмасс, эксплуатируемых при пониженных температурах, следует отнести их плотность, диэлектрические характеристики, теплофизические свойства, коэффициент линейного расширения, сохранение работоспособности в условиях ионизирующего излучения.

Плотность пластических масс зависит от химической природы полимерного связующего, вида наполнителя, соотношения компонентов в пластмассе, условий переработки изделия. В среднем плотность пластических масс в 2 раза меньше, чем у алюминия; в 5–8 раз меньше, чем у стали, меди и других металлов. Особо низкой плотностью обладают поро- и пенопласты.

Диэлектрические свойства. Все пластические массы являются диэлектриками (за исключением случая введения специальных наполнителей или применения специальных полимеров). Диэлектрические свойства пластических масс определяются в основном химическим строением и структурой полимерного связующего, а также структурой и свойствами наполнителя. Наилучшими диэлектриками являются полиэтилен, полистирол, политетрафторэтилен.

Теплофизические свойства. Теплопроводность пластических масс лежит в широких пределах и во много раз меньше, чем у металлов и керамики. Наименьшей теплопроводностью обладают пенопласты, наибольшей – пластические массы, наполненные минеральными наполнителями. Низкая теплопроводность пластических масс должна учитываться не только при их эксплуатации, но и при производстве изделий на их основе. Для слоистых пластмасс наблюдается анизотропия теплопроводности вдоль и поперек пластмассы.

Удельная теплоемкость пластических масс значительно больше, чем у металлов. Температуропроводность пластических масс во много раз меньше, чем у других конструкционных материалов. Благодаря низкой теплопроводности и температуропроводности пластмассы обладают высокими теплоизолирующими свойствами.

Значения коэффициента линейного расширения пластических масс лежат в широком диапазоне. Величина коэффициента зависит от структуры материала и наличия в нем наполнителя. Эта характеристика пластмасс во много раз больше, чем у металлов,

стали и других материалов, что необходимо учитывать при армировании деталей из пластмасс металлическими элементами или при использовании в конструкции различных материалов.

Механические свойства. Прочность пластических масс лежит в широких пределах и зависит от полимерного связующего и вида наполнителя, а также их соотношения. К важнейшим механическим свойствам пластмасс следует отнести прочностные свойства, в частности удельную прочность пластмасс, их вязкость, деформационную способность и эластичность, сопротивление усталостному нагружению, длительную прочность и ползучесть при повышенных температурах, антифрикционные и фрикционные свойства.

Удельная прочность, т. е. прочность, отнесенная к плотности, для ряда пластмасс выше, чем у металлов, однако их модуль упругости заметно ниже.

Временное сопротивление и модуль упругости ненаполненных полимеров или пластмасс, имеющих порошкообразные или волокнистые (органические) наполнители, значительно ниже, чем у слоистых пластмасс или пластмасс, армированных стеклянным волокном.

Волокнистые и слоистые пластмассы хорошо противостоят действию ударных и динамических нагрузок. Удельная усталостная прочность стеклопластиков близка к аналогичным характеристикам для металлов. Несмотря на то, что абсолютные значения показателя усталости (предел выносливости) стеклопластиков и других слоистых пластиков ниже, чем у стали, дуралюмина и титана, слоистые пластики и, особенно, стеклопластики благодаря высокой демпфирующей способности с успехом могут применяться в конструкциях, подвергаемых вибрации.

Демпфирующая способность материалов – способность к поглощению энергии вибрации – зависит от напряжений в них. Демпфирующая способность текстолита и гетинакса при более низких уровнях напряжений выше, чем у стеклотекстолита. Длительная прочность пластических масс ниже, чем у металлов. Для ряда пластмасс (особенно ненаполненных) при нагружении наблюдается ползучесть, которая проявляется даже при нормальной температуре.

Антифрикционные свойства. Многие пластмассы имеют малый коэффициент трения (0,02–0,1) и высокую износостойкость.

К лучшим антифрикционным материалам относятся фторопласты, полиамиды, текстолит, древеснослоистые пластики и др. Антифрикционные свойства могут быть улучшены путем введения в некоторые из них графита. Благодаря высоким антифрикционным свойствам пластмассы широко применяются в подшипниках скольжения.

Фрикционные свойства. Наилучшими фрикционными свойствами (наибольшими коэффициентом трения и износостойкостью) обладают асбопластики – пластические массы на основе фенолформальдегидных смол с асбоволокнистым наполнителем. Коэффициент трения этих материалов лежит в пределах 0,2–0,6. Для улучшения эксплуатационных свойств фрикционных материалов в их состав вводят металлические наполнители (стружку, сетку).

Химические свойства. Среди химических свойств пластмасс следует выделить их поведение в различных средах. Пребывание пластмасс в условиях воды и высокой влажности сопровождается поглощением воды, а в некоторых случаях – и вымыванием отдельных продуктов или компонентов материала, что приводит, в свою очередь, к возникновению в материале внутренних напряжений, вследствие чего пластмасса растрескивается или коробится, изменяются ее размеры. Наиболее водо- и влагостойкими являются ненаполненные пластики (полиэтилен, фторопласты, полистирол и др.), наибольшее водопоглощение отмечено у древесно-слоистых пластиков и пластмасс на основе мочевиноформальдегидных смол. Пребывание в воде и атмосфере высокой влажности приводит к снижению физико-механических и диэлектрических характеристик пластических масс.

Большинство пластических масс стойко к действию минеральных масел, керосина и бензина и может работать в этих средах. Исключение составляют полиэтилен, полиизобутилен, винипласт. Стойкими к сильноагрессивным средам являются полиэтилен, полипропилен, фторопласты, винипласты, пластмасса на основе эпоксидных, полиэфирных и фенолформальдегидных смол и минеральных наполнителей и некоторые другие пластики.

Основные области применения некоторых термопластических пластмасс приведены в табл. 5.2.

Области применения некоторых термопластичных пластмасс

Пластмасса	Интервал рабочих температур, °С	Область применения
Полиэтилен высокого давления	-70 ... +70	Упаковка, ненагруженные детали машин и оборудования, футляры, покрытия, фольга
Полиэтилен низкого давления	-70 ... +80	Упаковка, ненагруженные детали машин и оборудования, футляры, покрытия, фольга
Полистирол	-40 ... +65	Оборудование радиотехники и фотографии, электроизоляция, пенящиеся изоляционные материалы (стиропиан)
Полипропилен	-20 ... +130	Трубы, детали автомобилей, элементы холодильников, емкости, упаковка
Поливинилхлорид	-40 ... +70	Химическое оборудование, трубы, профили, детали машин, элементы насосов и вентиляторов, упаковка, покрытие полов, искусственная кожа, оконные рамы и т. п.
Полиамид	-60 ... +100	Детали машин, канаты, шнуры, одежда
Полиметилметакрилат (органическое стекло)	-60 ... +100	Детали освещения и оптики, остекление в самолетостроении, на наземном и водном транспорте
Поликарбонаты	-100 ... +135	Точные детали машин и аппаратуры, радио- и электротехника, фотографические пленки и др.
Политетрафторэтилен (тефлон)	-269 ... +260	Химическая, электротехническая, машиностроительная (подшипники) промышленность

5.1.3. Методы испытания полимерных материалов

Ряд методов исследования свойств полимерных материалов отличается от принятых для металлических – сталей, сплавов, цветных металлов и требует дополнительного описания.

Абразивная износостойкость. За показатель истирания образца пластмассы принимается величина уменьшения его объема в кубических миллиметрах на 1 м пути истирания шлифовальной шкуркой № 2 при скорости 30 м/с и нагрузке 10–50 МПа.

Водопоглощение. Водопоглощение характеризуется массой воды, поглощенной образцом при пребывании его в холодной (23 °С) или кипящей (для пластмасс с теплостойкостью выше 100 °С) воде в течение 24 ч, если иное время не оговаривается особо. Определяется взвешиванием предварительно высушенного образца, выдержкой его в воде, вторичным взвешиванием и подсчетом чистого водопоглощения как разности полученных результатов или относительного водопоглощения – изменения массы образца до и после испытаний, отнесенной к массе образца до испытания.

Водопоглощение ячеистых жестких пластмасс. Испытание заключается в измерении количества воды, поглощенной испытываемым образцом, гидростатическим взвешиванием образца после пребывания его в течение заданного времени в дистиллированной воде при (20 ± 2) °С и нормальном давлении.

Вязкость – свойство полимерных материалов оказывать сопротивление необратимому изменению формы.

Деструкция полимерного материала – процесс разрушения макромолекул полимерного материала, приводящий к изменению его свойств.

Динамические модули упругости (в мегапаскалях) и коэффициенты механических потерь при колебаниях консольно закрепленного образца определяются на резонансной установке, обеспечивающей возбуждение колебаний при изгибе и кручении данного образца в интервале частот от 20 до 200 Гц.

Динамический модуль сдвига и тангенс угла механических потерь определяются для установления температуры стеклования, оценки степени поперечного сшивания сетчатых полимеров и границы совместимости полимеров с пластификаторами, изучения влияния кристалличности и ориентации на вязкоупругое поведение полимеров.

Долговечность (статическая усталость, замедление разрушения) – фундаментальная характеристика свойств полимеров, определяемая продолжительностью времени от момента нагружения

до разрушения полимерного тела при постоянных нагрузке и температуре.

Изгиб статический определяется путем приложения нагрузки к середине стандартного образца ($80 \times 10 \times 4$ мм), лежащего на двух опорах. При этом проводятся измерения (в мегапаскалях): а) разрушающего напряжения при изгибе; б) изгибающего напряжения при заданной величине прогиба, равной 1,5 толщины образца для пластмасс, не разрушающихся при изгибе; в) максимального напряжения при изгибе. Изгиб статический жестких пластмасс определяют на образцах размером $15 \times 10 \times 1,5$ мм. При таких испытаниях обычно определяют: а) временное сопротивление (в мегапаскалях) при изгибе; б) прогиб (в градусах) после приложения нагрузки; в) изгибающее напряжение (в мегапаскалях) при заданной величине прогиба. Результаты испытания используются для сравнительной характеристики пластмасс, однако они не могут являться исходными данными для расчета на прочность изделий из пластмасс.

Изгиб статический ячеистых жестких пластмасс. Испытание проводится путем разрушения или прогиба стандартных образцов $120 \times 25 \times 20$ мм, лежащих на двух опорах. Определяются (в мегапаскалях): а) разрушающее напряжение (и его прогиб в миллиметрах в момент разрушения); б) изгибающее напряжение при прогибе ($20 \pm 0,2$) мм.

Кристалличность (степень или коэффициент кристалличности) – характеристика кристаллического состояния полимеров (в процентах), показывающая, какая часть полимера закристаллизована и входит в состав кристаллических областей (кристаллитов). Значение этого показателя (20–80 %) зависит от способов обработки. Соотношение кристаллических и аморфных областей определяет основные свойства полимеров.

Модуль упругости – отношение напряжения (в мегапаскалях) к соответствующей относительной деформации при растяжении или изгибе в пределах пропорциональности; особо выделяется модуль упругости при сжатии ячеистых жестких пластмасс. Метод распространяется на ячеистые жесткие пластмассы с модулем упругости не ниже 5000 МПа и сводится к сжатию образца в виде прямоугольной призмы ($30 \times 30 \times 60$ мм) на испытательной машине с замером нагрузок и деформаций.

Морозостойкость ячеистых эластичных пластмасс определяется коэффициентом морозостойкости: а) по деформации путем определения отношения деформации сжатия образца на 60 % при температуре 20 °С к деформации при заданной пониженной температуре; б) по сравнению величин нагрузки, вызывающей деформацию образца 60 %, при 20 °С и при заданной температуре. Метод характеризуется величиной изменения жесткости материала при пониженной температуре по сравнению с его жесткостью при 20 °С.

Относительная деформация при сжатии ячеистых эластичных пластмасс. Метод определения заключается в измерении высоты образца перед испытанием, выдержке его под ручным прессом с 50 %-м сжатием при 20 °С в течение 72 ч или при 70 °С в течение 22 ч. По истечении заданного времени нагрузку на образец снимают и через 30 мин измеряют высоту. Разность высот относят к первоначальной высоте и выражают в процентах.

Плотность кажущаяся ячеистых пластмасс и губчатых резин. Метод определения заключается в точном измерении объема высушенного до постоянной массы образца точной геометрической формы, взвешивании его в воздухе и подсчете отношения массы образца к его объему.

Прочность полимера на срез. Метод испытания заключается в определении перерезывающей силы при срезе образца (100 × 15 × 10 мм) одновременно по двум плоскостям (образец разрезается на три части).

Растяжение полимерных пленок. Производится на образцах толщиной не более 1,0 мм. При испытаниях используются образцы длиной 150 мм, шириной 10–25 мм при толщине, свойственной данной пленке при одноосном статическом растяжении. Определяют разрушающее напряжение (временное сопротивление), предел текучести и условный предел текучести (в мегапаскалях); относительное удлинение при разрыве и при достижении предела текучести (в процентах).

Растяжение ячеистых жестких пластмасс. При испытании определяют разрушающее напряжение (временное сопротивление) и максимальное напряжение (в мегапаскалях); относительное удлинение при максимальном напряжении и при разрыве (в процентах).

Растяжение ячеистых эластичных пластмасс. При испытании определяют разрушающее напряжение при растяжении – от-

ношение нагрузки, при которой разрушился образец, к начальной площади его поперечного сечения; относительное удлинение (в процентах) при разрыве – отношение приращения длины образца, измеренной в момент разрыва, к его первоначальной длине.

Стабильность размеров ячеистых жестких пластмасс. Метод заключается в определении изменения линейных размеров образцов после их выдержки при определенной температуре (в пределах от -55 до 300 °С) и влажности. Результат изменения размеров (в процентах) определяют после 20 и 48 ч, 7 и 28 сут испытаний.

Стеклование полимеров – переход полимера из высокоэластического состояния в стеклообразное при охлаждении. Характеризуется точкой стеклования – температурой, при которой скачкообразно изменяется коэффициент теплового расширения полимера; изменение же эластических свойств осуществляется значительно более плавно и может происходить в интервале температур в 50 °С – температура стеклования.

Температура плавления – максимальная температура интервала плавления кристаллической фазы кристаллизующихся пластмасс. Используется три метода определения температуры плавления: поляризационно-оптический (ПОА), дифференциально-термический (ДТА) и визуальный (ВА).

Температура потери прочности (ТПП) – температура, при которой стандартный образец разрывается в месте надреза под действием небольшой нагрузки ($2,5$ МПа).

Температура размягчения по Вика (теплостойкость по Вика) – температура, при которой стандартный индентор под действием нагрузки (10 или 50 МПа) внедряется в испытываемый образец, нагреваемый с постоянной скоростью, на глубину 1 мм.

Температура хрупкости при сдавливании сложенного петель образца (толщиной не более $0,5$ мм). Используется для пластмасс с температурой хрупкости ниже нормальной. Регламентируется два режима испытания: статический режим – со скоростью нагружения $0,75$ см/с и динамический режим – со скоростью 2 м/с. Три варианта: А – полный (определяется температура хрупкости, при которой разрушились 50 % образцов); Б и В – неполные (при одной определенной температуре учитывается количество разрушившихся образцов).

Теплостойкость (в градусах Цельсия) по Мартенсу. Метод испытания предусматривает определение температуры, при которой образец $120 \times 15 \times 10$ мм, нагреваемый со скоростью 5°C за 6 мин, под действием постоянного изгибающего момента деформируется на заданную величину. Метод неприменим для материалов с теплостойкостью по Мартенсу ниже 40°C , а также если кривые деформации от температуры имеют S-образную форму.

Толщина пленок и листов. Плоские изделия толщиной до 1,0 мм относят к пленкам; толщиной свыше 1,0 мм – к листам. Измерение толщины производят при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности 65 % стандартными толщиномерами в нескольких местах испытываемого материала.

Ударная вязкость определяется на приборе типа диностата на образцах размерами $(15 \times 10 \times 1,5 \dots 4,5)$ мм с надрезом или без надреза. Ударная вязкость (ударное разрушение) по Изоду определяется испытанием на ударный изгиб консольно закрепленного образца размером $12,7 \times 12,7 \times 63,5$ мм или плоского толщиной не менее 3,2 мм. Испытание проводится на маятниковом копре. Ударная вязкость при двухопорном изгибе определяется на образцах размером $120 \times 15 \times 10$ и $50 \times 6 \times 4$ мм без надреза и с надрезом с указанием положения надреза по отношению к слоям слоистого пластика.

Усталость при циклическом сжатии ячеистых эластичных пластмасс. Метод испытания заключается в определении остаточной деформации материала после его многократного сжатия с частотой 55 цикл/мин и амплитудой деформации 50 %. После 25 тыс. циклов по истечении 30 мин замеряют высоту h образца и вычисляют остаточную деформацию (в процентах):

$$\varepsilon = [(h_0 - h_1) / h_0] 100 \%,$$

где h_0 – высота образца перед испытанием.

5.2. Термопластичные полимеры и пластические массы на их основе

Пластические массы – это материалы на основе природных или синтетических высокомолекулярных соединений, способные перерабатываться в изделия в результате пластической деформации

под влиянием нагревания и давления, а затем сохранять закрепленную в результате охлаждения или отверждения форму. Наиболее полно отражают специфические особенности полимерных материалов принципы, основанные на химических свойствах связующего компонента пластмассы. Исходя из этого принципа все полимеры и пластические массы на их основе могут быть разбиты на две принципиально отличные группы – термопластические, или термообратимые (термопласты), и термореактивные, или термонеобратимые (реактопласты).

Термопласты – полимерные материалы, способные при нагревании переходить из стеклообразного (твердого) в вязкотекучее состояние, не изменяя при этом существенно своей химической структуры. При охлаждении термопласты (или детали из них) снова становятся твердыми и могут быть повторно переработаны с некоторым ухудшением свойств.

Указанные особенности термопластов определяют возможность получения из них деталей различными методами горячего формования, литьем под давлением, прессованием, экструзией, выдуванием, вальцеванием. Готовые детали из термопластов и заготовки (так называемые поделочные пластмассы – листы, трубки, стержни и т. п.) могут обрабатываться резанием на токарных, фрезерных и других станках, подвергаться свариванию и склеиванию.

Обычно к термопластам относят также некоторые полимерные материалы, не обладающие этими явно выраженными свойствами, например фторопласт и целлофан. Линейная структура таких полимеров и методы переработки приближают их к остальным термопластам, хотя межмолекулярное взаимодействие, характерное для этой группы, приводит к потере свойств термопластичности ввиду того, что температура их разложения опережает температуру перехода в вязкотекучее состояние. По физико-механическим свойствам, в основном по модулю упругости, пластические массы могут быть жесткими, полужесткими и мягкими.

5.2.1. Полимерные материалы на основе полиолефинов

К полиолефинам относятся продукты полимеризации этилена, пропилена, бутенов и их сополимеры. Широкое применение этих материалов обуславливается сочетанием высоких эксплуата-

ционных и технологических свойств и самой низкой стоимостью среди всех полимерных материалов.

Основными представителями данного класса полимеров являются такие материалы, как полиэтилен, полипропилен, полистирол и полиизобутилен.

Полиэтилен – полимер аморфно-кристаллического строения, состоящий из линейных (цепных) и линейно-разветвленных макромолекул.

Выпускается полиэтилен в виде гранул или тонкодисперсных порошков (неокрашенных или окрашенных в разные цвета), а также в виде пленок (тонкие пленки прозрачные), листов, блоков, труб, фасонных деталей и т. п.

Различают полиэтилен высокого (ПВД), среднего (ПСД) и низкого (ПНД) давления. Физико-механические свойства полиэтилена приведены в табл. 5.3–5.5 и на рис. 5.3 и 5.4.

Обладающий более высокой плотностью ПНД называют полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП), а ПВД, имеющий меньшую плотность, – полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП).

Молекулярная масса полиэтилена зависит от технологии его получения и колеблется в широких пределах: 18 000–25 000 (полиэтилен I), 25 000–35 000 (полиэтилен II) и выше 70 000 (полиэтилен III) углеродных единиц.

При комнатной температуре ПВД и ПСД состоят из 55–70 % кристаллической фазы, а у ПНД она достигает 80–90 %.

Одной из проблем применения полимерных материалов является их старение под действием внешних условий. В табл. 5.5 приведены данные об атмосферном старении светостабилизированного полиэтилена в условиях Санкт-Петербурга.

Основными видами обработки ПВД и ПНД для получения из них изделий, полуфабрикатов и заготовок являются литье под давлением и экструзия, а также вакуумное и пневматическое формование, экструзии с последующим раздувом (раздувное формование).

При литье под давлением ПВД высокого давления применяют марки и рецептуры с хорошей текучестью (высоким показателем текучести расплава). На соотношение между аморфной и кристаллической фазами полиэтилена высокого давления в отлитом изделии влияют степень кристалличности исходного полимера (гранулята), режим охлаждения расплава и температура литьевой формы.

Таблица 5.3

Физико-механические свойства полиэтилена

Показатели	ПВД	ПНД
Плотность, г/см ³	0,922	0,94–0,96
Временное сопротивление МПа: при растяжении $\sigma_{\text{раст}}$ при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ при срезе $\sigma_{\text{ср}}$	12–15 12 14–17	22–40 20–38 –
Предел текучести, МПа	9–16	–
Относительное удлинение, %	400–600	200–900
Модуль упругости при изгибе, МПа	150–200	650–750
Ударная вязкость образца с надрезом, кДж/м ²	–	2,9–15,0
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	0,0002–0,0004	0,0002 – 0,0006
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	2,2–2,3	2,3–2,4
Электрическая прочность для пленок толщиной 1 мм, кВ/мм	45–60	45–60
Удельное электросопротивление: поверхностное, Ом объемное, Ом · см	$\geq 10^{14}$ 10^{17}	$\geq 10^{14}$ 10^{17}
Температура хрупкости, °С	– 70 и ниже	– 70 и ниже
Температура размягчения, °С	108–115	Выше 125
Теплопроводность, кал/(с · см · °С)	0,00070	0,00096
Удельная теплоемкость при 25 °С, кал/(г · °С)	0,50–0,68	0,55
Коэффициент объемного расширения в интервале температур, °С: 0–50 50–100	0,00067 0,00052	0,0021 0,00055
Усадка, %	1,0–2,0	3,0
Водопоглощение за 30 сут при 20 °С	0,035	0,022

Таблица 5.4

Влияние температуры на модуль упругости при изгибе полиэтилена

Температура, °С	–120	–100	– 80	– 60	–40	–20	0	20	50
Модуль упругости при изгибе, МПа:									
ПВД	–	–	–	1920	1360	740	305	220	97
ПНД	3180	2750	2430	2310	2108	1680	1010	570	166

**Изменение свойств светостабилизированного полиэтилена
при атмосферном старении**

Показатели	Без стабилизатора		Со стабилизатором – сажа ДП100	
	Исходное состояние	После старения в течение 1 года	Исходное состояние	После старения в течение 1 года
σ_p , МПа	13	12	15	15
$\sigma_{p,c}$, МПа	9,5	1,1	9,5	1,1
ε_p , %	560	60	550	80
T_{xp} , °C	-70	-35	-70	-65

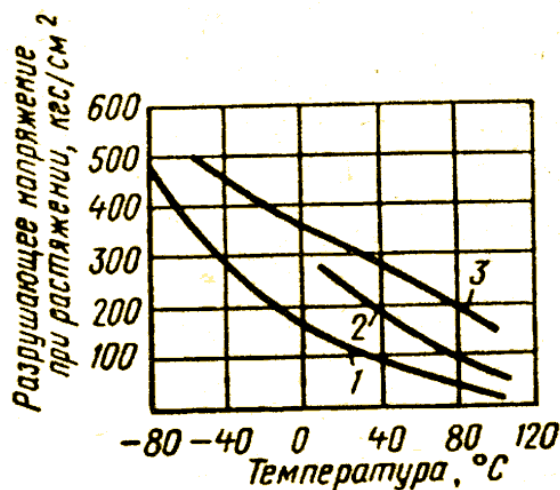


Рис. 5.3. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении от температуры:

1 – полиэтилен высокого давления; 2 – полиэтилен низкого давления с относительной молекулярной массой 30 000; 3 – полиэтилен низкого давления с относительной молекулярной массой 350 000

В зависимости от размера и формы детали, текучести расплава ПВД температура литья находится в пределах от 160 до 230 °C, а температура формы – от 20 до 70 °C. С повышением температуры литья и формы достигается более высокая степень кристалличности полиэтилена и улучшается глянец изделия. Усад-

ка при литье в зависимости от условий впрыска у низковязкого полиэтилена достигает 1,5–3,5 %, а при плохой текучести – 2–4 %. Давление впрыска для ПВД составляет примерно 50–100 МПа.

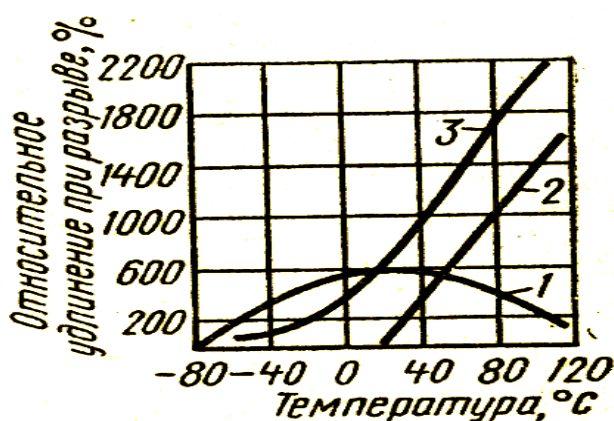


Рис. 5.4. Зависимость относительного удлинения при разрыве от температуры:

1 – полиэтилен высокого давления; 2 – полиэтилен низкого давления с относительной молекулярной массой 30 000; 3 – полиэтилен низкого давления с относительной молекулярной массой 350 000

Для литья под давлением полиэтилена низкого давления, так же как и в случае ПВД, используют марки и рецептуры с хорошей текучестью. В зависимости от размера и формы детали, показателя текучести расплава температура разлива ПНД составляет от 200 до 270 °C, температура формы – от 50 до 70 °C, продолжительность цикла литья – от 30 до 90 с. При повышении температуры литья и формы у полиэтилена низкого давления, так же как и у ПВД, достигается более высокая степень кристалличности полимера и улучшается глянец изделия. Усадка при переработке в зависимости от условий впрыскивания находится в интервале от 2 до 3 %, давление впрыска для ПНД составляет примерно 90–120 МПа. При повышении температуры и давления литья усадка изделий уменьшается.

В табл. 5.6 приведены значения теплоемкости и температурного коэффициента линейного расширения полиэтилена.

Таблица 5.6

**Теплоемкость и температурный коэффициент
линейного расширения полиэтилена**

T, К	Теплоемкость молярная C_p , Дж/(моль·К)		Теплоемкость удельная, Дж/(кг·К)		Температур- ный коэффи- циент линей- ного расши- рения $\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹
	Кристалли- ческий поли- этилен	Аморфный полиэтилен	Полиэтилен высокого давления	Поли- этилен низкого давления	
150	13,14	13,14	–	–	1,080
160	13,89	13,89	1167	1046	1,105
170	14,56	14,56	1170	1050	1,125
180	15,31	15,31	1173	1056	1,145
190	15,98	15,98	1180	1065	1,165
200	16,65	16,65	1188	1080	1183
210	17,32	17,32	1200	1100	1,202
220	17,57	19,87	1220	1130	1,221
230	17,91	21,63	1260	1180	1,240
240	18,12	24,77	1320	1240	1,260
250	18,70	29,08	1410	1315	1,275
260	19,04	30,50	1600	1415	1,292
270	19,66	30,84	1830	1530	1,310
273	19,92	30,92	1900	1565	1,312
280	20,54	31,13	2060	1650	1,325
290	21,13	31,46	–	–	1,340
300	22,01	31,80	–	–	1,350

Для экструзии обычно применяются более высокомолекулярные разновидности полиэтилена как высокого, так и низкого давления, чем в случае производства изделий методами литья, т. е. полиэтилен с более низким показателем текучести расплава. Экструзию производят на одно- и двухшнековых машинах. Температура цилиндра и головки экструдера в случае переработки ПВД обычно составляет от 110 до 130 °С и от 120 до 180 °С; давление расплава полимера в головке экструдера достигает соответственно от 8 до 13 МПа. Экструзией ПВД получают пленки и рулонные

материалы, листы, плиты, трубы, трубки, шланги (в том числе гофрированные), различные профили.

В случае ПНД температура цилиндра и головки экструдера находятся в пределах от 150 до 170 °С и от 180 до 200 °С соответственно; давление расплава полимера в головке экструдера при экструзии ПНД достигает 8–13 МПа. Экструзией ПНД получают пленки и рулонные материалы, листы, плиты, трубы, трубки, изоляцию проводов и кабелей. Основным армирующим наполнителем для ПНД является рубленое стекловолокно; достаточно часто используют дисперсные наполнители (тальк, мел, каолин, древесную муку и др.).

Экструзионное выдувное формование ПВД и ПНД осуществляется идентично и применяется для производства тары (бочек, бутылок, бутылей, канистр, флаконов). Полиэтилен с небольшим показателем текучести расплава (от 0,2 до 1 г/10 мин) хорошо перерабатывается этим методом. Высокая температура расплава полимера и его ускоренное охлаждение в форме позволяют получать выдувные изделия повышенной прозрачности.

Пленки и рулонные ПВД материалы хорошо перерабатываются всеми видами формования (штамповки). Наибольшее распространение получили методы пневмо- и вакуумного формования.

Широко распространено нанесение защитных антикоррозионных покрытий из полиэтилена на стальные поверхности, которое производят различными методами. Наиболее распространенными среди них являются: нанесение защитной пленки в пламени газовых горелок, в псевдоожигенном слое (когда нагретая металлическая деталь помещается в псевдоожигенный слой порошка ПВД) и электростатическое нанесение.

Наличие достаточно высоких температур, используемых в этих методах для оплавления порошкообразного полимера и формирования покрытия с хорошим уровнем адгезионной прочности ПВД – сталь (металл), требует применения термостабилизированных рецептур, предотвращающих глубокое протекание окислительной деструкции (старения) полимера и в то же время допускающих некоторую степень окисления полимера, необходимую для достижения высокой адгезионной прочности.

Механическая обработка блоков, труб и стержней из ПВД и других полиолефинов на токарных и фрезерных станках приме-

няется довольно редко, для этого требуется инструмент специальной заточки. Резку плит и листов из ПЭНП производят с помощью специальных резаков или гильотинных ножниц.

Широко применяется сварка заготовок и деталей. Полиэтилен высокого давления хорошо сваривается методами термоконтактной сварки, сваркой трением, ультразвуковой сваркой и сваркой горячим воздухом. Импульсную термоконтактную сварку используют для соединения пленок.

Так как полиолефины – неполярные полимеры, то склеивание их с другими материалами с помощью высокопрочных полярных конструкционных клеев (эпоксидных, полиуретановых и др.) и достижение высокой адгезионной прочности соединений затруднено и требует предварительной обработки (модификации) поверхности полимера.

В настоящее время полиэтилен нашел широкое применение в различных отраслях промышленности. Так, полиэтилен высокого давления является наиболее распространенным конструкционным материалом среди полиолефинов. Из этого материала изготавливают пленки, применяемые в быту (для упаковки), медицине, сельском хозяйстве. Кроме того, ПВД широко применяется в машиностроении и на транспорте в качестве противокоррозионных покрытий, уплотнений; он используется в виде гофрированных трубок, корпусов для электрических батарей, емкостей для топлива, текстильных шпунелей, отделки интерьеров автомобилей и самолетов, труб различных диаметров и назначения. В электротехнике этот материал используется как изоляция для кабелей дальней связи и высокого напряжения, в виде установочных трубок, корпусов распределительных коробок и корпусов бобин, крышек вентиляторов для электродвигателей и т. п.

В строительстве нашли широкое применение полиэтиленовые трубопроводы для питьевой воды, сточных вод и отопления, фитинги, ведра, баки, мешки и другая тара для строительных и лакокрасочных материалов. Он также используется в виде пленки для защитных покрытий и гофрированных уплотнительных пленок, искусственного травяного покрова; из него изготавливаются различные товары народного потребления – игрушки всех видов, емкости для домашнего хозяйства, бутылки, бочки, контейнеры, упа-

ковочные пленки, трубки, коробки, сборники отходов, бочки для мусора, пленки для хозяйственных сумок и др.

Областями применения ПНД являются машиностроение, транспорт и электротехника. Наиболее часто этот материал применяется для изготовления корпусов электрических батарей, емкостей для топлива, отделки интерьера автомобиля, при производстве труб для газоснабжения и вентиляционных установок, скрубберов, отстойников и оросительных колонн, корпусов центробежных насосов для перекачивания агрессивных сред, в виде упаковочной пленки; для изоляции кабелей высокого напряжения, установочных трубок, корпусов распределительных коробок и индукционных катушек и т. п. В строительстве из ПНД изготавливают трубопроводы холодного питьевого и хозяйственного водоснабжения и трубы для сточных вод, временные сети горячего водоснабжения и отопления, фитинги, ведра, баки и другую тару для строительных и лакокрасочных материалов.

Полипропилен. Полипропилен является продуктом полимеризации пропилена и представляет собой аморфно-кристаллический неполярный термопласт со степенью кристалличности 60–70 %. Это бесцветный, полупрозрачный полимер, иногда с легким бежевым оттенком, окрашиваемый во все цвета с матовым оттенком при высоком поверхностном глянце. Полипропилен имеет повышенные по сравнению с полиэтиленом жесткость, твердость и прочность, но более низкую ударную вязкость (при испытаниях образцов с надрезом).

Ударную вязкость полипропиленовых пластиков можно существенно повысить путем смешения полипропилена с этиленпропиленовыми сополимерами, полиизобутиленом, бутилкаучуком и термоэластопластами, представляющими собой тройные этиленпропилендиеновые сополимеры. Вследствие повышенной жесткости и высокой температуры стеклования ($-5...-15$ °С) механические свойства полипропилена в еще большей степени, чем у полиэтилена, чувствительны к температуре и скорости деформирования. При высоких скоростях растяжения разрушающее напряжение при растяжении полипропилена может стать меньше предела его текучести, характер разрушения полимера при этом изменится: от пластического оно перейдет к квазихрупкому.

Полипропилен состоит из макромолекул линейного строения и отличается преобладанием кристаллической фазы, обуславливающей сравнительно узкий температурный интервал перехода из твердого в вязкотекучее состояние. Так, при 155 °С полипропилен, не воспринимающий деформирующих нагрузок, находится в твердом состоянии, а при 170 °С полностью переходит в расплав. Поэтому детали из полипропилена могут эксплуатироваться при температуре не выше 130–140 °С. Полипропилен выпускают в виде тонкодисперсных порошков и гранул, а также в виде пленок.

Основные физико-механические и электрические свойства полипропилена приведены в табл. 5.7, 5.8.

Таблица 5.7

Физико-механические свойства полипропилена

Показатель	Величина
Плотность, г/см ³	0,90–0,91
Временное сопротивление, МПа:	
при растяжении $\sigma_{\text{раст}}$	25–40
при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$	70–80
при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$	До 80
Относительное удлинение при растяжении, %	200–800
Модуль упругости при изгибе, МПа	670–1190
Предел текучести, МПа	25–35
Относительное удлинение при пределе текучести, %	10–20
Ударная вязкость образца с надрезом, кДж/м ²	5–8
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	2,2
Электрическая прочность, кВ/мм	28–40
Теплостойкость (без нагрузки), °С	150
Хладостойкость, °С	От –5 до 15
Температура плавления, °С	Не ниже 160

Полипропилен не гигроскопичен, его диэлектрические свойства почти не зависят от влажности воздуха. При комнатной темпе-

ратуре он практически не растворим в большинстве органических растворителей, хотя в некоторых из них интенсивно разбухает. При температуре более 80 °С растворяется в ароматических углеводородах, например в ксилоле и толуоле. Полипропилен отличается химической стойкостью по отношению к действию различных агрессивных сред: кислот, щелочей и т. п.

Таблица 5.8

Теплоемкость и температурный коэффициент линейного расширения полипропилена

T, К	Теплоемкость молярная C_p , Дж/(моль · К)		Теплопроводность λ , Вт/(м · К)	Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$
	Полипропилен изотактический (плотность 0,937 т/м ³)	Полипропилен атактический (плотность 0,850 т/м ³)		
150	38,29	38,29	0,126	0,56
160	40,38	40,38	0,130	0,55
170	42,36	42,36	0,133	0,54
180	44,35	44,35	0,136	0,53
190	46,24	46,24	0,140	0,52
200	48,12	48,12	0,143	0,51
210	50,21	50,21	0,146	0,503
220	52,30	52,30	0,150	0,495
230	54,19	54,19	0,153	0,485
240	56,07	56,07	0,156	0,476
250	57,95	—	0,160	0,467
260	59,83	71,13	0,163	0,458
270	61,82	75,88	0,166	0,450
273	63,81	80,63	0,167	0,448
280	66,94	83,68	0,170	0,443
290	70,08	86,17	0,173	0,435
300	73,22	88,70	0,176	0,426

Основными способами получения изделий из полипропилена являются методы литья под давлением, экструзии и прессования.

Полипропилен перерабатывается всеми методами переработки термопластов. Операции по изготовлению из него заготовок и деталей различного назначения, а также его обработка подобны переработке полиэтилена, но производятся при более высоких температурах процессов.

Метод литья под давлением широко используется при получении заготовок, деталей и изделий различного назначения. При этом рекомендуется использовать литьевые машины с предпластикацией, параметры переработки зависят от свойств перерабатываемой композиции (показатель текучести расплава полимера, наличие наполнителей и др.). Для получения качественных деталей и изделий рекомендуется применять запорные форсунки.

Литье под давлением выполняют при температуре расплава полимера от 270 до 300 °С и температуре литьевой формы от 20 до 100 °С. Повышение температуры формы обеспечивает улучшенный глянец на поверхности. Давление впрыска достигает 120 МПа, при этом желательна длительная выдержка под давлением. Усадка в направлении течения составляет от 1,3 до 2 %, а поперек – от 0,8 до 1,8 %.

Экструзию полипропилена производят на одно- и двухшнековых машинах. Наилучшие результаты достигаются на установках со шнековым механизмом кратковременного давления. Температура экструзии находится в диапазоне от 235 до 270 °С, а давление в головке экструдера – от 8 до 12 МПа. Основным армирующим наполнителем для экструзионных и литьевых марок полипропилена является рубленое стекловолокно. Для упрочнения полипропилена, как и полиэтилена, чаще используют дисперсные наполнители: технический углерод, аэросил, химически осажденный мел, тальк, древесную муку, отходы хлопковых производств и др.

Экструзионное выдувное формование используют для изготовления тары различного объема. При выдувании крупногабаритных сосудов высокую прочность изделий получают двухосной вытяжкой. Пленки и рулонные полипропиленовые материалы хорошо перерабатываются всеми видами формования (штамповки).

Механическая обработка полипропилена. Для обработки стержней, труб, плит или листов из полипропилена на обычных ме-

таллорезущих токарных и фрезерных станках требуются специальные оснастка и заточка инструмента. В большинстве случаев при данной операции охлаждение не требуется.

Склеивание. Вследствие неполярности поверхности полипропилена достижение высокой адгезионной прочности при использовании конструкционных эпоксидных и полиуретановых клеев невозможно без предварительной подготовки поверхности. Основные методы модификации поверхности полипропилена такие же, что и полиэтилена.

Сварка. Полипропилен хорошо сваривается теми же методами, что и полиэтилен: горячим газом, фрикционным способом и нагревательным элементом. Высокочастотная сварка ненаполненных композиций невозможна.

Областями применения полипропилена являются: машиностроение и транспортное строительство – газоходы, сильфоны, лопасти вентилятора, корпуса насосов, вентиляторы, тьюбики для красок, гильзы для шпульт; электротехника – корпуса трансформаторов, крепежные детали для выводов кабеля, детали антенн, изоляция для различных по назначению проводов и проволок и т. п. В строительстве изделия из полипропилена представлены направляющей арматурой, моечными баками, трубопроводами и радиаторами отопления.

Широко применяется полипропилен для изготовления товаров народного потребления. Наибольшее распространение получили полипропиленовые детали посудомоечных и стиральных машин, детали пылесосов и кухонных приборов; широко используются высокопрочные пленки и посуда, чемоданы, коробки для инструмента, транспортировочная тара, бытовые контейнеры, стерилизуемые медицинские инструменты, аптечная посуда, упаковочная лента, канаты и тросы.

Еще одной областью использования полипропилена являются детали и покрытия спортивных сооружений; например, из полипропилена изготавливают искусственные травяные покрытия и лыжные трассы.

В табл. 5.9 приведены данные об удельной теплоемкости ряда полимеров на основе полиолефинов, выпускаемых зарубежными фирмами. Аналогами зарубежных материалов SBuna (L) является полиэтилен низкого давления; SBuna (H) – полиэтилен высокого

давления с частично упорядоченной структурой; Montecatine – полипропилен изотактический.

Таблица 5.9

**Значения удельной теплоемкости полимерных соединений
на основе полиолефинов**

T, К	SBuna (L)	SBuna (H)	Montecatine	T, К	SBuna (L)	SBuna (H)	Montecatine
120	0,82	0,53	0,39	200	1,31	1,21	0,98
130	0,88	0,61	0,48	220	1,45	1,40	1,11
140	0,94	0,69	0,55	240	1,60	1,61	1,24
150	1,00	0,78	0,63	260	1,75	1,84	1,38
160	1,05	0,86	0,70	273	1,86	2,01	1,46
170	1,12	0,92	0,75	280	1,92	2,13	1,51
180	1,18	1,03	0,79	290	2,00	–	1,59
190	1,24	1,12	0,91	300	2,10	2,51	1,66

5.2.2. Полимерные материалы на основе полистирола

К данному классу полимеров относятся полистирол и его сополимеры, а также модифицированный полистирол, полученный методом блок-сополимеризации стирола с каучуком. В связи с низкой стоимостью исходного сырья, удовлетворительными физико-механическими свойствами и разнообразием технического использования полимерные материалы на основе стирола по объему производства занимают третье место после полиолефинов и поливинилхлорида.

Полимерные материалы на основе стирола выпускают пяти основных видов: полистирол общего назначения; ударопрочный полистирол; акрилонитрилбутадиенстирольные пластики (АБС-пластики); сополимеры стирола; вспенивающийся полистирол. Полистирол представляет собой твердый, жесткий и прозрачный полимер без запаха и вкуса.

Полистирол общего назначения и ударопрочный полистирол. Полистирол общего назначения получают полимеризацией мономерного стирола. Обычно применяется аморфный (атактический) полистирол с молекулярной массой 50–300 тыс. Увеличение молекулярной массы приводит к уменьшению текучести расплава,

которая может изменяться от 2 до 10 г/10 мин; повышаются прочность при растяжении и теплостойкость. В то же время такие свойства, как твердость и модуль упругости при изгибе, от молекулярной массы зависят незначительно. Следует отметить, что ударная вязкость полистирола весьма мала и находится в пределах от 19,6 до 27,4 кДж/м², что делает его практически неприменимым для деталей низкотемпературного назначения, эксплуатируемых в условиях динамического нагружения, и резко сужает область его низкотемпературного назначения. Дополнительным ограничением по применению полистирола в качестве низкотемпературного материала является то, что в процессе эксплуатации его хрупкость увеличивается из-за старения полимера.

Ударопрочный полистирол представляет собой продукт сополимеризации стирола с каучуком. Это твердый непрозрачный продукт белого цвета. Он имеет двухфазную структуру: непрерывная фаза (матрица) образована полистиролом; дискретная (микродель) – частицами овальной формы размером 1–5 мкм, окруженными тонкой пленкой привитого сополимера стирол–каучук, внутри частиц содержится оклюдированный полистирол. Материал обладает свойствами термопласта и сохраняет свою структуру в расплаве. При одинаковом содержании исходного каучука объем микродели в ударопрочном полистироле можно изменять, варьируя условия получения материала. Полистирол получают методами блочно-суспензионной полимеризации и полимеризации в массе.

В зависимости от методов изготовления различают блочный (отличается высокими показателями диэлектрических свойств), эмульсионный (имеет повышенные механические характеристики) и суспензионный (по электроизоляционным свойствам приближается к блочному полистиролу, а по механическим – к эмульсионному) полистирол.

Основными достоинствами полистирола являются: отличные диэлектрические характеристики, высокий коэффициент лучепреломления, отсутствие хладотекучести, абсолютная стойкость к воде. В то же время полистирол имеет низкую деформационную теплостойкость (70–80 °С по Мартенсу), невысокие значения удельной ударной вязкости (до 200 Дж/см²) и химической стойкости. Основные свойства полистирола приведены в табл. 5.10–5.12

Ударопрочный полистирол обладает высокой ударной вязкостью и способен выдерживать значительные ударные нагрузки без разрушения. По ударной прочности его подразделяют на три группы: высокой, средней и низкой ударопрочности (см. табл. 5.11).

Электрические свойства ударопрочного полистирола такие же, как и у полистирола общего назначения. Ударопрочный полистирол растворим в ароматических и хлорированных углеводородах. Он устойчив к действию растворов солей, минеральные и растительные масла оказывают на него слабое действие. При действии бензина, керосина, кетонов, высших спиртов, этилового спирта, эфирных масел его физико-механические свойства ухудшаются. Особенно вредно действие окислителей и ультрафиолетового излучения. Основными недостатками ударопрочного полистирола являются низкие термо- и светостойкость, что обусловлено наличием каучуковой фазы.

Таблица 5.10

Основные свойства полистирола

Показатели	Полистирол	
	общего назначения	ударопрочный
Плотность, г/см ³	1,050–1,070	1,050–1,080
Временное сопротивление, МПа: при растяжении при изгибе	Не ниже 39 Не ниже 70	35–45 –
Относительное удлинение при растяжении, %	2–3	15–40
Модуль упругости, МПа	–	2000–2500
Ударная вязкость, кДж/м ² : без надреза с надрезом	– –	35–70 7–15
Удельная ударная вязкость, Дж/см ²	Не ниже 100	–
Теплостойкость по Вика, °С	Не ниже 100	65–74
Температура, °С: плавления стеклования	Не ниже 175 80–82	– –
Теплопроводность, Вт/(м · °С)	0,09–0,14	–
Удельная теплоемкость, кДж/(кг · °С)	1,26–1,34	–
Деформационная теплоемкость при нагрузке 1,85 МПа, °С	78–80	–
Тангенс угла диэлектрических потерь	Не более 0,05	Не более 0,05

Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · см	Не менее 10 ¹³	Не менее 10 ¹³
Водопоглощение за 24 ч, %	0,01–0,07	–

Полистирол общего назначения легко перерабатывается в изделия обычными методами, применяемыми для термопластов. Основными методами переработки являются литье под давлением и экструзия. Изделия из полистирола склеивают (при помощи растворителей) и сваривают. Полистирол окрашивается неорганическими пигментами, растворимыми органическими красителями, а также их концентратами.

Ударопрочный полистирол также перерабатывается в изделия обычными для термопластов методами, в первую очередь экструзией в интервале температур от 130 до 190 °С и литьем под давлением в интервале температур от 190 до 230 °С. Экструзией получают листы пленки, трубы, профильные и полые изделия. Такие изделия легко склеиваются и свариваются.

Таблица 5.11

Классификация полистирола по ударопрочности

Ударопрочность	Ударная вязкость образцов с надрезом (не менее), Дж/м ²	
	по Шарпи	по Изоду
Высокая	9000	70
Средняя	6000	–
Низкая	3000	34

Ударопрочный полистирол подвергается механической обработке (обточке, распиловке и т. п.). Поверхность материала лакируется и металлизирована.

Полистирол общего назначения широко применяют как литьевой и декоративный материал, главным образом для изготовления предметов народного потребления (посуды, игрушек, осветительной аппаратуры, упаковки для пищевой и медицинской промышленности, авторучек, панелей приборов, кассет и др.).

Полистирольную пленку и нити используют в электротехнике для изоляции и изготовления конденсаторов, а пленку, кроме того, для упаковки. Полистирол применяют в производстве строи-

тельных материалов для изготовления изделий, работающих под небольшими механическими нагрузками (панелей, облицовочных плиток, дверных ручек и др.). Блочный полистирол имеет самое высокое содержание остаточного мономера, поэтому применение его в пищевой промышленности ограничено.

Для производства изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, используется главным образом суспензионный полистирол.

Ударопрочный полистирол применяют для изготовления различных технических изделий и товаров народного потребления, к которым предъявляются требования повышенной ударной прочности. К ним относятся крупногабаритные изделия: двери и внутренние части домашних холодильников, радиоприемников, телефонных аппаратов, магнитофонов, контейнеров, ящиков, коробок и тары, контактирующей с пищевыми продуктами.

Таблица 5.12

Значения теплоемкости полистирола

Температура T , К	Теплоемкость молярная C_p , Дж/(моль · К) (полистирол атактический)	Теплоемкость удельная c_p , Дж/(кг · К)		
		Полистирол общего назначения	Полистирол блочный	Полистирол ударопрочный
150	64,0	619	–	–
160	68,37	655	–	–
170	72,4	698	957	1045
180	76,40	730	976	1052
190	80,2	770	1001	1061
200	84,2	805	1016	1084
210	88,4	844	1041	1110
220	92,8	885	1060	1136
230	97,1	957	1082	1158
240	101,5	970	1106	1182
250	105,6	1021	1128	1205
260	109,7	1050	1164	1228
270	114,2	1098	1203	1251
273	115,1	1112	1215	1257
280	118,7	1135	1236	1280

290	123,0	1176	1252	1302
300	127,2	1215	1266	1325

Акрилонитрилбутадиенстирольные пластики и материалы на основе сополимера стирола. Акрилонитрилбутадиенстирольные пластики (АБС-пластики) – группа конструкционных материалов, аналогичных по строению ударопрочному полистиролу. Получают их сополимеризацией стирола с акрилонитрилом (сополимер АБС) или метилметакрилатом (сополимеры МСП) в присутствии бутадиенового или бутадиенстирольного каучука. АБС-пластики содержат 5–25 % бутадиенового или бутадиенстирольного каучука, 15–30 % акрилонитрила и стирола.

Сополимеры стирола представляют собой двух-, трехкомпонентные сополимеры с акрилонитрилом (САН), метилметакрилатом (МС) и тройной – с метилметакрилатом и акрилонитрилом (МСН). Сополимеры САН – аморфные, прозрачные, твердые материалы, содержащие обычно 24 % акрилонитрила; выпускаются также сополимеры, содержащие 5–30 % акрилонитрила.

АБС-пластики различных марок отличаются друг от друга прочностью, текучестью расплава, деформационной способностью, теплостойкостью, ударной прочностью. Некоторые из них обладают повышенной стойкостью к старению, повышенной атмосферостойкостью, антистатическими свойствами, улучшенным блеском. МСП-пластики производятся прозрачными или замутненными. Коэффициент светопропускания прозрачного неокрашенного МСП-пластика равен 75 %, окрашенного полупрозрачного – не менее 40 %.

АБС-пластики характеризуются значительно более высокими прочностью при растяжении, жесткостью и устойчивостью к действию динамических нагрузок, чем ударопрочный полистирол. По сравнению с ударопрочным полистиролом они имеют большую ударную прочность, термо- и химическую стойкость; обладают большей твердостью и прочностью при изгибе, чем полиэтилен и поливинилхлорид. Основные свойства пластиков приведены в табл. 5.13 и 5.14.

Акрилонитрилбутадиенстирольные пластики перерабатывают теми же способами, что и ударопрочный полистирол, однако температура и давление при переработке из-за более высокой вязкости расплава АБС-пластика должны быть повышены. Сополимеры стирола легко перерабатываются обычными методами, в первую очередь литьем под давлением.

Таблица 5.13

Основные свойства АБС- и МСП-пластиков

Показатели	АБС-пластики	МСП-пластики
Плотность, г/см ³	1,020–1,040	1,050–1,100
Временное сопротивление, МПа:		
при растяжении	40–50	60–70
при изгибе	50–80	90–100
Относительное удлинение при растяжении, %	15–30	15–25
Модуль упругости при изгибе, МПа	1500–3000	–
Теплостойкость по Вика, °С	104–115	100–110
Водопоглощение за 24 ч, не более, %	0,02	–

Акрилонитрилбутадиенстирольные пластики, особенно материалы на основе сополимеров стирола, перед переработкой рекомендуется подсушивать при температуре от 75 до 80 °С в течение 3–4 ч в слое толщиной не более 2–3 см. Наличие влаги в сополимере приводит к получению изделий с пониженной механической прочностью и дефектом поверхности (расслоение, трещины, раковины, пузыри). Данные пластики широко применяют для изготовления крупных деталей автомобилей – деталей корпусов и отделки, корпусов приборов теле- и радиоаппаратуры, теле-

фонов, деталей машин, механизмов, сантехнического оборудования, труб, арматуры и другого оборудования.

Из МСП-пластиков изготавливают прозрачные и замутненные мелкие и крупногабаритные изделия сложной формы (детали аппаратуры магнитной записи, канцелярские товары, детали холодильников, изделия медицинского назначения и др.). Сополимеры стирола широко используются во всех отраслях промышленности.

Сополимеры САН применяют для изготовления изделий культурно-бытового назначения, оптических деталей черного цвета, технических изделий, в том числе с повышенными диэлектрическими свойствами, а также в деталях автомобилей, корпусов и отдельных деталях радиоприемников, магнитофонов, телефонных аппаратов, фотоаппаратов и др.

Благодаря высокой прозрачности из сополимера МС изготавливают детали светотехнического назначения, автомобилей, а также галантерейные товары и канцелярские принадлежности. Сополимер МСН применяется для изготовления крупногабаритных и тонкостенных изделий в автомобильной и радиотехнической промышленности, в приборостроении и др.

Таблица 5.14

Основные свойства материалов на основе сополимеров стирола

Показатели	САН	МС	МСН
Плотность, г/см ³	1,000–1,040	1,120–1,140	1,100–1,150
Временное сопротивление, МПа: при растяжении при изгибе	50–60 100–110	– 100–110	– 100–120
Относительное удлинение при растяжении, %	1–2	1–3	1–3
Ударная вязкость, кДж/м ² : без надреза с надрезом	– 1,9	20 –	25 –
Теплостойкость по Вика, °С	100–105	105	102–106
Температура начала тепловой деформации под нагрузкой 1,25 МПа, °С	75–80	75–78	75–78
Усадка при литье, %	0,4–0,8	0,4–0,6	0,4–0,6
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · см	10 ¹²	10 ¹¹	10 ¹¹

В табл. 5.15 приведены значения удельной теплоемкости ряда полимеров на основе полистирола, выпускаемых зарубежными фирмами.

Таблица 5.15

**Значения удельной теплоемкости полимерных соединений
на основе полистирола**

<i>T</i> , К	BWBuna	P60 Buna	<i>T</i> , К	BWBuna	P60 Buna
120	0,515	0,405	200	0,825	0,765
130	0,550	0,440	220	0,915	0,870
140	0,585	0,475	240	1,010	0,960
150	0,625	0,520	260	1,105	1,050
160	0,660	0,560	273	1,170	1,100
170	0,700	0,610	280	1,205	1,130
180	0,740	0,660	300	1,300	1,215
190	0,780	0,715			

Аналогом зарубежных материалов BW Buna и P60 Buna является полистирол аморфный.

5.2.3. Полимерные материалы на основе поливинилхлорида

Поливинилхлорид (ПВХ) – высокомолекулярный продукт полимеризации винилхлорида, представляющий собой термопластичный полимер преимущественно линейного строения. Это твердый продукт белого цвета, имеющий температуру стеклования 70–80 °С, температуру вязкого течения 150–200 °С. Степень полимеризации промышленного поливинилхлорида составляет 100–2500, степень кристалличности такого полимера достигает 10 %. В особых лабораторных условиях удастся получить полимер со степенью кристалличности до 35 %. Свойства порошкообразного поливинилхлорида приведены в табл. 5.16.

Поливинилхлорид нерастворим в мономере (винилхлориде), в воде, спирте, бензине и многих других растворителях. Его растворимость уменьшается с увеличением степени полимеризации и зависит от метода получения.

Свойства поливинилхлорида можно модифицировать смешением его с другими полимерами или сополимерами. Так, ударная прочность повышается при смешении поливинилхлорида

с хлорированным полиэтиленом, хлорированным или сульфохлорированным бутилкаучуком и сополимерами стирола.

Рационально использование смеси различных стабилизаторов, эффективность которых в первую очередь зависит от их дисперсности (чем больше активная поверхность, тем сильнее стабилизирующее действие), от тщательности распределения в массе полимера и присутствия в композиции других компонентов.

В качестве смазывающих веществ применяют алифатические карбоновые кислоты и их кальциевые, свинцовые и другие соли, низкомолекулярный полиэтилен, а также различные природные и синтетические воска и минеральные масла.

Для окрашивания изделий из винипластов используются пигменты и красители на основе фталоцианина, свинцовые белила, трехосновный сульфат свинца, двухосновный фосфид свинца, а также и двуокись титана.

Таблица 5.16

**Физические свойства порошкообразного суспензионного
поливинилхлорида**

Показатели	Зерна								
	пористые			монолитные			неоднородные		
Плотность, г/см ³	1,419	1,402	1,401	1,396	1,392	1,400	1,307	1,345	1,246
Содержание монолитных зерен, %	0	16	12	71	77	85	45	58	26
Насыпная масса, г/см ³ :									
до утряски	0,48	0,55	0,55	0,75	0,57	0,62	0,57	0,46	0,49
после утряски	0,62	0,68	0,67	0,88	0,73	0,81	0,77	0,74	0,67
Суммарная пористость порошка, %	56	52	52	37	48	42	43	50	46
Средний диаметр зерен, мкм	125	170	70	110	75	27	55	29	46
Сыпучесть, г/с	33	33	29	24	30	37	43	50	44

Наполнители и модификаторы вводят в композицию для удешевления изделий и улучшения их эксплуатационных свойств. В качестве наполнителей применяют карбонат кальция, асбест, молотый кварц, древесную муку, активные глины, газовую сажу.

Модификаторы, например хлорированный полиэтилен, некоторые виды каучука, карбонат кальция, обработанный воском, значительно улучшают прочность винипласта, но одновременно снижают его стойкость в агрессивных средах и атмосферном воздухе.

Пластификаторы применяют для повышения технологических свойств и улучшения обрабатываемости винипластов.

Основные свойства винипластов приведены в табл. 5.17 и 5.18. При применении винипластов следует учитывать, что их прочностные свойства при температуре выше 60 °С резко ухудшаются; при низких температурах повышается их хрупкость.

Изделия из винипласта получают каландрированием, пресованием, экструзией, литьем под давлением, пневмо- и вакуумным

формованием. Винипласт хорошо поддается механической обработке на обычных станках; легко сваривается с помощью сварочного прутка горячим воздухом при температуре 230–250 °С и хорошо склеивается различными клеями (в основном на основе поливинилхлорида и перхлорвинилового смолы). Прочность сварных и клеевых соединений достигает 80–90 % прочности основного материала.

Таблица 5.17

Основные свойства винипластов

Показатель	Величина
Плотность, г/см ³	1,38–1,40
Временное сопротивление, МПа: при растяжении $\sigma_{\text{раст}}$ при статическом изгибе $\sigma_{\text{изг}}$	45–70 70–120
Временное сопротивление, МПа: при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ при кручении $\sigma_{\text{кр}}$	60–90 40–50
Относительное удлинение при растяжении, %	10–50
Удельная ударная вязкость для пластин с надрезом, кДж/м ²	7–15
Модуль упругости при растяжении, МПа	2600–3000
Теплостойкость по Мартенсу, °С	65–70
Температура размягчения по Вика, °С	75–90
Температура хрупкости, °С	75
Морозостойкость, °С	Не более –10
Теплопроводность, Вт/(м · °С)	0,15–0,16
Удельная теплоемкость, кДж/(кг · °С)	1,13–1,26
Водопоглощение за 24 ч при 20 °С, %	0,4–0,6
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте: 50 Гц 1 МГц	0,04 0,025
Удельное электрическое сопротивление, Ом · см: объемное поверхностное	(1...10) (10 ¹² ...10 ¹⁶) 10 ¹⁶

Таблица 5.18

Механические свойства винипластов

Показатели	Температура, °С										
	-196	-75	-20	0	20	40	60	75	100	130	150
Временное сопротивление при растяжении, МПа	110	120	90	70	50	40	30	20	4	2	1
Относительное удлинение при растяжении, %	0	0	0	8	20	30	60	200	350	80	50
Длительная прочность при растяжении, МПа	–	–	–	25	20	10	4	15	–	–	–

Винипласт применяют в качестве конструкционного материала в химической промышленности для изготовления ванн, емкостей, трубопроводов, запорной арматуры, футеровки (табл. 5.19).

Таблица 5.19

Основные области применения поливинилхлорида

Суспензионный поливинилхлорид	Латексный поливинилхлорид
Кабельный материал, свето- и термостойкий изоляционный материал, пленки, искусственная кожа, медицинский пластикат, свето- и термостойкий шланговый материал, пленки, галантерейные изделия, лаковый перхлорвинил, производство винипласта; кордоленты, искусственные подошвы, линолеум, производство низкомолекулярного перхлорвинила	Прочные пластикаты и мягкие пленки, изоляция, искусственная кожа, фольга, щетина, техническая паста для уплотнения, жесткая пленка, микропористые сепараторы, производство винипласта, труб, стержней, твердых формовочных деталей, пенопластов, формопластов, лаков

Изделия из винипласта используются в системах коммунального водоснабжения, канализации, в строительстве в качестве отделочных материалов, кровельных листов, оконных рам; в качестве материала для тары и бытовых товаров – сосудов, контейнеров, флаконов.

Еще одна область применения поливинилхлорида – защитные покрытия. Некоторые физико-механические показатели и эксплуатационные характеристики покрытий из винипласта приведены в табл. 5.20.

Таблица 5.20

Основные свойства покрытий из винипластов

Показатели	Материал покрытия	
	1*	2*
Плотность, г/см ³	1,38	1,20–1,30
Временное сопротивление при растяжении $\sigma_{\text{раст}}$, МПа	45–60	10
Твердость, НВ	1,5–1,6	–
Морозостойкость, °С	–10 (–50)**	–15
Теплостойкость по Мартенсу, °С	65	–
Свариваемость	Горячими газами с помощью прутков, ТВЧ	Горячими газами с помощью прутков, ТВЧ
Вид материала, используемого для покрытия	Ленты, пластины, листы	Листы
Способ крепления покрытия к металлу	С помощью эпоксидных и других клеев	С помощью эпоксидных и других клеев
Максимальная температура эксплуатации, °С	60	40
Защищаемые объекты	Химическая аппаратура, трубопроводы	Химическая аппаратура
Водопоглощение за 24 ч, %	0,4–0,6	0,3–0,4

* 1 – поливинилхлорид непластифицированный (винипласт), 2 – поливинилхлорид пластифицированный (пластикат листовой, прокладочный).

** Для ударопрочного винипласта.

Эластичные массы на основе поливинилхлорида (пластикаты). Пластикат – техническое название термопластичных смесей пластифицированного и подвергнутого термомеханической пластикации поливинилхлорида. В состав пластиката, кроме ПВХ и пластификатора, входят стабилизаторы (термостабилизаторы и антиоксиданты), наполнители, смазки и пигменты. Размер частиц порошкообразных стабилизаторов, наполнителей, пигментов и смазок не должен превышать 2–10 мкм. В производстве пластикатов используют ПВХ, полученный суспензионной полимеризацией или полимеризацией в массе, со среднечисловой молекулярной массой 90–115 тыс. Пластификаторы вводят в композицию в количестве от 30 до 90 % от массы поливинилхлорида.

При выборе пластификатора следует учитывать его физические свойства, совместимость с полимером, стойкость к внешним воздействиям, токсичность, огнестойкость и т. д. В качестве пластификаторов применяют вещества, хорошо или ограниченно совместимые с поливинилхлоридом. К ним относятся диалкилфталаты и трикрезилфосфат. Ограниченно совместимыми пластификаторами являются диоктилсебацинат, адипинаты, триоктилфосфат, полипропиленадипинат и поли-пропиленсебацинат.

Для получения пластиката с высоким электрическим сопротивлением и морозостойкостью до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ применяют фталаты, а с морозостойкостью до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ – смеси ограниченно совместимых низкомолекулярных пластификаторов с хорошо совместимыми пластификаторами. Весьма эффективный способ повышения морозостойкости пластификатора – введение в композицию бутадиеннитрильного каучука.

Антиоксиданты – фенолы, эпоксицированные растительные масла вводятся в отношении 0,02–0,5 % от массы пластификатора. Они повышают атмосферо- и светостойкость пластиката. Антиоксиданты предотвращают деструкцию поливинилхлорида и пластификатора. Количество наполнителей обычно не превышает 30 % от массы поливинилхлорида. В качестве наполнителей используют каолин, аэросил, диоксид титана, тальк, асбест.

Основные свойства поливинилхлоридного пластиката приведены в табл. 5.21 и 5.22.

Таблица 5.21

Свойства поливинилхлоридного пластика различного назначения

Показатели	Изоляция проводов		Оболочка кабелей		Электрорепродуцирующие пластики	Прочие пластики*
	общего назначения	высокотемпературная (до 105 °С)	общего назначения	для арктических условий		
Плотность, г/см ³	1,27–1,30	1,23–1,29	1,22–1,29	1,15–1,17	2,90–4,10	–
Временное сопротивление при растяжении, МПа (20 °С)	20–25	14–22	14–18	11–18	10–26	5–18
Относительное удлинение при растяжении, % (20 °С)	260–360	250–380	220–350	120–440	70–250	60–300
Удельное объемно-электрическое сопротивление, ГОм · м: при 20 °С при 40 °С	1,10–5,10 1,10–7,10	1,10–8,10 3,10–5,10	1–10 –	1–10 –	1–10 –	– –
Электрическая прочность, кВ/мм	27–37	29–40	–	–	–	–
Морозостойкость, °С	До –50	До –50	До –50	До –65	До –45	До –50
Температура разложения,	220–250	243–255	210–230	220–240	–	165–200

°С						
Водопоглощение за 24 ч при 20 °С, %	0,05 – 0,2	0,1	0,3	0,6	–	1,5
Оптимальная температура расплава при переработке, °С	165–175	170–175	155–180	175–185	–	155–180

* Прокладки, трубки, профили, эластичные резервуары.

Таблица 5.22

Свойства * поливинилхлорида с пластификатором **

Температура T, K	Массовое содержание бутилбензинфталата-160 в поливинилхлориде, %								
	19,1			16,7			23,0		
	$\lambda, \text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$C_v\cdot 10^6, \text{Дж}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{К}^{-1}$	$a, \text{м}^2\cdot\text{ч}^{-1}$	$\lambda, \text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$C_v\cdot 10^6, \text{Дж}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{К}^{-1}$	$a, \text{м}^2\cdot\text{ч}^{-1}$	$\lambda, \text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$C_v\cdot 10^6, \text{Дж}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{К}^{-1}$	$a, \text{м}^2\cdot\text{ч}^{-1}$
250	1,32	1,21	41,1	1,30	1,18	43,5	1,31	1,09	42,3
260	1,35	1,22	40,6	1,41	1,29	41,9	1,38	1,20	41,3
273	1,38	1,25	40,0	1,56	1,44	40,0	1,48	1,34	40,0
280	1,40	1,27	39,6	1,64	1,52	38,9	1,53	1,42	39,3
290	1,42	1,32	39,1	1,76	1,64	37,4	1,61	1,52	38,3
300	1,45	1,44	38,61	1,88	1,75	36,0	1,68	1,63	37,3

* λ – теплопроводность; C_v – теплоемкость; a – температуропроводность.

** Поливинилхлорид на основе смеси РС 40 с добавкой пластификатора бутилбензинфталата-160 (США).

Смазки обеспечивают переработку пластика и улучшают внешний вид изделий. В качестве смазок применяют стеарин, стеа-

риновую кислоту, стеараты кальция, кадмия, бария и свинца в количестве от 1 до 3 % от массы.

Пластикаты перерабатываются в изделия на экструдерах, прессах и литьевых машинах. Температура переработки гранул пластиката должна быть примерно на 5 °С выше, чем при пластикации.

Пластифицированный поливинилхлорид имеет высокие электроизоляционные свойства, обладает атмосферостойкостью, влагонепроницаемостью, хорошей эластичностью. Изоляционный пластикат и пластикат для защиты оболочек на проводах, кабелях и телефонных шнурах эксплуатируются в интервале температур от -60 до 70 °С, а спиральные телефонные шнуры от -30 до 55 °С.

Пластикаты широко применяются для изготовления изделий медицинского назначения и товаров народного потребления, а также во многих других отраслях промышленности для технических целей.

Кроме того, пластикаты используются в качестве изоляции для изготовления уплотнительных прокладок, мягких резервуаров, тары, трубок, лент, пленок, колпачков, втулок, мембран, профильных и погонажных изделий.

Полимерные материалы на основе хлорированного поливинилхлорида. Поливинилхлорид подвергают хлорированию в целях улучшения растворимости и повышения теплостойкости. С увеличением содержания хлора возрастает устойчивость поливинилхлорида к действию агрессивных сред. В России продукты ограниченного хлорирования поливинилхлорида, содержащие в составе 62,5–64,5 % связанного хлора, принято называть перхлорвиниловыми смолами.

Перхлорвиниловые смолы – аморфный полимер. Его молекулярная масса зависит от молекулярной массы исходного поливинилхлорида, находящейся обычно в диапазоне от 40 до 80 тыс., и способа хлорирования. В результате гомогенного хлорирования поливинилхлорида в его макромолекуле в среднем у каждой третьей метиленовой группы водород заменяется на хлор. Такой состав соответствует содержанию в полимере 64 % хлора, тогда как в исходном поливинилхлориде содержится не более 56 % хлора.

Физические свойства хлорированного поливинилхлорида зависят от способа хлорирования, типа исходного поливинилхлорида и содержания хлора. Физико-механические, теплофизические и электрические свойства перхлорвиниловых смол приведены в табл. 5.23.

При нормальной температуре перхлорвиниловая смола относительно устойчива к действию хромовой смеси, царской водки, фосфорных кислот, окислителей типа гипохлорита, перманганата калия и растворов различных солей. К щелочам перхлорвиниловая смола менее устойчива, чем к кислотам. Однако с повышением температуры до 80 °С ее устойчивость к кислотам снижается. Нагревание в инертной атмосфере при температуре ниже 330 °С сопровождается выделением HCl.

Таблица 5.23

Основные свойства перхлорвиниловых смол

Показатель	Величина
Плотность, г/см ³	1,47–1,50
Насыпная масса, г/см ³	0,2–0,25
Вязкость (в дихлорэтано при 20 °С): абсолютная, МПа · с удельная	1,23 0,12
Временное сопротивление, МПа: при растяжении $\sigma_{\text{раст}}$ при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$	65–75 110
Относительное удлинение при растяжении, %	4–6
Температура, °С: стеклования разложения	85–95 130–145
Удельная ударная вязкость, кДж/м ² : с надрезом без надреза	5 400
Модуль упругости при растяжении, МПа	3200
Теплостойкость, °С: по Мартенсу по Вика	70 120
Морозостойкость, °С	Не менее –45
Диэлектрическая проницаемость при частоте 50 Гц	3,0
Водопоглощение за 168 ч при 20 °С, %	10
Тангенс угла диэлектрических потерь	> 0,01
Удельное электрическое поверхностное сопротивление, Ом	10 ⁸

Суспензионные хлорированные поливинилхлориды перерабатываются экструзией, каландрованием, литьем под давлением. Из них изготавливают трубы для транспортировки горячих (вплоть до 100 °С) и агрессивных жидкостей, например трубы для центрального отопления и канализации, контейнеры, ванны и другие конструкции в химическом машиностроении. Растворы перхлорвинила являются хорошими клеями для поливинилхлоридных пластиков и применяются в качестве антикоррозионных лаков. Перхлорвиниловые краски можно применять для наружной окраски

зданий даже зимой; кроме того, на основе хлорированного ПВХ изготавливают электроизоляционные и упаковочные пленки, а также синтетические волокна.

Полимерные материалы на основе сополимеров винилхлорида. Сополимеры винилхлорида – это продукты, получаемые сополимеризацией винилхлорида с одним или несколькими мономерами, прививкой одного или нескольких мономеров на макромолекулу поливинилхлорида либо прививкой винилхлорида на макромолекулы других полимеров или сополимеров (привитые сополимеры), а также взаимодействием поливинилхлорида с полимерами различной химической природы (привитые и блок-сополимеры). Сополимеры винилхлорида синтезируют в целях модификации свойств поливинилхлорида, придания ему особых физических, химических или механических свойств.

Практически все сополимеры винилхлорида – твердые продукты белого цвета с различной молекулярной массой. Сополимеры винилхлорида используют преимущественно для производства лаков, эмалей, волокон, пленок. К числу наиболее важных и широко применяемых сополимеров винилхлорида относятся продукты совместной полимеризации винилхлорида с винилиденхлоридом, винилацетатом, акрилонитрилом, метилметакрилатом и бутилакрилатом.

Наибольшее распространение получили сополимеры винилхлорида, содержащие от 5 до 95 % винилиденхлорида. При содержании винилиденхлорида не более 70 % сополимеры аморфны, имеют высокое относительное удлинение при разрыве, обладают повышенной растворимостью и лучшей совместимостью с пластификаторами и бутадиеннитрильными каучуками, чем поливинилхлорид. Если содержание винилиденхлорида превышает 70 %, то сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом кристаллически. Кристаллические сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом обычно содержат 80–95 % винилиденхлорида. Их выпускают в виде порошка белого цвета и гранул размером не более 5 мм. Эти сополимеры могут содержать стабилизаторы, пластификаторы и пигменты. Основные свойства кристаллических сополимеров винилхлорида с винилиденхлоридом приведены в табл. 5.24.

Кристаллические сополимеры малогорючи. Они устойчивы к действию спиртов, жиров, масел, нефтепродуктов, соляной и ор-

ганических кислот, растворов солей, щелочных и щелочно-земельных металлов; ограниченно устойчивы к действию бензола, серной кислоты; неустойчивы к действию дихлорэтана, кетонов, эфиров, водных растворов аммиака.

Таблица 5.24

**Основные свойства кристаллических сополимеров
винилхлорида с винилинденхлоридом**

Показатель	Величина
Плотность, г/см ³	1,67–1,75
Временное сопротивление отпрессованного образца, МПа: при растяжении $\sigma_{\text{раст}}$ при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$	21 52
Модуль упругости при растяжении, МПа	350–1400
Температура размягчения, °С	55
Теплопроводность Вт/(м · °С)	130–145
Удельная теплоемкость, кДж/(кг · °С)	1,32
Максимально допустимая рабочая температура, °С	71–76
Диэлектрическая проницаемость при частоте 50 Гц	3–5
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц	0,03–0,065
Удельное электрическое объемное сопротивление, Ом · см	10^{14}
Водопоглощение за 24 ч, %	Не более 0,1

Методы переработки сополимеров винилхлорида аналогичны методам, используемым для переработки поливинилхлорида. Обычно применяют те же пластификаторы и стабилизаторы, что и для поливинилхлорида. Эти сополимеры используют для производства жестких изделий и деталей (различной арматуры, фильер для формования вязкого волокна, медицинских инструментов, корпусов электрических батарей и аккумуляторов, тары, антикоррозионных обкладок и т. д.), формуемых методом прессования при температуре 100–180 °С, давлении 3,5–35 МПа или методом литья под давлением при температуре 130–200 °С, давлении 50–210 МПа.

Методом экструзии изготавливают жесткие и гибкие трубы, жесткие пленки (методом с раздувом рукава), формуют моноволокна.

Сополимеры винилхлорида с винилацетатом содержат обычно 2–20 % (лишь в некоторых случаях – до 40 %) винилацетата. Состав и средняя молекулярная масса сополимера в значительной степени влияют на свойства и способность к переработке изделия.

В табл. 5.25 приведены значения молярной теплоемкости сополимеров винилхлорида с винилацетатом в зависимости от содержания винилацетата в сополимере.

Таблица 5.25

**Значения молярной теплоемкости [C_p , Дж/(моль · К)]
сополимеров винилхлорида с винилацетатом**

Температура T , К	Молярное содержание винилацетата, %					
	0	12,3	23,8	47,3	74,8	100
160	33,9	41,4	44,0	52,3	61,1	69,5
180	36,8	44,1	48,1	56,9	66,1	75,9
200	40,2	49,0	51,9	61,1	71,6	82,5
220	43,1	52,3	55,6	65,7	76,8	88,1
240	46,5	55,7	59,4	70,3	81,6	93,4
260	50,7	59,0	62,8	74,1	87,5	99,4
273	53,3	60,2	65,5	72,5	91,6	103,6
280	55,3	63,2	67,0	79,5	94,6	105,9
300	59,7	67,4	72,5	86,1	106,76	134,0

Сополимеры делят на четыре группы по содержанию винилацетата.

Первая группа – содержание винилацетата составляет от 2 до 6 %; по свойствам сополимеры близки к поливинилхлориду, используются для изготовления прозрачных листов и пленок, электрической изоляции, искусственной кожи.

Вторая группа – содержание винилацетата 9–12 %; перерабатываются в твердые и прозрачные изделия; из них изготавливают трубы, листы и пленки для упаковки пищевых продуктов.

Наибольшее распространение получили изделия, изготовленные из сополимеров винилхлорида с винилацетатом, третьей группы. Эти сополимеры содержат от 12 до 16 % винилацетата.

Они хорошо перерабатываются в изделия, легко растворяются и совмещаются с другими полимерами. В наполненном виде применяются для изготовления плиток для полов, красок и эмалей.

Сополимеры четвертой группы в основном используются для производства клеев и покрытий и содержат до 20 % винилацетата и более.

С увеличением содержания винилацетата повышаются растворимость сополимеров и совместимость их с пластификаторами, полимерами и другими пленкообразующими веществами; уменьшаются водостойкость, температура размягчения, жесткость и твердость.

Сополимеры винилхлорида с акрилонитрилом содержат от 20 до 60 % винилхлорида. Ряд показателей этого сополимера приведен в табл. 5.26.

Таблица 5.26

**Основные свойства сополимеров винилхлорида
с акрилонитрилом**

Показатель	Величина
Плотность, г/см ³	1,20–1,35
Температура размягчения, °С	120–135
Диэлектрическая проницаемость при частоте 60 Гц	3,34
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 800 Гц	0,027
Удельное объемное электрическое сопротивление при 50 °С, ГОм	4,3

Данные сополимеры хорошо растворяются в ацетоне. При нормальной температуре они устойчивы к действию концентрированных растворов кислот и окисляющих агентов, при повышенных температурах – к действию растворов щелочей и кислот средних концентраций.

Сополимеры винилхлорида с акрилонитрилом применяют главным образом как электроизоляционные материалы и для производства волокна со следующими свойствами: временное сопротивление при растяжении – 20–40 гс/текс; относительное удлинение – от 10 до 30 %.

Сополимеры винилхлорида с метилакрилатом (хловинит) содержат до 20 % метилового эфира акриловой кислоты. Хловинит

представляет собой негорючий белый порошок, растворимый в дихлорэтане, диоксане, хлорбензоле; обладает хорошей морозостойкостью (до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$). Применяется в основном для изготовления листовых материалов, шлангов для электроизоляции кабеля, прокладочных жгутов. Сополимеры, содержащие 20 % метилакрилата, предназначены для производства непластифицированных прозрачных эластичных листовых материалов (винипроза), используемых в картографии, геодезии, конструкторских работах и т. д., а сополимеры, содержащие 14 % метилметакрилата, – для производства шлангов, электроизоляции кабелей и т. д.

В табл. 5.27 приведены значения молярной теплоемкости сополимеров винилхлорида с метилакрилатом.

Таблица 5.27

Значения молярной теплоемкости сополимеров винилхлорида с метилакрилатом, Дж/(моль · К)

Температура T , К	Молярное содержание метилакрилата, %				
	0	11,5	34	69,5	100
80	22,2	25,1	29,7	37,7	44,4
100	25,5	28,9	35,2	44,0	52,8
120	28,2	32,4	39,8	50,8	60,2
140	31,0	36,8	44,4	57,8	67,4
160	33,9	38,5	48,8	61,8	74,1
180	36,8	42,9	52,9	66,6	79,3
200	40,2	46,5	56,9	71,2	83,7
220	43,1	50,6	60,2	75,8	88,5
240	46,5	54,4	63,2	80,4	93,4
260	50,7	57,8	67,0	84,2	99,2
273	53,3	59,9	69,6	87,5	103,5
280	55,3	61,1	71,2	89,6	105,9
300	59,7	64,2	75,2	94,1	157,9

Сополимеры винилхлорида с бутилакрилатом, содержащие 20–25 % последнего, используют для получения электроизоляционных пластиков и других материалов, характеризующихся повышенной морозостойкостью (на $15\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже, чем у обычных пластифицированных материалов на основе поливинилхлорида,

причем расход пластификаторов при изготовлении материала из сополимера винилхлорида с бутилакрилатом в 1,5–2 раза меньше). Эти сополимеры в виде 25 %-го раствора в ацетоне и толуоле, 30 %-го раствора в этиленгликоляцетате и ксилоле в смеси с алкидными смолами на основе тунгового масла используются как лаки, образующие водо- и химически стойкие покрытия.

Некоторые другие сополимеры винилхлорида (например, с алкилвиниловыми эфирами, винилстеаратом, винуацетатом, высшими алкилакрилатами, диоктифталатами, дибутилфталатами) получают в целях улучшения свойств поливинилхлорида. Ряд таких сополимеров также находят применение в области пониженных температур. В табл. 5.28 и 5.29 приведены данные по молярной теплоемкости двух сополимеров винилхлорида – с диоктифталатом и дибутилфталатом, первый из которых способствует понижению температуры стеклования поливинилхлорида (рис. 5.5 и 5.6), а второй увеличивает относительное удлинение сополимерной композиции.

Таблица 5.28

Значения молярной теплоемкости сополимеров винилхлорида с диоктифталатом, Дж / (моль · К)

Температура T , К	Молярное содержание диоктифталата, %							
	0	2	4	7,5	14	27	80	100
80	22,8	20,8	30,5	37,2	49,4	83,7	175,7	229,3
90	23,8	28,0	32,0	39,3	53,1	85,8	192,5	246,0
100	25,1	29,3	33,5	41,8	56,9	87,9	209,2	263,6
120	27,6	32,2	36,8	46,9	64,4	94,6	239,3	296,2
140	30,5	36,0	40,4	51,9	72,4	103,3	271,1	329,7
160	33,9	40,2	44,8	56,9	81,2	116,3	302,9	364,0
180	37,6	44,8	50,2	62,8	92,0	138,1	334,7	397,5
190	39,3	47,3	52,7	65,7	–	157,3	502,1	631,8
200	41,8	50,2	56,5	69,0	104,6	188,3	508,8	636,0
220	44,9	62,3	60,7	77,4	125,5	223,8	522,2	645,6
240	48,1	55,2	66,9	92,0	146,4	225,9	536,8	656,0
260	52,5	60,7	75,3	104,6	154,8	234,3	552,3	669,4
273	54,8	63,4	82,4	112,6	160,7	239,3	562,3	680,3
280	56,5	64,8	87,9	117,2	163,2	242,7	567,4	686,2
300	59,6	68,0	100,4	125,5	169,4	251,0	584,9	703,8

Таблица 5.29

**Значения молярной теплоемкости сополимеров винилхлорида
с дибутилфталатом**

Температура T , К	Молярное содержание дибутилфталата, %					
	0	2	7,5	27	80	100
80	22,8	25,9	34,7	60,0	143,5	164,0
90	23,8	27,6	37,2	63,2	147,3	171,5
100	25,1	29,3	39,7	66,9	154,8	179,9
120	27,6	32,8	44,8	74,0	172,4	200,0
140	30,5	36,4	49,4	82,8	195,0	225,9
160	33,9	40,2	54,2	94,1	230,1	272,0
180	37,6	43,9	58,6	108,8	359,8	435,1
200	41,8	48,5	62,8	150,6	368,2	435,1
220	44,9	51,0	69,0	170,3	376,6	435,1
240	48,1	54,4	75,3	177,8	384,9	443,5
260	52,5	58,6	83,7	182,0	393,3	451,9
273	54,8	61,5	100,4	185,8	405,8	462,8
280	56,5	62,8	104,6	188,3	412,1	468,6
300	59,6	64,8	110,9	194,6	426,8	485,3

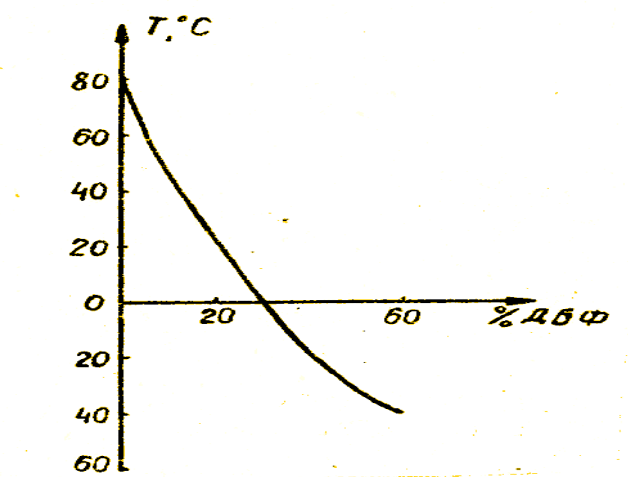


Рис. 5.5. Зависимость температуры стеклования поливинилхлорида
от содержания дибутилфталата

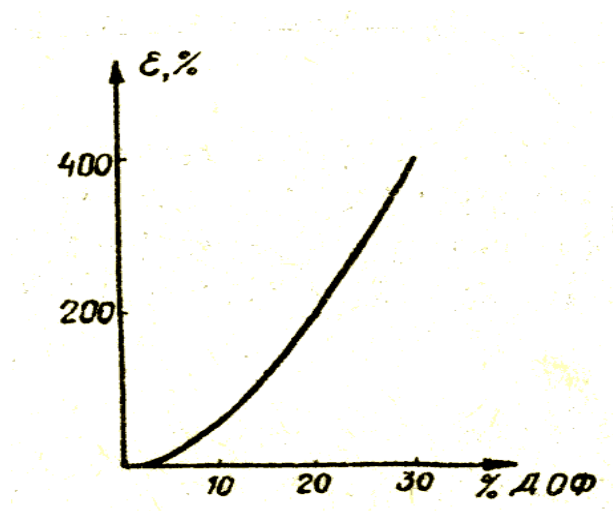


Рис. 5.6. Зависимость относительного удлинения при разрыве поливинилхлорида от содержания диоктилфталата

5.2.4. Материалы на основе фторорганических соединений (фторопласты)

Фторопласты – обширная группа фторсодержащих полимеров винильного типа. Уникальный комплекс низкотемпературных свойств фторсодержащих полимеров и изделий на их основе обусловил их постоянно расширяющееся производство и потребление в криогенном машиностроении, физике высоких энергий и других отраслях науки, техники и промышленности, технологически связанных с низкими и сверхнизкими температурами.

Группа фторопластов весьма многообразна по структуре и свойствам. В ней присутствуют как жесткие пластики, так и эластомеры и эластопласты; нерастворимые и ненабухающие полимеры и полимеры, легко растворяющиеся в обычных растворителях; полимеры, выдерживающие длительное воздействие ионизирующей радиации; волокна с удельной прочностью, превышающей прочность стали; антиадгезионные и антикоррозионные покрытия, малопроницаемые для влаги и других коррозионных сред, стойкие к атмосферным воздействиям; пленки с уникальными диэлектрическими свойствами и пленки, выдерживающие температуру жидкого водорода; каучуки, способные работать в особо жестких условиях.

Фторопласты характеризуются высокой химической и термической стойкостью и электрической прочностью, низким коэф-

фициентом трения и огнестойкостью. Из высокомолекулярных фторпроизводных этилена наиболее широко применяются политетрафторэтилен, политрифторхлорэтилен, поливинилфторид и поливинилиденфторид.

В машиностроении в основном применяются полимеры политетрафторэтилена (фторопласт-4) и политрифторхлорэтилена (фторопласт-3) и их модификации. Отличительной особенностью указанных фторопластов является их высокая кристалличность, достигающая в фторопласте-4 от 93 до 97 %.

Политетрафторэтилен (фторопласт-4). Политетрафторэтилен (фторопласт-4) химически инертен и не растворим ни в одном из традиционных растворителей. Он вступает в химическое взаимодействие лишь с элементарным фтором, расплавленными щелочными металлами, с раствором натрия в аммиаке. Его называют «органической платиной». Фторопласт-4 имеет очень высокую вязкость расплава, вследствие чего перерабатывается методами, сходными с методами порошковой металлургии и получения керамики. Несмотря на то, что все фторопласты значительно дороже аналогичных, не содержащих фтора полимеров, их уникальные свойства и большой срок службы в агрессивных средах делают оправданным их использование.

Зарубежными аналогами политетрафторэтилена (фторопласта-4) являются тефлон, алгофлон, хостафлон и др.

Фторопласт-4 – продукт полимеризации тетрафторэтилена. Его молекулярная масса составляет от 140 до 10 000 тыс. Фторопласт-4 – высококристаллический полимер. Степень кристалличности порошка, полученного полимеризацией в водной среде, может достигать 97 %. При температуре ниже 327 °С монолитный фторопласт-4 состоит из кристаллических участков и находящихся в высокоэластичном состоянии аморфных участков. Температура его плавления составляет около 327 °С. При этой температуре весь полимер переходит в аморфное состояние, размягчается, становится полупрозрачным, гелеобразным.

Температура стеклования аморфной фазы составляет около 120 °С. Степень кристалличности монолитного фторопласта-4 зависит от скорости охлаждения ниже 327 °С. При медленном охлаждении низкомолекулярного фторопласта-4 можно получить степень его кристалличности до 85 %, а из наиболее высокомолекуляр-

ного – не выше 65 %. При высоких скоростях охлаждения (закалке) степень кристалличности фторопласта-4 составляет около 50 %.

Плотность фторопласта-4 зависит от его молекулярной массы M (рис. 5.7) и степени его кристалличности (рис. 5.8).

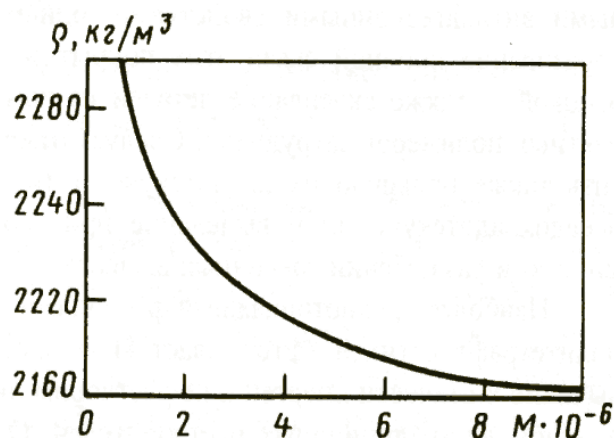


Рис. 5.7. Зависимость плотности фторопласта-4 от относительной молекулярной массы

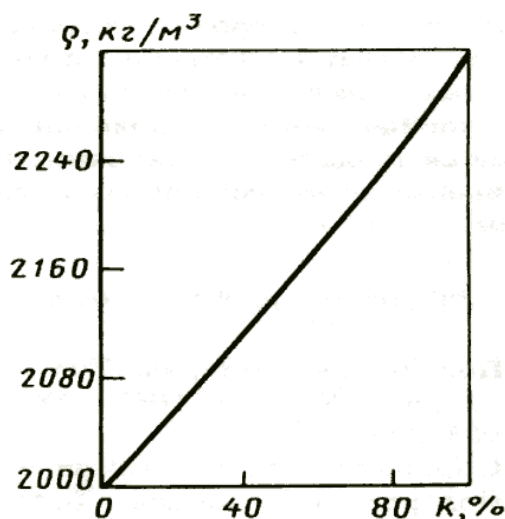


Рис. 5.8. Зависимость плотности фторопласта-4 (при температуре 23 °С) от степени кристалличности

Получают фторопласт-4 трех сортов в виде рыхлого волокнистого, легко комкующегося порошка (плотностью 2,19–2,21 г/см^3) с насыпной плотностью от 0,4 до 0,5 г/см^3 . Кроме фторопласта-4 выпускаются другие марки порошкообразного политетрафторэти-

лена: фторопласт-4Д, фторопласт-4ДП, фторопласт-4ДПТ и фторопласт-4ДМ, различающиеся размерами, формами частиц порошка, предварительной термообработкой и наличием специальных добавок, а также его водные суспензии: фторопласт-4Д, фторопласт-4ДП, фторопласт-4ДВ с концентрацией около 60 % полимера по массе, содержащие от 3 до 12 % стабилизирующей добавки – поверхностно-активного вещества марки ОП-7.

Физико-механические свойства фторопласта-4 приведены в табл. 5.30.

Таблица 5.30

Основные свойства фторопласта-4

Показатель	Величина
Плотность, г/см ³ :	
закаленный фторопласт со степенью кристалличности около 50 %	2,15
незакаленный фторопласт со степенью кристалличности около 60 %	2,20
Временное сопротивление при растяжении $\sigma_{\text{раст}}$, МПа:	
без закалки	14,7–25,5
после закалки	160–315
Временное сопротивление при статическом изгибе $\sigma_{\text{изг}}$, МПа	11–14
Относительное удлинение при растяжении, %	250–350
Удельная ударная вязкость, Дж/см ²	Не ниже 12,5
Твердость, НВ	30–40
Температура, °С:	
плавления кристаллитов	327
стеклования аморфных участков	–120
пиролиза	Более 415
Модуль упругости при статическом изгибе при 20 °С, МПа:	
после закалки	470
без закалки	800
Модуль упругости при статическом изгибе при –40 °С, МПа:	
после закалки	1320
без закалки	2780
Тангенс угла диэлектрических потерь	$2 \cdot 10^{-4}$
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · см	10^{16}
Теплостойкость по Вика, °С	110

Модуль упругости фторопласта-4 зависит от степени кристалличности и температуры (рис. 5.9).

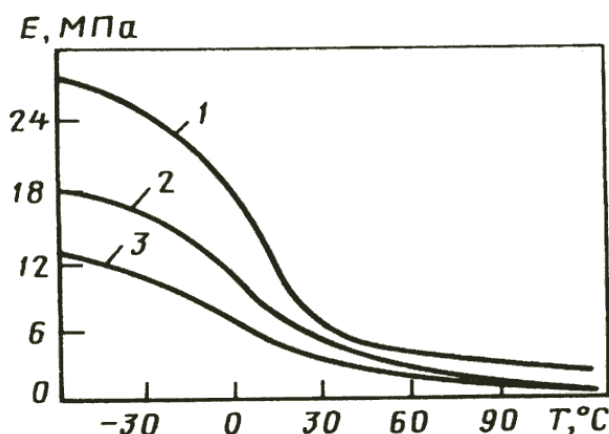


Рис. 5.9. Температурные зависимости модуля упругости E фторопласта-4 при сжатии незакаленного образца 2 и при изгибе закаленного 3 и незакаленного 1 образцов

Фторопласт-4 вплоть до температуры жидкого гелия (4,2 К) не становится хрупким. Сопротивление сжатию (при деформации 0,2 %), значения модуля упругости при низких температурах приведены в табл. 5.31.

Таблица 5.31

Температурные зависимости временного сопротивления и модуля упругости фторопласта-4 при сжатии

Температура, °C	-93	-123	-153	-193	-223	-269
Временное сопротивление, МПа	35	—	98	126	155,4	175–195
Модуль упругости, МПа	—	5250	—	—	—	7000

Для фторопласта-4 характерно явление псевдотекучести, заключающееся в конечном значении деформации при действии внешней нагрузки формы. На рис. 5.10 показаны зависимости изменения относительной деформации во времени при напряжении сжатия 7 МПа для ряда температур.

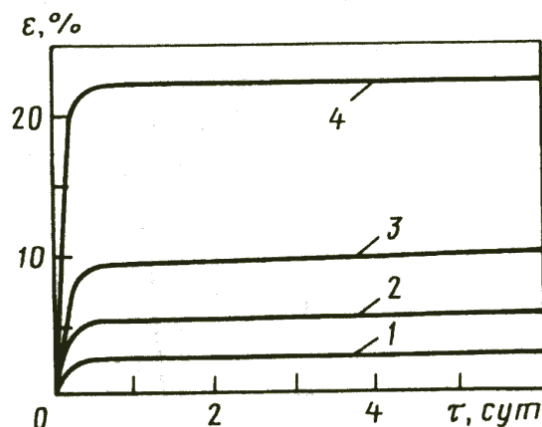


Рис. 5.10. Зависимости относительной деформации фторопласта-4 от продолжительности действия нагрузки 7 МПа при различных температурах

Значения предела псевдотекучести фторопласта-4 при растяжении при разных температурах приведены в табл. 5.32.

Таблица 5.32

Значения предела псевдотекучести фторопласта-4 при растяжении

Температура, °С	25	50	75	100	150	200	250
Предел псевдотекучести, МПа	14,24	10,65	8,35	6,72	4,66	3,55	2,86

При нагружении фторопласт-4 пластически деформируется, причем остаточная деформация без нарушения сплошности, например при прокатке, может составлять до 350 %.

Фторопласт-4 является самым стойким из всех известных пластмасс, металлов, стекол, эмалей, сплавов. На него совершенно не действуют кислоты, окислители, щелочи, растворители. Фторопласт-4 не подвержен действию плесневых грибков.

Даже при температуре выше температуры разложения (415 °С) фторопласт-4 не переходит в вязкотекучее состояние (при 370 °С вязкость его расплава равна 10^9 Па · с, т. е. в миллион раз больше вязкости, необходимой для литья под давлением), поэтому пере-

работка его возможна только методом спекания (свободного или под давлением) отпрессованных заготовок (стержней, пластин, деталей). В зависимости от скорости охлаждения (до температуры ниже 250 °С) после спекания можно получать изделия со степенью кристалличности 50 % и плотностью 2,15 г/см³ или со степенью кристалличности более 65 % и плотностью выше 2,20 г/см³.

Основные свойства фторопласта-4 приведены в табл. 5.33 и 5.34, а также на рис. 5.11.

Таблица 5.33

Механические свойства политетрафторэтилена

Показатели	Температура									
	-60	-40	-20	0	20	40	60	80	100	120
Временное сопротивление (напряжения разрушения), МПа:										
незакаленный	–	35	32,5	30	20	18	–	13,5	11,5	–
закаленный	–	50	44	33	25	24	–	20	19	–
Модуль упругости при изгибе, МПа:										
незакаленный	2780	2390	2330	1810	850	510	480	380	–	245
закаленный	1320	1130	980	740	470	400	290	218	–	110
Деформация разрушения, %:										
незакаленный	–	70	100	150	470	650	–	600	540	–
закаленный	–	100	160	190	400	500	–	500	480	–

Фторопласт-4 применяется в основном в таких отраслях промышленности, как электротехника и машиностроение. Из него также изготавливают различные детали химической аппаратуры, изоляцию проводов, пленки для обмотки трансформаторов, различные трубки, уплотнители и поршневые кольца, антиадгезионные покрытия, подшипники, подпятники и другие детали узлов трения. Он является основным компонентом большого количества антифрикционных материалов, обладающих высокими триботехниче-

скими свойствами при трении без смазочного материала в среде воздуха, других газов (в том числе агрессивных) и в вакууме.

Таблица 5.34

Значения теплоемкости и температурного коэффициента линейного расширения политетрафторэтилена

Температура T, K	Теплоемкость молярная $C_p,$ Дж/(моль · К)	Теплоемкость удельная $c_p,$ Дж/(кг · К)	Температурный коэффициент линейного расширения, K^{-1}	
			$\alpha_{293}^{-T} \cdot 10^6$	$\alpha \cdot 10^6$
150	27,62	553	92,2	56,8
160	29,12	582	93,3	61,5
170	30,62	609	94,3	66,2
180	32,05	640	95,2	71,0
190	33,34	668	96,1	75,4
200	34,77	695	96,9	80,0
210	36,11	724	97,7	84,6
220	37,49	750	98,3	89,5
230	38,84	775	99,0	94,2
240	40,33	805	99,6	99
250	41,97	830	100,0	104
260	43,93	880	100,6	109
273	47,90	960	101,2	115
280	51,76	1040	101,5	118
290	–	1110	101,8	123
300	–	1160	102,2	128

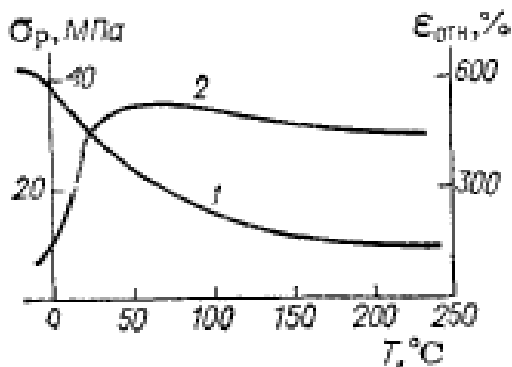


Рис. 5.11. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении 1 и относительного удлинения при разрыве 2 политетрафторэтилена от температуры

Политрифторхлорэтилен (фторопласт-3). Политрифторхлорэтилен (фторопласт-3, зарубежные аналоги фторопласта-3 – кельфтор, дайфлон, вольталэф) — продукт полимеризации трифторхлорэтилена. Этот твердый порошкообразный продукт белого цвета с молекулярной массой от 20 до 360 тыс. является кристаллическим термопластичным полимером с температурой плавления около 210 °С и температурой стеклования около –50 °С. Степень кристалличности полимера зависит от условий термообработки и молекулярной массы полимера.

Физико-механические свойства фторопласта-3 зависят от условий термообработки при изготовлении из него изделий и степени кристалличности. Закаленные фторопласты-3, имеющие невысокую степень кристалличности, являются эластичными, сравнительно мягкими (относительное удлинение при растяжении – от 70 до 200 %, твердость – от 100 до 110 НВ). Сильно закристаллизованные, медленно охлажденные образцы – более твердые (твердость от 120 до 130 НВ) и хрупкие (относительное удлинение при растяжении близко к нулю) – рис. 5.12.

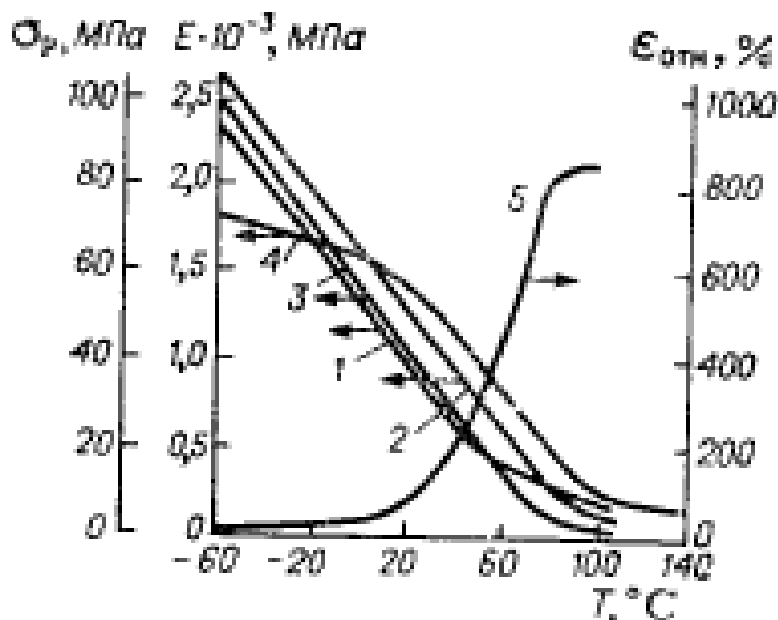


Рис. 5.12. Зависимость механических свойств закаленных (1, 3, 5) и незакаленных (2, 4) образцов политрифторхлорэтилена от температуры: 1 – разрушающее напряжение при растяжении; 2, 3 – модуль упругости при изгибе; 4 – модуль упругости при сжатии; 5 – относительное удлинение при разрыве

Минимальную степень кристалличности, примерно в 25–35 %, имеют образцы, быстро охлажденные из расплава (закаленные). Такой степени кристалличности соответствует плотность 2,08–2,09 г/см³. При медленном охлаждении из расплава можно получить фторопласт-3 с максимальной степенью кристалличности, достигающей до 80 %, и плотностью 2,15–2,16 г/см³.

Фторопласт-3 характеризуется высокими прочностными показателями, особенно высоким значением разрушающего напряжения при сжатии и хорошим сопротивлением ползучести. Этот полимер практически нехладотекуч, деформация после снятия нагрузки в 60 МПа составляет всего 4–5 %. Физико-механические свойства фторопласта-3 приведены в табл. 5.35.

Таблица 5.35

Основные свойства фторопласта-3

Показатель	Величина
Плотность, г/см ³	2,08–2,16
Временное сопротивление при растяжении $\sigma_{\text{раст}}$, МПа:	
без закалки	35–40
после закалки	30–35
Временное сопротивление, МПа:	
при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$	60–80
при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$	200–250
Относительное удлинение при растяжении, %:	
без закалки	20–40
после закалки	70–200
Удельная ударная вязкость, Дж/см ²	2–6
Модуль упругости при изгибе, МПа	1160–1450
Твердость, НВ	100–130
Температура, °С:	
плавления	208
стеклования	–50
Температура рабочая, °С:	
минимальная	–195
максимальная	130
Модуль упругости при статическом изгибе при 20 °С, МПа:	
после закалки	470
без закалки	800

Показатель	Величина
Модуль упругости при статическом изгибе при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, МПа:	
после закалки	1320
без закалки	2780
Тангенс угла диэлектрических потерь	$2 \cdot 10^{-4}$
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · см	10^{16}
Теплостойкость по Вика, $^{\circ}\text{C}$	110

Фторопласт-3 отличается высокой химической стойкостью к действию многих агрессивных сред: кислот, растворов щелочей, окислителей, брома, газообразных фтора и хлора. Он является негорючим материалом, относительно стоек к действию ионизирующей радиации. Доза излучения, приводящая к снижению механических свойств в 2 раза, составляет около 0,24 МГр.

Фторопласт-3 нестоек к действию жидкого хлора (степень набухания составляет около 12 %), элементарного фтора в момент выделения, олеума, тетраоксида азота (степень набухания до 8 %).

Механические свойства фторопласта-3 зависят от температуры, изменение этих свойств в интервале температур $-60...+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ приведены в табл. 5.36, а на рис. 5.13 показаны температурные зависимости его электрических свойств.

Таблица 5.36

Механические свойства фторопласта-3 в интервале температур $-60...+100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Показатели	Температура, $^{\circ}\text{C}$								
	-60	-40	-20	0	20	40	60	80	100
Предел прочности при растяжении, МПа	35	83	73	55	39	29	20	14	8
Относительное удлинение при растяжении, %	21	28	28	21	70	65	430	830	840
Модуль упругости, МПа:									
при сжатии	1810	1780	1700	1630	1500	1270	880	550	280
при изгибе	2600	2270	1970	1700	1450	1080	810	278	175

Фторопласт-3 перерабатывается обычными для термопластов методами. Однако высокая динамическая вязкость расплава полимера, составляющая при 260 °С около 10^6 Па·с, и интервал между температурой переработки и температурой разложения сравнительно малы. Поэтому переработка должна осуществляться при строго контролируемых температуре и продолжительности нагрева. Для придания изделию желаемых свойств очень важен режим охлаждения. Необходимо избегать попадания в продукт смазки или других органических загрязнений. Пресс-формы или литьевые формы должны изготавливаться из коррозионно-стойкой стали.

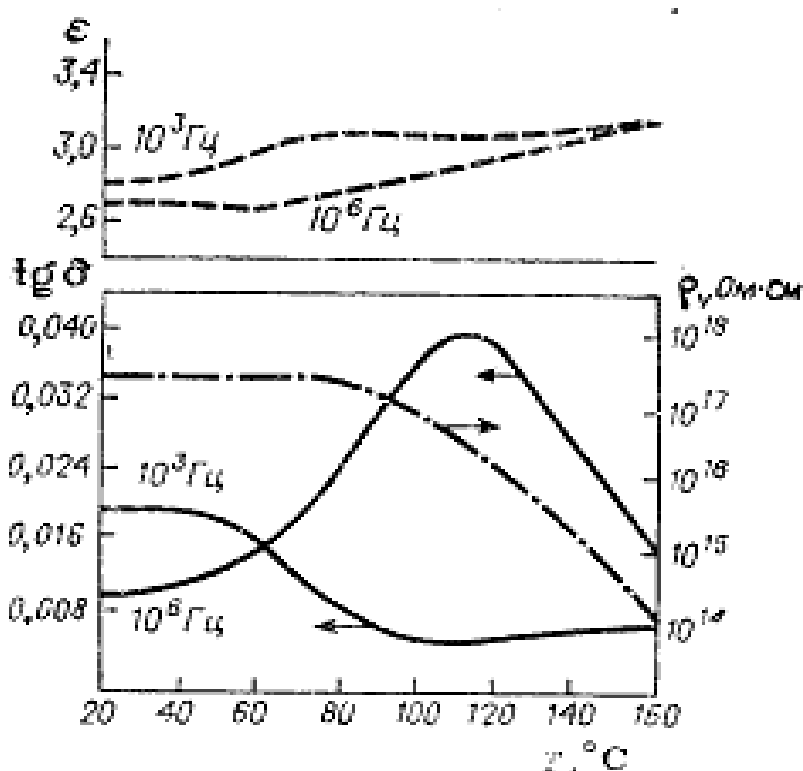


Рис. 5.13. Зависимость диэлектрических свойств политрифторхлорэтилена от температуры:

- - - - диэлектрическая проницаемость;
- · - · - · удельное объемное электрическое сопротивление;
- тангенс угла диэлектрических потерь

При получении изделий методом литья под давлением температура должна составлять 280–300 °С, головки – 260–300 °С, формы – 130–200 °С; давление – от 100 до 300 МПа; продолжительность цикла – 30–90 с. При прессовании температура нагрева

находится в пределах 230–280 °С, давление прессования 20–30 МПа, продолжительность нагрева из расчета на 1 мм толщины изделия составляет от 2,5 до 3,5 мин.

Тонкие изделия способны свариваться под прессом или горячим воздухом, могут склеиваться (без специальной обработки поверхности) эпоксидными клеями.

Заготовки из фторопласта-3 хорошо поддаются механической обработке: распиловке, сверлению, фрезерованию, токарной обработке, нарезке резьбы и т. д.

Фторопласт-3 в основном применяется в машиностроении для изготовления различных прокладок, уплотнительных колец, втулок, седел и тарелок клапанов, работающих в различных агрессивных средах, при повышенных и криогенных температурах. Широко используются детали из фторопласта-3 в электротехнике и измерительной технике в качестве мембран в клапанах измерительных приборов.

Экструзионные рукавные и плоские пленки используются для изготовления печатных схем, конвейерных лент, изоляции трубопроводов, для упаковки медикаментов, реактивов, деталей электронной аппаратуры и т. п.

Поливинилиденфторид (фторопласт-2) и поливинилфторид (фторопласт-1). Поливинилиденфторид (фторопласт-2, зарубежные аналоги – кайнар, солеф, фарофлон и др.) – продукт полимеризации трифторэтилена молекулярной массой от 80 до 200 тыс. Это кристаллический полимер с температурой плавления 171–180 °С. Степень кристалличности изделий из фторопласта-2 зависит от скорости их охлаждения после плавления. При быстром охлаждении (закалке) степень кристалличности составляет 35–45 %, при медленном охлаждении или длительном отжиге при температуре до 140 °С степень кристалличности достигает 60–55 %. Фторопласт-2 выпускается в виде тонкого и волокнистого легкосыпучего порошка белого цвета. Поливинилфторид (фторопласт-1, зарубежные аналоги – тедлар, дифлор-720) – полимер винилфторида с кристаллической структурой, молекулярной массой от 70 до 140 тыс. Его получают в виде легкосыпучего порошкообразного материала белого цвета. Физико-механические свойства фторопластов приведены в табл. 5.37.

Таблица 5.37

Основные свойства фторопластов

Показатели	Фторопласт-2	Фторопласт-1
Плотность, г/см ³	1,70–1,80	1,38–1,40
Временное сопротивление, МПа:		
при растяжении $\sigma_{\text{раст}}$	45–60	50–60
при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$	80–100	80–90
при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$	90–100	–
Твердость, НВ	13–15	115–120
Модуль упругости, МПа:		
при растяжении	1000–1600	–
при изгибе	1500–1700	–
при сжатии	1200–1400	–
Ударная вязкость образца с надрезом, кДж/м ²	160–190	100
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 ³ Гц	8–9	–
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте, Гц:		
10 ³	(16...21) 10 ⁻³	–
10 ⁶	–	0,009
10 ⁹	–	0,02
Электрическая прочность для пленок толщиной <i>B</i> , мм:		
2 мм	14–16	25
1 мм	20–30	–
100 мкм	–	130–140
Удельное объемное электросопротивление, Ом · см	2·10 ¹² –1·10 ¹⁴	4·10 ¹³ –7·10 ¹⁴
Температура, °С:		
плавления	170–180	190–198
стеклования	–33	180
Температура рабочая, °С:		
минимальная	–60	–70
максимальная	150	110–150
Теплопроводность, Вт/(м · °С)	0,3	–
Удельная теплоемкость, Дж/(кг · °С)	1,32	–

Фторопласт-2 значительно уступает фторопласту-4 по теплоустойчивости при эксплуатации и температуре плавления, диэлектрическим, антифрикционным и антиадгезионным свойствам. Его пре-

имуществами являются: высокие твердость, жесткость, механическая прочность, износостойкость; способность перерабатываться обычными методами, применяемыми для термопластов. По комплексу свойств фторопласт-1 близок фторопласту-2, но отличается от него меньшей плотностью, лучшими адгезионными и диэлектрическими свойствами и более низкой стоимостью, однако уступает ему по термостойкости. Этот материал также сочетает высокие твердость, прочность, стойкость к истиранию, стойкость к атмосферным воздействиям, химическую стойкость и удовлетворительные диэлектрические свойства.

Фторопласт-2 достаточно теплостойкий и морозостойкий материал. В интервале рабочих температур $-60...+150$ °С изделия сохраняют стабильность размеров. Фторопласт-1 имеет более высокую химическую стойкость к различным агрессивным средам, чем нефторированные аналоги, но уступает по этому показателю большинству фторопластов. Он стоек к действию многих кислот, не являющихся сильными окислителями, соляной кислоты, едкого натрия, хлора. Пленки из поливинилфторида обладают высокой светостойкостью для видимых и ультрафиолетовых лучей, стойкостью к окислению и гидролизу.

Фторопласт-2 легко перерабатывается всеми обычными методами, применимыми для термопластов. Он обладает низкой вязкостью расплава, находящейся в пределах 10^3-10^5 Па · с при 240 °С, и высокой термостабильностью, что обуславливает его легкую перерабатываемость обычными методами (экструзией, литьем, формованием и т. д.).

Прессование осуществляют в интервале температур 190–220 °С и давлений 20–30 МПа. Выдержка материала при температуре прессования составляет от 7 до 10 мин на 1 мм толщины изделия.

Литьем под давлением получают изделия сложной конфигурации. Температура литья составляет 190–250 °С при давлении от 80 до 130 МПа. Цикл литья колеблется от 20 с до 2 мин. Форма может быть нагрета до 100 °С.

Переработка фторопласта-1 является достаточно сложным технологическим процессом, это связано с близостью температур его вязкотекучего состояния и температуры разложения (разница составляет около 20 °С), что может под воздействием высокой температуры и давления привести к деструкции полимера с выделени-

ем фтористого водорода. Для получения изделий из фторопласта-1 применяют специальные методы переработки, в том числе его растворение в латентных растворителях.

Изделия из фторопласта-2 обладают высокими механическими свойствами, твердостью, износостойкостью, устойчивостью к ползучести и усталости, жесткостью, стабильностью размеров в широком интервале температур, стойкостью к атмосферным воздействиям, радиационной стойкостью при высокой химической стойкости и удовлетворительными диэлектрическими свойствами. Основными областями применения этого материала являются химическая промышленность, приборостроение, электроника, машиностроение, строительство и медицина. Интервал температур эксплуатации фторопласта-2 находится в пределах от -60 до 150 °С.

5.3. Термореактивные полимеры и пластические массы на их основе

Термореактивные пластмассы принадлежат к полимерам с сетчатой молекулярной структурой. Их называют также сетчатыми, трехмерными, сшитыми или пространственными полимерами, т. е. такими полимерами, молекулы которых могут достигать макроскопических размеров и характеризуются наличием большого числа разветвлений и циклов самого разнообразного размера. Характерными свойствами сетчатых полимеров являются их нерастворимость в любых растворителях и отсутствие текучего состояния.

Сетчатые полимеры получают из полифункциональных мономеров или олигомеров путем полимеризации (поликонденсации). Также возможно получение готовых макромолекул путем их сшивания с помощью сшивающих агентов или путем инициирования межцепных реакций в результате воздействия радиационного облучения, теплового и механического воздействия.

Свойства сетчатых полимеров в высокоэластическом состоянии определяются плотностью сетки и химической структурой компонентов, в стеклообразном состоянии – молекулярным уровнем их структурной организации.

Помимо непосредственного использования в качестве конструкционных материалов различного назначения, термореактивные

полимеры и пластмассы широко применяются в качестве связующих (матриц) полимерных композитных материалов.

Основными компонентами композитов являются армирующие волокна и полимерные (синтетические) связующие. Высокопрочные волокна обеспечивают прочность и жесткость материала. Связующее придает ему монолитность, способствует эффективно-му использованию механических свойств арматуры и равномерному распределению напряжений между волокнами, предохраняет их от химических, атмосферных и других внешних воздействий, придает материалу способность формоваться в изделия различной конфигурации и размеров.

Связующее представляет собой двух- или многокомпонентную систему, состоящую из синтетической смолы (полимерной или олигомерной составляющей), отвердителей (инициаторов, ускорителей отверждения) и включающую также пассивные или активные разбавители (растворители), пигменты, красители, пластификаторы, стабилизаторы и другие добавки, вводимые в целях придания связующим и полимерному композитному материалу необходимых технологических и эксплуатационных свойств.

В качестве связующих для композитных материалов применяют полимеры с жесткой сетчатой структурой: карбаминоформальдегидные, меламиноформальдегидные, фенолоформальдегидные, полиэфирные, эпоксидные, кремнийорганические, полиамидные полимеры и их модификации. Основные свойства ряда связующих для полимерных композитных материалов приведены в табл. 5.38.

Таблица 5.38

Свойства терморезистивных полимерных связующих

Показатели	Связующее					
	Полиэфирное	Эпоксидное	Фенолоформальдегидное	Формальдегидное	Кремнийорганическое	Полиамидное
Плотность, кг/м ³	1200–1350	1200–1300	1230–1320	1450–1560	1350–1400	1410–1430

Удельная теплоемкость, кДж/(кг · °С)	6,0–9,0	4,8–8,0	6,0–8,0	4,0–7,0	2,0–4,2	5,0–5,8
--------------------------------------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

Окончание табл. 5.38

Показатели	Связующее					
	Полиэфирное	Эпоксидное	Фенолоформальдегидное	Формальдегидное	Кремнийорганическое	Полиамидное
Теплопроводность, Вт/(м · °С)	0,12–0,24	0,15–0,22	0,24–0,28	–	–	0,36–0,38
Диэлектрическая проницаемость	–	3,2–4,5	3,0–5,0	–	2,6–4,2	3,4–3,8
Электрическая прочность, МВ/м	–	60–100	65–100	–	115–130	60–110

Эпоксидные смолы обладают высокой смачивающей способностью и адгезией к большинству наполнителей, высокой когезионной прочностью и малой усадкой при отверждении, а также хорошими диэлектрическими и технологическими свойствами.

Меламиномочевиноформальдегидные смолы прозрачны, бесцветны, легко окрашиваются, поэтому находят преимущественное применение в декоративных слоистых пластмассах.

В основе структуры кремнийорганических смол лежит силоксановая группировка Si–O–Si, стойкая к нагреванию. Благодаря этому кремнийорганические смолы обладают высокой стойкостью к высокотемпературному окислению. Кроме того, они характеризуются высокой водостойкостью, повышенными диэлектрическими свойствами. Недостатком кремнийорганических смол являются вы-

сокие значения коэффициента линейного расширения в широком диапазоне температур, что в стекле и асбобластмассах приводит к снижению механических свойств материала. Изготовление слоистых пластмасс на основе кремнийорганических смол осуществляется в основном при высоких давлении и температуре прессования.

В табл. 5.39 и 5.40 приведены некоторые низкотемпературные свойства полиорганосилоксанов.

Ненасыщенные полиэфирные смолы отверждаются без выделения летучих продуктов и при соответствующем выборе системы отвердителей при комнатной температуре.

Таблица 5.39

Значения среднего температурного коэффициента линейного расширения ($\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$) полиорганосилоксанов

Показатели	ПМС	ПМФС-1	ПМФС-2	ПФС
Интервал температур, К	40–60	40–60	42–63	20–61
	60–80	60–80	63–83	61
	80–140	80	83–104	61–71
Содержание нерастворимой фракции (экстракция ацетоном), %	96–98	94,3–96,0	90,3–92	90–90,2
Степень отверждения, %	92,7	92,6	81	88,2

Примечание. Температура отверждения всех типов полиорганосилоксанов составляет 473–673 К.

Таблица 5.40

Значения температурного коэффициента линейного расширения ($\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$) отвержденных полиорганосилоксанов

Температура T , К	ПФС	ПМФС-2	ПМФС-1	ПМС
150	5,5	8,30	6,3	7,8
160	5,6	8,40	6,4	8,4
170	5,7	8,50	6,7	8,5
180	5,7	8,60	7,0	8,5

Температура T , К	ПФС	ПМФС-2	ПМФС-1	ПМС
190	5,7	8,60	7,4	8,5
200	5,7	8,60	7,9	8,4
220	5,7	8,70	8,5	8,0
240	5,5	9,3	9,0	7,8
260	5,2	9,8	8,1	7,8
273	5,0	10,0	7,6	7,9
280	5,0	10,5	7,7	8,5
300	7,0	14	10	10

Примечание. Измерения проведены при скорости нагрева $5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Благодаря сказанному процесс формования крупногабаритных изделий может производиться при низком давлении с использованием простейшей технологической оснастки.

Водостойкость, теплостойкость, стабильность диэлектрических свойств, длительная прочность пластмасс на основе полиэфирных смол ниже, чем на основе эпоксидных или фенолоформальдегидных смол.

Свойства слоистых пластмасс зависят от соотношения компонентов (наполнителя и связующего), характера подготовки наполнителя, режима прессования и термообработки и других технологических факторов.

Увеличение содержания связующего в пластмассе позволяет стабилизировать физико-механические и диэлектрические свойства материала в условиях повышенной влажности, однако при этом несколько снижается предел прочности при растяжении и статическом изгибе. Поэтому для слоистых пластмасс конструкционного назначения оптимальное содержание полимерного связующего устанавливается меньше, чем для аналогичных материалов электротехнического назначения.

В зависимости от типа наполнителя различают следующие слоистые пластмассы: гетинакс, текстолит, стеклотекстолит, асбо-текстолит, асболит (или асбогетинакс), древесно-слоистые пластмассы (ДСП). Условно к стеклотекстолитам относят слоистые пластмассы на основе кремнеземных, кварцевых и керамических волокон.

Еще одним требованием, предъявляемым к связующим, является их высокая технологичность, возможность изготовления крупногабаритных изделий методами, обычно используемыми при изготовлении изделий из полимерных композитных материалов (намоткой, пропиткой под давлением, прессованием, выкладкой и др.).

Одним из наиболее существенных недостатков полимерных композитных материалов является сравнительно низкий уровень максимальной температуры эксплуатации, который ограничен термостойкостью полимерной матрицы и составляет 50–80 °С для полиэфирных материалов, 100–200 °С для эпоксидных, 120–200 °С для фенольных. Кремнийорганические связующие обеспечивают работоспособность материалов примерно до 300 °С, но из-за малой прочности получаемых из них материалов, составляющей не более 200 МПа при 20 °С, редко применяются в качестве конструкционных материалов.

По типу применяемого волокна конструкционные пластики классифицируют на стеклопластики, органопластики, углепластики, боропластики, поливолоконистые (гибридные) пластики, представляющие собой сочетание в одной полимерной матрице двух и более разнородных волокон.

По типу используемой формы армирующего наполнителя конструкционные композитные материалы делят на пластики на основе дискретных волокон, непрерывных жгутов или нитей, тканей и лент различного плетения.

Основу всякого реактопласта составляет химически затвердевающая термореактивная смола – связующее вещество. Кроме того, в состав реактопластов входят наполнители, пластификаторы, отвердители, ускорители или замедлители и растворители. Наполнителями могут быть порошковые, волокнистые и гибкие листовые материалы. В качестве порошковых наполнителей используют молотый кварц, тальк, графит, древесную муку, целлюлозу. К пластмассам с порошковыми наполнителями относятся фенопласты (ГОСТ 5689–79) и аминопласты (ГОСТ 9359–80). Из них изготавливают несилловые конструкционные и электроизоляционные детали (рукоятки, детали приборов, кнопки и т. д.), различные вытяжные и формовочные штампы, корпуса сборочных и контрольных приспособлений, литейные модели и другую оснастку.

Фенопласты (бакелиты, фенолоформальдегидные смолы) изготавливаются в соответствии со схемой, приведенной на рис. 5.14.

Впервые наполненный полимер – бакелит – начал производить доктор Бейкеленд (Leo H. Baekeland, США), открывший в начале XX в. способ синтеза фенолоформальдегидной (бакелитовой) смолы. Сама по себе эта смола – вещество хрупкое, обладающее невысокой прочностью. Бейкеленд обнаружил, что добавка волокон, в частности древесной муки, к смоле до ее затвердевания увеличивает ее прочность. Созданный им материал – бакелит приобрел большую популярность. Технология его приготовления проста: смесь частично отвержденного полимера и наполнителя – пресс-порошок под давлением необратимо затвердевает в форме. Первое серийное изделие произведено по данной технологии в 1916 г., это была ручка переключателя скоростей автомобиля «Роллс-Ройс».

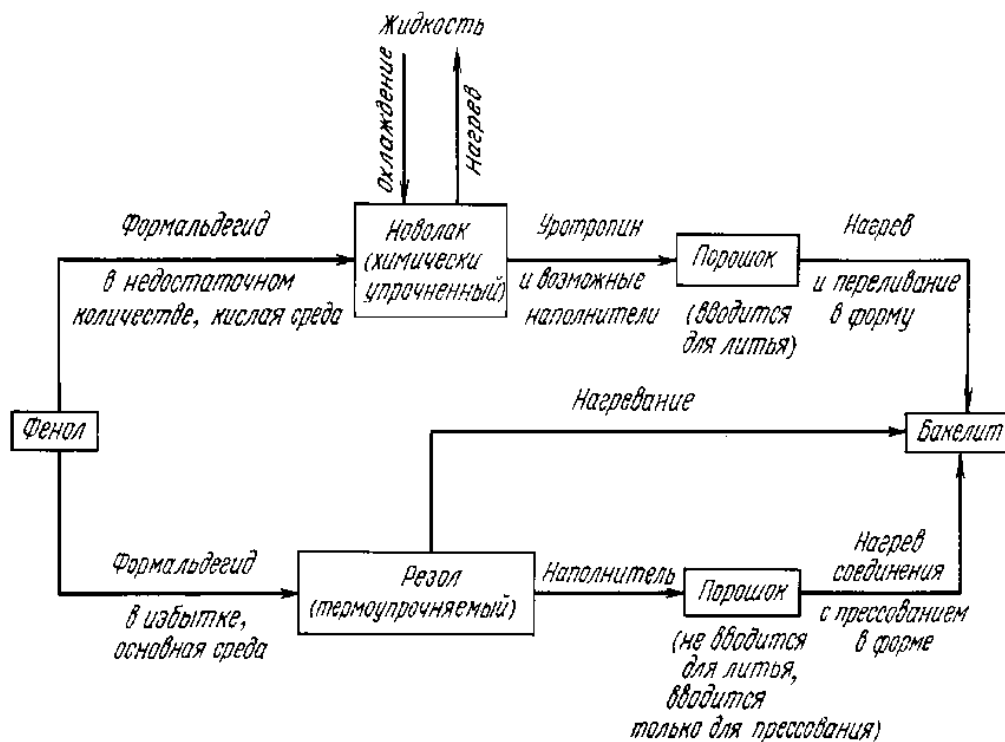
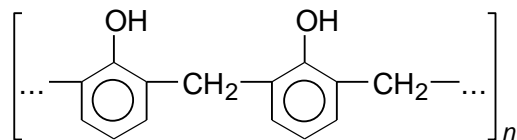


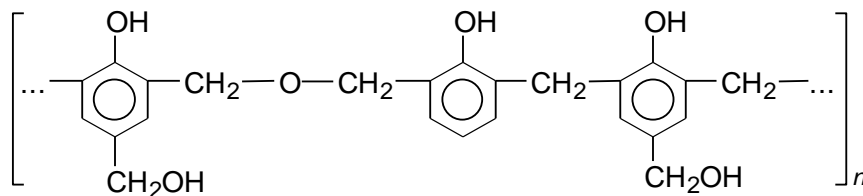
Рис. 5.14. Схема изготовления фенопластов

Данный тип пластмасс относится к термоупрочняемым пластмассам. Неупрочненные смолы получают при поликонденсации фенола с формальдегидом. Существует два основных типа фенолоформальдегидных смол – новолаки и резолы.

Неотвержденная новолаковая смола имеет структуру типа



а неотвержденная резоловая смола – типа



Ряд свойств полимерных связующих фенопластов приведен в табл. 5.41.

Таблица 5.41

Свойства терморезактивных полимерных связующих

Показатели	Тип связующего материала					
	Полиэфирное	Эпоксидное	Фенолоформальдегидное	Формальдегидное	Кремнийорганическое	Полиамидное
Плотность, г/см ³	1,20–1,35	1,20–1,30	1,23–1,32	1,45–1,56	1,35–1,40	1,41–1,43
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·°С)	1,26–2,1	1,26–2,1	–	–	–	–
Теплопроводность, Вт/(м·°С)	0,12–0,24	0,15–0,22	0,24 – 0,28	–	–	0,36 – 0,38

Для получения пластмассы с хорошими потребительскими свойствами в новолаки добавляют субстанцию (обычно уротропин), которая при нагревании разлагается с выделением формальдегида. Формальдегид, добавляемый к новолаковой смоле, образует упрочняющиеся гидроксиметильные группы. Упрочнение термопластов в основном проводится в интервале температур 140–180 °С, но благодаря соответствующим добавкам кислот некоторые резолы можно отвердить уже при 25 °С.

Резолы получают в спиртовых средах, применяя избыток формальдегида. Продукт содержит гидроксиметиленовые группы. Во время нагревания происходит необратимое упрочнение (реакция образования сетчатой структуры), поэтому резолы прессуют в формах. Упрочненные фенолоформальдегидные смолы чаще носят название бакелитов. Данная пластмасса хорошо обрабатывается механически – инструментами для обработки металла и может подвергаться полированию. Бакелит из новолака имеет большую термостойкость (100–150 °С), чем бакелит из резола, но худшие диэлектрические свойства.

Бакелит трудногорюч, а после извлечения из пламени сразу гаснет. Горящий бакелит дает желтый цвет пламени, коптящий – в зависимости от вида наполнителя. Остаток, извлеченный из пламени, твердый, разбухший, потрескавшийся и обугленный. В процессе горения выделяются фенол и формальдегид с характерным запахом.

Бакелит стоек к воздействию разбавленных кислот и щелочей, а также большинства органических растворителей. Для склеивания треснувших бакелитовых изделий можно применять нитроцеллюлозные клеи или жидкие фенольные смолы.

Фенопласты предназначены для производства: армированных и неармированных изделий конструкционного назначения, к которым предъявляются повышенные требования по механической прочности; электроизоляционных изделий; изделий слаботочной и радиотехнической аппаратуры; деталей автомобильного и тракторного электрооборудования и т. п. Из бакелита также изготавливают изделия галантереи (пуговицы, пепельницы), электротехнические элементы (вилки, розетки), корпуса радио- и телефонных аппаратов, детали стиральных машин, защитные шлемы, корпуса аккумуляторов, лаки, клеи.

В зависимости от состава, свойств и назначения фенопласты делятся на типы, группы и марки. В условное обозначение марки фенопласта входят: название материала, обозначения группы, смолы, наполнителя и цвета (при необходимости) в соответствии с классификатором промышленной продукции. В основном фенопласты подразделяются на фенопласты общего назначения, фенопласты специальные безаммиачные (табл. 5.42 и 5.43), которые, как правило, применяются для изготовления деталей конструкционного назначения, в частности деталей низкотемпературной техники, электроизоляционные фенопласты, влаго- и химически стойкие фенопласты, ударопрочные и жаростойкие фенопласты.

Прессование деталей из фенопластов проводится по следующим режимам: для групп 02, 03 – $(185 \pm 5) ^\circ\text{C}$; для групп Сп1, Сп3 – $(165 \pm 5) ^\circ\text{C}$; время прессования – от 0,5 до 3 мин/мм толщины образца.

Особое место при производстве деталей и изделий низкотемпературного назначения занимает пресс-материал АГ-4, получаемый на основе модифицированного фенолоформальдегидного связующего и наполнителя (стеклянных нитей); предназначен для изготовления прямым, литьевым прессованием, а также намоткой с последующим отверждением деталей (изделий) конструкционного и электротехнического назначения повышенной прочности, пригодных для работы в интервале температур от -196 до $200 ^\circ\text{C}$.

Таблица 5.42

Некоторые группы фенопластов

Группа	Марка	Основной наполнитель	Прессование
Общего назначения: новолачная без электрических показателей 02 новолачная с повышенными механическими и электрическими показателями 03	02-010-02	Органический	Компрессионное и литьевое То же
	03-010-02	–"–	
Специальный безаммиачный: резольная с электрическими показателями Сп1	Сп1-342-02	–"–	–"–

резольная с повышенными механическими показателями	СПЗ-342-02	—	—
--	------------	---	---

В зависимости от внешнего вида пресс-материал выпускают следующих марок: АГ-4В – волокнит на основе стеклянных нитей марок БС6-100, БС6-200, БС6-100/200 или их смеси (не более 25 % стеклянных нитей), марок ЕС-100 ПТ, БС6-200 ПТ и БС6-100/200 ПТ. АГ-4В-10 – волокнит на основе стеклянных нитей марки БС10-200; АГ-4С – лента на основе стеклянных крученых комплексных нитей марок БС6-6,8x1x2 (100), БС5-5,6x1x2 (100). АГ-4НС – лента на основе 200- и 400-филаментных стеклянных нитей из алюмоборосиликатного стекла с элементарным волокном диаметром от 9 до 11 мкм. Пресс-материал марок АГ-4В и АГ-4В-10 выпускают в брикетах, марок АГ-4С и АГ-4НС – в рулонах, на катушках или в виде срезов с барабана. Ширина ленты пресс-материала марки АГ-4С составляет 15–350 мм, марки АГ-4НС – от 60 до 250 мм.

Таблица 5.43

Физико-механические свойства фенопластов

Показатели	Марка			
	02-010-02	03-010-02	СП1-342-02	СП3-342-02
Цвет	Цветной	Черный	Коричневый или другого цвета	
Плотность, г/см ³	1,45	1,40	1,40	1,40
Насыпная плотность кг/м ³	500	450	500	500
Временное сопротивление, МПа:				
при растяжении $\sigma_{\text{раст}}$	32–36	33–37	27	26–44
при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$	150–160	150–170	137	145–170
при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$	64	70	59	60
Относительное удлинение при растяжении, %	0,6–0,8	0,6–0,8	–	1,4–2,1
Модуль упругости при изгибе, МПа	6900– 7800	7400– 7800	5900– 7400	8100– 8800
Ударная вязкость образца, кДж/м ² :				
с надрезом,	1,9–2,3	2,1–2,8	1,9	2,5–3,0
без надреза	4,9	5,9	4,9	5,4
по Изоду	–	3,3–6,0	–	–
Рабочая температура, °С:				
максимальная	–	110	115	110
минимальная	–	–50	–60	–50
Теплостойкость по Мартенсу, °С	125	130	130	130
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте:				
50 Гц	0,1–0,7	0,1–0,7	0,01–0,03	–
10 ⁶ Гц	0,03–0,05	0,2–0,3	0,06	0,04–0,05
Диэлектрическая проницаемость при частоте:				
50 Гц	6,0–9,0	6,0–9,0	10,2–10,8	5,0–6,0
10 ⁶ Гц	5,0–6,0	4,5–8,0	5,0–6,0	4,0–5,0
Электрическая прочность, МВ/м	10	10	–	–
Удельная теплоемкость при 20–30 °С, Дж/(кг · °С)	1340– 1382	1340– 1382	2345	1160
Теплопроводность при 20–30 °С, Вт/(м · °С)	0,21–0,23	0,2–0,23	0,16	0,21
Температуропроводность при 20–30 °С, м ² /с	–	0,2 · 10 ^{–6}	0,18 · 10 ^{–6}	0,13 · 10 ^{–6}
Усадка, %	0,4–0,8	0,4–0,8	0,4–0,8	0,4–0,8

В табл. 5.44 приведены данные о свойствах хаотически армированного стеклопластика.

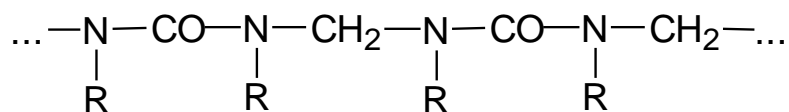
Таблица 5.44

**Физико-механические свойства пресс-материала
АГ-4В и АГ-4В-10**

Показатели	Марка	
	АГ-4В	АГ-4В-10
Массовая доля связующего	36–40	36–40
Плотность, г/см ³	1,7–1,9	1,7–1,9
Временное сопротивление, МПа:		
при растяжении $\sigma_{\text{раст}}$	63	–
при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$	160	130
при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$	168	127
Модуль упругости при изгибе, МПа	15000	–
Рабочая температура, °С:		
максимальная	200	200
минимальная	–196	–196
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ⁶ Гц	0,04	0,04
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 ⁶ Гц	7,0	7,0
Электрическая прочность при частоте 50 Гц, МВ/м	14,0	15,0
Средняя удельная теплоемкость при 20–250 °С, кДж/(кг · °С)	1,17	1,17
Усадка, %	0,15	0,15

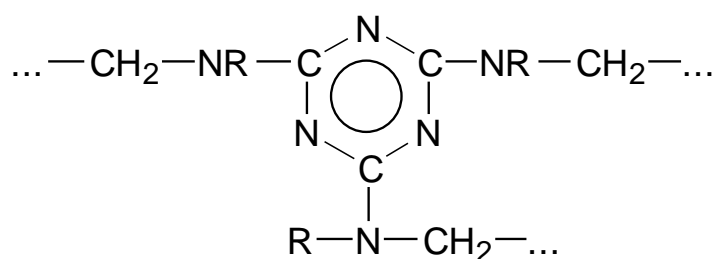
Аминопласты (табл. 5.45) являются термоупрочняемыми пластмассами. К ним относятся карбамидоформальдегидные смолы и меламиноформальдегидные смолы. Неупрочненная смола получается при поликонденсации формальдегида с карбамидом (смола карбамидоформальдегидная) или меламином (смола меламиноформальдегидная). Эти смолы имеют реактивные группы – CH_2OH , которые под влиянием нагрева (или кислотных катализаторов) способны к конденсации, в результате чего смолы упрочняются (приобретают пространственную сетчатую структуру).

Карбаминоформальдегидная неупрочненная смола имеет следующую структуру:



R = H при мольном соотношении реагентов; R = H, CH₂OH при избытке формальдегида.

Меламиноформальдегидная неупрочненная смола имеет такую структуру:



R = H, CH₂OH.

Упрочненные аминопласты твердые и жесткие. Их можно полировать и механически обрабатывать инструментами по металлу, они имеют хорошие электроизоляционные свойства, легко окрашиваются. Некоторые свойства аминопластов приведены в табл. 5.45.

Теплостойкость упрочненных аминопластов составляет около 100–120 °С. Образец, внесенный в огонь, начинает гореть не более чем через 1 мин. Вынутый из пламени, он не гаснет, но горит медленно (в действительности горят наполнители, сама смола негорюча). Огонь имеет желтый цвет (меламиновая смола) или желтый с зеленовато-голубой каймой (карбамидная смола). Остаток после горения растресканный, разбухший и покрыт по краям характерным белым налетом. Во время горения отчетливо чувствуется запах формальдегида и карбамида.

Упрочненные аминопласты стойки к воздействию воды, кислот, в том числе серной и азотной, щелочей и органических растворителей. Для склеивания таких аминопластов можно применять фенолоформальдегидные или карбаминоформальдегидные клеи.

Из аминопластов изготавливают клеи для дерева, электротехнические детали (розетки, выключатели) и галантерею, тонкие покрытия для украшения, лаки (так называемые печные), пенистые материалы.

Таблица 5.45

Некоторые типы аминопластов

Марка	Состав		Рекомендуемое назначение
	Связующее	Наполнитель	
<i>Общего назначения</i>			
КФА1	Карбамидоформальдегидный олигомер	Органический	Для просвечивающихся изделий технического и бытового назначения, не соприкасающихся с пищевыми продуктами
КФА2	То же	То же	Для непросвечивающихся изделий технического и бытового назначения, соприкасающихся с сыпучими пищевыми продуктами
<i>Технического назначения</i>			
МФВ1	Меламиноформальдегидный олигомер	Органический	Для изделий электротехнического назначения и изделий пищевой промышленности
<i>С повышенными электроизоляционными свойствами</i>			
МФВ1 МФВ3 МФВ4 МФВ5	Меламиноформальдегидный олигомер	Органический, неорганический	Для изделий электротехнического назначения
МФЕ1	Меламиноформальдегидный олигомер	Неорганический	Для изделий электротехнического назначения с повышенными механическими свойствами и износостойкостью

Реактопласты с волокнистыми наполнителями представляют собой композиции, состоящие из следующих компонентов: связующего (смолы) и волокнистого наполнителя в виде очесов хлопка (волокниты), асбеста (асбоволокниты), стекловолокна (стекловолокниты). Волокниты применяют для изготовления деталей с повышенной устойчивостью к ударным нагрузкам, работающих на изгиб и кручение (втулок, шкивов, маховиков и др.).

Гетинаксы, текстолиты, асбопластики. Пластмассы на основе бумаги (гетинаксы) применяют в качестве электроизоляционного материала, работающего длительно при температурах от -65 до $+105$ °С, а также как конструкционный и декоративный материал. Для гетинаксов электротехнических марок применяют сульфатную изоляционную пропиточную бумагу; для электротехнического светопрозрачного гетинакса – сульфитно-тряпичную бумагу; в декоративных пластиках наряду с сульфатной бумагой для лицевых декоративных слоев используют в основном бумагу на основе сульфит-целлюлозы. В качестве связующих применяют резольные феноло- и крезолоформальдегидные смолы, анилинофенолоформальдегидные, эпоксидно-фенольные, мочевино- и меламиноформальдегидные смолы.

Пластмассы на основе бумаги обладают довольно высокой механической прочностью и хорошими электроизоляционными свойствами, которые определяются типом связующего, его содержанием в пластмассе и технологией изготовления материала. Так как механические свойства бумаги неодинаковы в разных направлениях, то пластмассы на их основе обладают анизотропией свойств (табл. 5.46).

Таблица 5.46

Основные свойства гетинаксов

Показатель	Величина
Плотность, г/см ³	1,21
Временное сопротивление при растяжении, МПа: вдоль слоев наполнителя поперек слоев наполнителя	Не ниже 160 Не ниже 105
Модуль упругости при растяжении, МПа: вдоль слоев наполнителя поперек слоев наполнителя	18000 10800
Усталостная прочность при 10^7 циклов нагружения, МПа: при изгибе при растяжении–сжатии	35–49 58
Теплостойкость по Мартенсу, °С	150–180
Коэффициент линейного расширения	$20 \cdot 10^{-6}$

Физико-механические и электроизоляционные свойства пластмасс на основе бумаги в значительной степени зависят от условий эксплуатации (температуры, влажности, агрессивности среды). С повышением температуры от -60 до $+105$ °С пределы прочности при растяжении, сжатии и изгибе снижаются, а удельная ударная вязкость растет (рис. 5.15). Длительное пребывание в условиях повышенной влажности и воды ухудшает механические и электроизоляционные свойства гетинаксов.

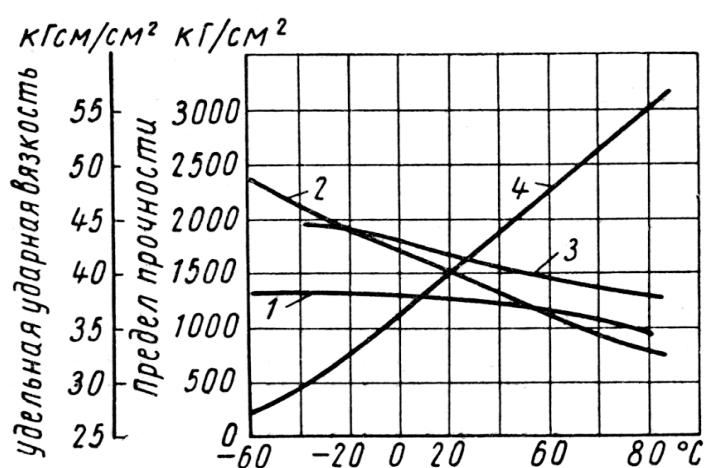


Рис. 5.15. Изменение механических свойств гетинакса в зависимости от температуры:

1 – временное сопротивление при растяжении; 2 – при сжатии;
3 – при изгибе; 4 – удельная ударная вязкость

Одним из направлений применения фенолоформальдегидных смол (связующих) является фольгированный гетинакс (на основе электроизоляционной пропиточной бумаги).

Фольгированные материалы, облицованные медной электролитической оксидированной фольгой, предназначены для изготовления одно- и двусторонних печатных плат химическим методом, а медной электролитической гальваностойкой фольгой – для изготовления одно- и двусторонних печатных плат химическим и комбинированным методами. Характеристика гетинаксов различных марок приведена в табл. 5.47.

Характеристика гетинаксов

Марка	Облицовка
ГФ-1-35	С одной стороны медной оксидированной фольгой толщиной 35 мкм
ГФ-1-35Г	С одной стороны гальваностойкой фольгой толщиной 35 мкм
ГФ-2-35	С двух сторон медной оксидированной фольгой толщиной 35 мкм
ГФ-2-35Г	С двух сторон гальваностойкой фольгой толщиной 35 мкм
ГФ-1-50	С одной стороны медной оксидированной фольгой толщиной 50 мкм
ГФ-1-50Г	С одной стороны гальваностойкой фольгой толщиной 50 мкм
ГФ-2-50	С двух сторон медной оксидированной фольгой толщиной 50 мкм
ГФ-2-50Г	С двух сторон гальваностойкой фольгой толщиной 50 мкм

Текстолитами называются пластмассы на основе тканевых материалов. Для их производства применяют в основном хлопчатобумажные (шифон, миткаль, бязь, нанка) ткани; значительно реже – льняные и синтетические материалы.

Качество текстолита зависит от веса используемой ткани. Легкие ткани (до 150 г/м²) хорошо пропитываются, что позволяет получать материалы с высокими механическими и диэлектрическими свойствами; текстолит на тканях среднего веса (до 300 г/м²) и тяжелых (свыше 300 г/м²) обладает соответственно более низкими свойствами.

Текстолит выпускают в листах толщиной до 8 мм и в плитах толщиной более 8 мм, а также в виде стержней и трубок. Промышленность изготавливает текстолит следующего назначения: поделочный, электротехнический, металлургический и специального назначения. Текстолит применяется также в качестве электроизоляционного материала для длительной работы при температуре от –65 до +105 °С, при относительной влажности окружающей среды (65 ± 15) % при (20 ± 5) °С. Некоторые свойства поделочного текстолита приведены в табл. 5.48.

Таблица 5.48

Основные свойства текстолита

Показатель	Величина
Плотность, г/см ³	1,3–1,4
Временное сопротивление, МПа: при растяжении при изгибе	Не менее 100 Не менее 160
Удельная ударная вязкость, Дж/см ²	Не менее 350
Водопоглощение, %	Не более 0,8
Усталостная прочность при симметричном цикле, МПа	20
Модуль упругости при растяжении, МПа	10 000
Теплостойкость по Мартенсу, °С	Не менее 125
Коэффициент линейного расширения	(3,3...4,1) 10 ⁻⁶

Асбопластики – асботекстолит и асбогетинакс (асболит) – слоистые прессованные материалы, состоящие соответственно из слоев асбестовой ткани или асбестовой бумаги, пропитанных раствором синтетической смолы (табл. 5.49).

Таблица 5.49

Физико-механические свойства асбопластиков

Показатели	Пластмассы на основе смол		
	фенолофор- мальдегидной	мелами- новой	кремний- органической
Плотность, г/см ³	1,4–1,8	1,7–1,85	1,7–1,8
Водопоглощение, %	0,4–3,0	0,4–5,0	0,2–2,0
Временное сопротивление при растяжении, МПа: вдоль основы поперек основы	40–90 40–85	45–84 –	40–45 –
Временное сопротивление при изгибе, МПа: вдоль основы поперек основы	70–245 70–95	115–168 –	85 –
Теплостойкость по Мартенсу, °С	200–250	100–200	300

Асботекстолит изготавливают в виде плит и листов различной толщины из асбестовой ткани на основе хризолитового асбестового волокна, на фенолоформальдегидных, реже – меламиновой и кремнийорганической смолах (см. табл. 5.49). Содержание смолы в пропитанной асбестовой ткани составляет 38–43 %. Из пропитанной смолами асбестовой ткани формуют также сложные асботекстолитовые изделия.

В качестве термоизоляционного материала для изделий, работающих кратковременно при высоких температурах, используют асботекстолитовые плиты толщиной 100 мм и размером 2400 × 1400 мм.

Электроизоляционный асботекстолит и асбогетинакс применяют для изготовления клиньев и распорок в роторах турбогенераторов и других деталей, которые должны иметь хорошие теплоустойчивость и механические свойства при относительно невысоких электрических показателях.

Электроизоляционный асботекстолит выпускают листами размером $(965 \pm 35) \times (1465 \pm 35)$ мм и толщиной 6–60 мм.

Основную массу деталей из асботекстолита и асбогетинакса изготавливают путем механической обработки. Используя пропитанную асбестовую ткань, методом вакуумного или автоклавного формования получают крупногабаритные асботекстолитовые изделия. В этом случае наиболее широко применяют жидкие связующие, не содержащие или содержащие небольшое количество растворителя (например, жидкий бакелит и др.).

Крупногабаритные асботекстолитовые изделия находят широкое применение в качестве теплозащиты и теплоизоляции различных элементов конструкций, работающих длительно при 200–250 °С, ограниченно (1–4 ч) при 250–500 °С и кратковременно при 3000 °С и выше.

Листовые и слоистые стеклопластики охватывают группу стеклотекстолитов, ориентированных стеклопластиков и пластиков на основе холстов или матов. Стеклотекстолиты – слоистые пластики на основе тканых стекловолоконистых материалов (обычные и жгутовые стеклоткани, из крученых нитей) и синтетических смол (полиэфирные, эпоксидные, фенолоформальдегидные, кремнийорганические и их модификации).

Модифицированные фенопласты. Наряду с такими достоинствами фенолоформальдегидных смол, как теплостойкость и сравнительно высокий модуль упругости, их отличает повышенная хрупкость. Поэтому при получении высокопрочных конструкционных стеклопластиков обычно применяют различные модификации фенолоформальдегидных смол, например поливинилацетали и эпоксидные смолы. В табл. 5.50 сопоставлены физико-механические характеристики литых образцов из фенолоформальдегидных смол и поливинилацеталей – поливинилформаль и поливинилбутирала.

Таблица 5.50

**Физико-механические характеристики образцов
различных смол**

Показатели	Фенолоформальдегидная смола	Поливинилбутираль	Поливинилформаль
Плотность, кг/м ³	1300	1100–1200	1200–1400
Временное сопротивление, МПа:			
при растяжении	40–50	30–60	60–80
при изгибе	80–120	70	120–130
Модуль упругости, ГПа	2,8–3,5	2,5–2,8	3,5–4,9
Относительное удлинение при растяжении, %	–	40–60	10–15
Теплостойкость по Мартенсу, °С	74–80	45–60	70–85
Водопоглощение за 24 ч, %	0,4	1–3	0,5–3

Поливинилацетали, наряду с хорошими механическими свойствами и высокой адгезионной способностью, обладают высокой эластичностью. Модификация резольных смол поливинилацеталами позволяет значительно улучшить адгезионную способность, повысить механические свойства и уменьшить скорость процесса отверждения фенолоформальдегидной смолы, благодаря чему становится возможным более полное удаление летучих продуктов и получение более монолитных материалов.

Свойства полимерных связующих (материалов) определяются соотношением фенолоформальдегидной смолы и поливинилацетата, типом поливинилацетата и его молекулярной массой, а также соотношением ацетатных, гидроксильных и ацетальных групп в поливинилацетате. Широкое применение получили фенолоформальдегидные смолы, особенно новолачного типа (смола марки СФ-010, отверждаемая уротропином), для изготовления материалов теплозащитного и эрозиостойкого назначения, благодаря высокому содержанию коксового остатка (40–60 %).

Эпоксидные материалы и композиты. Эпоксидные смолы отличаются повышенными прочностными, диэлектрическими и адгезионными свойствами, что определило их широкое использование в качестве связующих материалов для пластиков конструкционного назначения гетерогенного (композиционного) типа. Так, большинство пластиков конструкционного назначения относится к числу композитных материалов; их свойства определяются составом полимерного связующего, типом наполнителя и структурой граничных слоев, ответственных за перераспределение внешних воздействий от матрицы к частицам наполнителя.

Эпоксидные смолы – это реакционноспособные олигомерные или полимерные соединения, содержащие в молекуле эпоксидные группы.

Особый интерес представляют диэпоксиды со сложноэфирными группами, потому что с их помощью можно преодолеть один из основных недостатков циклоалифатических эпоксидных смол – повышенную жесткость. В табл. 5.51 приведена краткая характеристика наиболее распространенных марок циклоалифатических эпоксидных смол, а в табл. 5.52 – их основные свойства.

Таблица 5.51

Циклоалифатические эпоксидные смолы

Название	Эпоксиэквивалент	Вязкость при 20 °С, МПа · с ($t_{пл}$, °С)	Фирма, страна
Epicote 171 ERL-4221 CY-179 Chissonox 221 УП-622	135	350–450	Шелл (Великобритания) Юнион Карбайд (США) Сибба (Швейцария) Чиссо (Япония) Упсала

Окончание табл. 5.51

Название	Эпоксидэквивалент	Вязкость при 20 °С, МПа·с (г)	Фирма, страна
EP-207 Диоксидициклопентадиен (ДОДЦПД)	82	182	Юнион Карбайд (США) Украина
ERL-4205	90–95	Смесь двух изомеров – твердого и	Юнион Карбайд (США)
CY-175 ERL-4234 УП-612	150–160	60–100 000	Сиба (Швейцария) Юнион Карбайд (США)
УП-644 CY-185	220–245	1500–4000	Украина Сиба (Швейцария)
УП-648 CY-181	256	200–400	Украина Сиба (Швейцария)
УП-640Т EXRN-3203	–	6300	Украина Юнион Карбайд (США)
ERLA-5411	130–140	3500–7500	Юнион Карбайд

Уменьшение жесткости пространственной структуры полимеров на основе циклоалифатических диэпоксидов может быть достигнуто путем флексибилизации их полиангидами с длинной алифатической цепью. Это приводит к получению эластичных ударопрочных эпоксиполимеров с высокими диэлектрическими характеристиками.

Таблица 5.52

Свойства ЦАЭС, отвержденных гексагидрофталевым ангидридом

Показатели	Смола			
	УП-612 (CY-175)	УП-632 (CY-179)	ДОДЦПД (EP-207)	Эпоксидиановая
Предел прочности, МПа:				
при изгибе	90	87	45	120–140
при растяжении	30	30	20	75

Показатели	Смола			
	УП-612 (СУ-175)	УП-632 (СУ-179)	ДОДЦПД (ЕР-207)	Эпоксидиановая
Ударная вязкость, кДж/м ²	7	3,4	2	10
Теплостойкость по Мартенсу, °С	185	175	260	110
Линейная усадка при отверждении, %	1,1	1,3	–	2,0
Удельное объемное сопротивление при частоте 60 Гц, Ом-м	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴
Диэлектрическая постоянная при частоте 60 Гц и температуре, °С:				
20	3,3	3,6	–	4,0
100	3,4	3,9	–	4,4
150	3,5	5,1	–	5,5
Электрическая прочность, кВ/мм	50	50	48	38

5.4. Газонаполненные пластические массы

Вспененные (газонаполненные) полимерные материалы являются наиболее широко распространенным видом легких теплоизоляционных и конструкционных полимеров. Эти пластмассы отличаются от обычных монолитных пластмасс явно выраженным неоднородным строением, напоминающим структуру застывшей пены. Они состоят из полимеров либо эластомеров (твердая фаза), образующих стенки элементарных ячеек или пор – силовой скелет, или каркас материала, и газообразной фазы (дисперсная либо диспергированная фаза или среда), составляющей более 50 % от общего объема вещества.

Различают газонаполненные пластмассы с преобладающей замкнуто-ячеистой структурой, которые принято называть пенопластами, и материалы, обладающие открыто пористой структурой, которые получили название поропласты (или губчатые пластмассы). Структура поропласта – это структура, в которой ячейки (или поры) сообщаются между собой и с окружающей средой.

В зависимости от упругих свойств полимеров и эластомеров газонаполненные пластмассы могут быть подразделены на жесткие, полужесткие и эластичные.

Многие свойства газонаполненных полимерных материалов обусловлены их структурой: наличием твердой и газообразной структур, что придает им легкость, относительно высокую удельную прочность, а также высокие теплоизоляционные свойства. Пенопласты из-за наличия большого количества несообщающихся между собой ячеек имеют очень хорошие теплоизоляционные, прочностные и влагозащитные свойства. Поропласты водо- и газопроницаемы и имеют, по сравнению с пенопластами, пониженные теплоизоляционные свойства, но более высокую звуко- и вибропоглощающую способность. Свойства газонаполненных пластмасс могут колебаться в широких пределах (рис. 5.16).

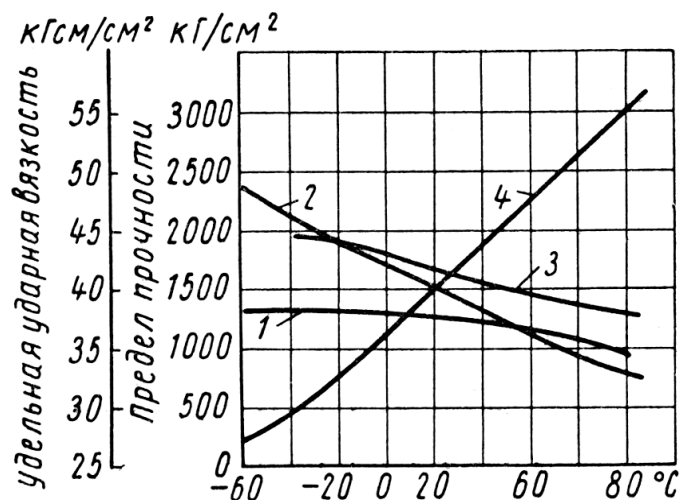


Рис. 5.16. Температурные зависимости механических свойств газонаполненных пластмасс

Вспененные полимерные материалы получают как путем вспенивания полимерной заготовки, так и введением в исходную композицию заполненных газом сферических частиц (микросфер) из стекла, полимеров, керамики и других материалов (синтактные пенопласты).

Для повышения прочности, упругости, непроницаемости и ряда других физико-механических показателей изготавливают газонаполненные полимеры с повышенной плотностью поверхностных слоев (структурированные или интегральные пены).

Все известные приемы получения газонаполненных пластических масс, отличающиеся друг от друга механизмом вспенивания и протекающими при этом физико-химическими превращениями полимеров, можно объединить в три группы. К первой группе относятся методы вспенивания полимеров в высокоэластическом состоянии при температурах, несколько превышающих температуру стеклования. При этом предусматривается использование полимеров в завершённом виде. Их превращение в пенопласты связано с нагревом, что может отрицательно сказаться на их физико-механических и химических свойствах. Ко второй группе относится вспенивание вязкотекучих или вязкожидких полимерных или олигомерных композиций и их отверждение непосредственно в процессе вспенивания и последующей тепловой обработки. Именно эти методы получили наиболее широкое распространение. В качестве исходных продуктов при данных методах вспенивания используют олигомерные или мономерные соединения, подвергаемые в процессе вспенивания дальнейшим превращениям по полимеризационному или поликонденсационному механизму. К третьей группе методов относится вспенивание водных дисперсий полимеров или смолообразующих веществ с последующим отверждением жидкой пены.

В настоящее время наиболее широкое применение нашли методы получения вспененных полимерных материалов на основе полиуретана, полистирола, поливинилхлорида, фенольных и эпоксидных смол, изоциануратов, карбодиимидов, карбамидов и полиэтилена.

В условиях криогенной и низкотемпературной техники наибольший интерес представляют собой пенопласты, как материалы с максимально высокой теплоизолирующей способностью и максимально сниженной массой изолятора.

5.4.1. Газонаполненные пластмассы на основе реактопластов

Пенополиуретаны. Среди всех вспененных полимерных материалов именно пенополиуретаны в настоящее время занимают ведущее положение. Их получают в результате взаимодействия изоцианатов с гидроксилсодержащими олигоэфирами в присутствии катализатора, поверхностно-активного вещества и вспениваю-

щего агента. Свойства пенополиуретанов в большей степени зависят от химического строения полиэфира и изоцианата. Применяя различные полиэфиры, можно в широких пределах изменять свойства этих материалов. Для получения жестких пенопластов используют многофункциональные полиэфиры с молекулярной массой не более 800, для получения эластичных материалов – двухфункциональные полиэфиры с большой молекулярной массой (более 2000).

В Российской Федерации широко применяется азотсодержащий полиэфир «Лапромол-294», с помощью которого можно получать жесткие пенополиуретаны без использования катализатора. Введение в процессе получения полиэфиров инициаторов, содержащих фосфор или галогены, в полимерную основу пенополиуретана резко снижает их горючесть. К таким полиэфирам относятся, например, «Фосполиол», «Фосдиол» и «Лапрол-503М».

В качестве вспенивающего агента при производстве пенополиуретанов используют либо диоксид углерода, образующийся в результате взаимодействия изоцианата с водой, либо галогензамещенные углеводороды (фреоны). Применение фреонов позволяет получать пенопласты с лучшими теплоизоляционными свойствами.

Получают пенополиуретаны различными методами: заливкой жидких смесей; напылением; заливкой с предвспениванием; вспениванием твердых композиций. Способ получения выбирается в зависимости от условий производства основного (защищаемого) изделия, технологических возможностей предприятия-изготовителя и тех требования, которые закладываются в изготавливаемую конструкцию, экономической целесообразности.

Физико-механические и технологические свойства пенополиуретанов. Одним из основных достоинств пенополиуретанов является то, что они обладают высокой адгезией ко всем конструкционным материалам, поэтому при их применении не требуется использование клея.

Основными факторами, влияющими на свойства пенополиуретанов, являются их плотность, химический состав (исходные компоненты – изоцианат и полиэфир), а также точность поддержания технологических параметров. Прочностные показатели во многом определяются макроструктурой пенопласта: геометрической формой и размером ячеек, толщиной полимерной перегородки, возможностью перемещения газовой фазы из ячейки в ячейку.

В табл. 5.53 приведены усредненные прочностные свойства пенополиуретанов в зависимости от плотности, а в табл. 5.54 – физические свойства этих теплоизолирующих материалов в сравнении с другими теплоизолирующими материалами, а также при низких температурах.

Таблица 5.53

Прочностные свойства ППУ в зависимости от плотности

Показатели	Плотность, кг/м ³					
	30–40	60–70	90–100	120–130	150–180	190–200
Предел прочности, МПа:						
при сжатии	0,2	0,4	0,7	1,3	2,0	3,0
при растяжении	0,5	0,8	1,2	1,8	2,2	3,0
при изгибе	0,4	0,9	1,5	2,1	3,3	–
Модуль упругости, МПа:						
при сжатии	5,1	18,1	28,0	46,0	72,7	–
при изгибе	5,25	21,0	23,0	44,0	67,0	–

Причина, по которой пенополиуретаны являются на сегодняшний день наиболее востребованными пенопластами, связана с их теплоизолирующими свойствами. Эти материалы обладают наиболее низкой теплопроводностью и имеют самый низкий коэффициент теплопроводности среди всех известных теплоизоляционных материалов, что подтверждается данными, приведенными в табл. 5.54.

Таблица 5.54

Теплоизолирующие свойства пенопластов и других теплоизолирующих материалов

Материал	Теплопроводность, Вт/(м · °С)	Толщина слоя, необходимая для обеспечения равной с пенополиуретаном теплозащиты, мм	Плотность, кг/м ³
Жесткий пенополиуретан	0,02–0,023	1,0	30–40
Эластичный пенополиу-	0,038	1,9	15–40

ретан			
-------	--	--	--

Материал	Теплопроводность, Вт/(м · °С)	Толщина слоя, необходимая для обеспечения равной с пенополиуретаном теплозащиты, мм	Плотность, кг/м ³
Вспененный каучук	0,029–0,036	1,6	60–80
Фенолоформальдегидный пенопласт	0,031	1,6	80–100
Полистирольный пенопласт	0,03–0,037	1,7	15–30
Пеновинилхлоридный пенопласт	0,038	1,9	50–80
Стекловолокно	0,035–0,042	1,8	30–190
Пробка	0,037–0,043	2,0	110–150
Пеностекло	0,055	2,7	130–160
Асбест	0,046	2,3	160
Вермикулит	0,065	3,2	150–200

На коэффициент теплопроводности пенополиуретанов дополнительно влияют различные факторы: природа вспенивающего агента, размер ячеек, плотность и температура. Теплопроводность пенополиуретанов, вспененных фреоном, примерно в 1,5 раз ниже, чем у пенополиуретанов, вспененных диоксидом углерода.

Особо следует иметь в виду влияние плотности пенополиуретана на коэффициент его теплопроводности. Установлено, что минимальное значение коэффициента теплопроводности находится при плотности от 32 до 48 кг/м³, при более высоких или более низких значениях плотности коэффициент теплопроводности возрастает (табл. 5.55).

Таблица 5.55

**Теплопроводность и температуропроводность полиуретана ППУ-305А
в зависимости от плотности**

Плотность, кг/м ³	λ , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	$\alpha \cdot 10^7$, м ² ·с ⁻¹	Плотность, кг/м ³	λ , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	$\alpha \cdot 10^7$, м ² ·с ⁻¹
---------------------------------	--	--	---------------------------------	--	--

100	0,0396	2,87	300	0,0587	1,42
120	0,0410	–	340	0,0630	1,34

Окончание табл. 5.55

Плотность, кг/м ³	λ , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	$\alpha \cdot 10^7$, м ² ·с ⁻¹	Плотность, кг/м ³	λ , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	$\alpha \cdot 10^7$, м ² ·с ⁻¹
140	0,0430	2,23	380	0,0675	1,29
160	0,0450	2,05	420	0,0776	1,22
180	0,0467	1,88	460	0,0827	1,20
200	0,0486	1,77	500	0,0875	1,17
220	0,0505	1,66	540	0,0926	1,16
260	0,0546	1,52	580	0,0976	1,14

При низкой температуре конвекция уже не является основным средством теплопередачи; главными факторами, влияющими на изоляционные свойства пенополиуретана при криогенных температурах, становятся размеры и однородность его ячеек.

Одним из условий надежной эксплуатации оборудования, защищенного теплоизолирующим материалом, является коррозионная активность последнего. Пенополиуретаны, вспененные диоксидом углерода, не проявляют коррозионной активности по отношению к различным металлам; пенополиуретаны, вспененные фреоном, могут вызывать коррозию металлов, поскольку хлорсодержащие углеводороды в присутствии влаги выделяют соляную кислоту.

Применение пенополиуретанов. Данные материалы находят широкое применение в различных отраслях промышленности и в производстве товаров народного потребления. Эластичные пенополиуретаны применяют в мебельной и автомобильной промышленности, жесткие – при производстве холодильников и рефрижераторов, теплоизоляции низкотемпературных и криогенных конструкций, а также в строительстве в качестве теплоизоляционных материалов.

Одним из определяющих условий применения теплоизолирующих материалов в криогенной и низкотемпературной технике является близость коэффициентов теплового расширения основного (защищаемого) материала и теплоизолятора.

В табл. 5.56 приведены сведения о коэффициентах теплового

расширения пенополиуретанов и ряда других, широко применяемых теплоизолирующих материалов.

Высокие теплоизоляционные свойства пенополиуретанов позволяют значительно уменьшить толщину изоляции по сравнению с другими материалами, а низкая плотность облегчает монтаж готовых панелей и блоков. При постройке зданий со стенами и крышей, изолированными пенополиуретаном, экономия материалов и рабочей силы составляет 25 % от затрат, а затраты энергии на обогрев или охлаждение при эксплуатации снижаются на 10–15 %.

Таблица 5.56

Температурный коэффициент линейного расширения ячеистых изоляционных материалов

Материал	Плотность, кг · м ⁻³	Температура T, К	$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹
Пенополиуретан эластичный	34–58	293–80	77
Пенополиуретан	80	300	123
Пенополиуретан	80	77	50
Пенополиуретан	80	300–77	71
Пробковая плита	110	317	81
Пробковая плита	110	247	59
Пробковая плита	110	194	47
Пеностекло	170	315	10,8
Пеностекло	170	247	7,6
Пеностекло	170	193	6,5
Вспученная резина	78	247	48,6
Вспученная резина	78	193	43,2
Вспученный эбонит	64	323–148	59,8

Пенофенопласты. Эти материалы получили достаточно широкое распространение в технике низких температур из-за их уникальных свойств, формостабильности в широком температурном интервале и высокой огнестойкости.

Исходное сырье для производства указанных материалов (фенолоформальдегидные смолы) является одним из самых распространенных и экономически доступных видов реакционноспособ-

ных олигомеров, производство которых опирается на большие запасы сырья и высокоразвитую производственную базу.

Пенофенопласты получают на основе жидких резольных смол и твердых новолачных смол. Основными компонентами композиций для получения пенопластов являются форполимер, кислотный отвердитель, газообразователь и поверхностно-активное вещество. В качестве газообразователя при их производстве из резольных смол используются порошкообразные металлы (алюминий, магний, цинк, железо), которые, взаимодействуя с кислотами, выделяют водород. Кроме того, используются легколетучие углеводороды: н-бутиловый эфир, фреоны и др. В качестве поверхностно-активных веществ применяют алкилсульфонаты и кремний-органические поверхностно-активные вещества. Для отвердителей используют минеральные кислоты: соляную, серную, фосфорную.

Наиболее распространенный в России фенольный пенопласт типа ФРП получают на основе резольных форполимеров ФРВ (ФРВ-1, ФРВ-1А, ФРВ-2, «резоцела»), которые представляют собой гомогенные водорастворимые жидкости со слабым запахом фенола и формальдегида, полученные в результате конденсации фенола с формальдегидом с использованием в качестве катализатора едкого натра. В качестве вспенивающего агента и отвердителя используются продукты типа ВАГ (ВАГ-1, ВАГ-2, ВАГ-3), представляющие собой смесь минеральных кислот с мочевиной, диэтиленгликолем или продуктом конденсации сульфонилмочевины с формальдегидом. Кроме того, в композицию вводится алюминиевая пудра. Пенофенопласты имеют преимущественно открытоячеистую структуру, поэтому характеризуются высоким водо- и влагопоглощением, которое зависит от ячеистой структуры пенопласта. Так, фенольный пенопласт с мелкоячеистой структурой имеет водопоглощение 2–3 %, а с крупноячеистой – 12–14 %, что следует особо учитывать при выборе материала для теплоизоляции низкотемпературной техники, при размораживании которой интенсивно протекают процессы конденсации жидкости на стенках оборудования.

В табл. 5.57 и 5.58 приведены основные свойства различных фенольных пенопластов. Свойства полифенольных пенопластов зависят от состава композиции и плотности. Для них характерны пониженная прочность при растяжении и высокая хрупкость, что объясняется тем, что фенолоформальдегидные полимеры представ-

ляют собой жесткие трехмерные сетки, состоящие из фенольных ядер, прочно связанных друг с другом малоподвижными мостиковыми связями. Поэтому при прочностных расчетах изделий из полифенольных пенопластов рекомендуется вместо коэффициента Пуассона использовать коэффициент поперечной деформации. В направлении, параллельном вспениванию, этот коэффициент равен 0,55, а в направлении, перпендикулярном вспениванию, – 0,37.

Таблица 5.57

Свойства фенольных пенопластов на основе твердых смол

Показатели	Пенопласты						
	ФФ		ФК-20			ФС-7,2	
Плотность, кг/м ³	150–190	90–230	150–190	190–230	70	100	120
Предел прочности, МПа:							
при сжатии	0,8	1,0	0,8	1,0	0,3	0,4	0,5
при изгибе	1,5	1,8	–	–	0,2	0,2	0,4
Ударная вязкость, кДж/м ²	0,2	0,3	0,8	0,9	–	–	–
Теплопроводность, Вт/(м · °С)	0,05	0,06	0,05	0,05	0,045	0,05	0,06
Водопоглощение за 24 ч, кг/м ³	0,2	0,2	0,2	0,2	–	–	–

Таблица 5.58

Свойства фенольных пенопластов на основе резольных смол

Показатели	Пенопласты						
	ФРП			ФЛ		Виларес	
Плотность, кг/м ³	40–60	80	100	40–60	60–200	40–60	60–75
Предел прочности, МПа:							
при сжатии	0,05	0,25	0,25	0,08–0,15	2,4–4,0	0,13	0,2
при изгибе	–	–	–	0,05–0,1	0,9–1,2	–	–
Теплопроводность, Вт/(м · °С)	0,04	0,045	0,05	0,035	0,07	0,04	0,045
Водопоглощение	–	0,64	0,064	5	5	–	–

за 24 ч, кг/м ³							
----------------------------	--	--	--	--	--	--	--

Эпоксидные пенопласты. Данные материалы обладают высокими механическими свойствами, отличной адгезией ко многим материалам, высокой формостабильностью и химической стойкостью, а также хорошими теплостойкостью и диэлектрическими показателями. Однако высокая стоимость и несовершенство существующей технологии производства сдерживают их применение. Физико-механические свойства эпоксидных пенопластов близки к свойствам пенополиуретанов. Их прочность и модуль упругости при сжатии, растяжении, изгибе и сдвиге зависят от степени отверждения, плотности, температуры и направления вспенивания (табл. 5.59).

Особенно важным свойством эпоксидных пенопластов является их способность сохранять прочностные показатели при низких значениях температуры (до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Например, коэффициент Пуассона этих материалов при $+20$ и $-197\text{ }^{\circ}\text{C}$ равен соответственно 0,41 и 0,45. Температура начала деформации ППЭ в условиях постоянно действующих сжимающих нагрузок зависит от их плотности.

Эпоксидные пенопласты являются горючими материалами, однако введением специальных модификаторов и добавок можно понизить их горючесть; в частности, очень эффективно использование галогенсодержащих эпоксидных смол, в состав которых входит 33–40 % хлора. Еще более эффективными являются бромсодержащие эпоксидные соединения.

Применение в качестве вспенивающего агента фреонов позволило заметно улучшить теплоизоляционные свойства. Помимо обычных преимуществ фреонов перед другими газообразователями (низких коэффициентах теплопроводности и диффузии), они обладают хорошей совместимостью с эпоксидными смолами.

Влаго- и водопоглощение эпоксидных пенопластов невелико и зависит от плотности материала. Пенопласты ПЭ-1 и ПЭ-2 (100 кг/м^3) сорбируют до 0,045 % (по объему) влаги при относительной влажности воздуха 55–65 %. Водопоглощение эпоксидных пенопластов при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 10 сут не превышает $0,25\text{ кг/м}^2$.

По химической стойкости эпоксидные пенопласты считаются одними из наиболее химически стойких пенопластов.

Таблица 5.59

Основные свойства эпоксидных пенопластов

ПЭ-1, ПЭ-2	ПЭ-2Г	ПЭ-3	ПЭ-4	ПЭ-5	ПЭ-6	ПЭ-7	ПЭ-8
90-320	80-250	70-300	50-200	20-250	20-50	40-60	150-500
0,7-5	0,7-3,5	0,3-4	0,25-1,5	0,25-2	0,03-0,11	0,13	1,8-13
1,4-7	3,6	-	-	0,55-3	0,07-0,18	0,4	-
0,6-1,5	0,3-0,6	0,5-0,7	0,2-0,7	0,4-0,6	0,09-0,15	0,2	0,6-2
-	0,05-0,08	0,035-0,08	0,035-0,07	0,035-0,06	0,025-0,04	-	0,06-0,13
0,3	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	-

Показатели
Плотность, кг/м ³
Предел прочности при сжатии, МПа
Предел прочности при изгибе, МПа
Ударная вязкость, кДж/м ²
Теплопроводность, Вт/(м · °С)
Водопоглощение за 24 ч, кг/м ³

5.4.2. Газонаполненные пластмассы на основе термопластичных полимеров

Пенополиолефины. Пенополиолефины выпускаются на базе полиэтилена низкой и высокой плотности, полипропилена и сополимеров полиэтилена и полипропилена.

На основе полиолефинов изготавливают эластичные, полужесткие и жесткие пенопласты в широком диапазоне плотности (10–900 кг/м³), отличающиеся высокой демпфирующей способностью, низким водопоглощением, хорошими электроизоляционными свойствами, высокой химической устойчивостью и отсутствием корродирующих свойств. Сшитые полиолефины обладают, кроме того, повышенной теплостойкостью, атмосферостойкостью и устойчивостью к ультрафиолетовому облучению.

Физико-механические и технологические свойства. Физико-механические свойства пенополиолефинов зависят в основном от плотности и способа их получения.

Материалы, полученные методом прессования, имеют более высокие прочностные характеристики. Сшитые пенополиэтилены, работающие на сжатие при статических или динамических нагрузках, очень медленно восстанавливают свои первоначальные размеры. Однако изменение прочности при сжатии после многократных сжимающих нагрузок весьма незначительное, что обуславливает их широкое использование в качестве демпфирующего и упаковочного материала (табл. 5.60).

Пенополиэтилен на основе сшитых полимеров более устойчив к ползучести и имеет меньшую остаточную деформацию после снятия нагрузки, чем несшитый. Пенополипропилен обладает меньшей ползучестью по сравнению с пенополиэтиленом. При одинаковой плотности пенополиэтилен на основе более высококристаллического полиэтилена имеет более высокую прочность на разрыв и сжатие.

В промышленном масштабе выпускают три типа пенополипропилена: торей-PEF-PP (Япония), минисел и микрофом (оба – США). Физико-механические свойства этих пенопластов приведены в табл. 5.61. Предел прочности при растяжении пенополипропилена значительно выше губчатой резины той же плотности.

Таблица 5.60

Свойства пенополиэтилена

Показатели	Радиационное сшивание		Химическое сшивание		
	Торей-РЕФ (Япония)	Софтон-ЕФ (Япония)	Этафоум (США)	Самфоум (Япония)	ППЭ-3 (Россия)
Плотность, кг/м ³	25	35	45–60	35–45	55–65
Предел прочности, МПа:					
при растяжении	0,32	0,31	0,14–0,42	0,5–0,7	0,5–0,8
при сжатии	0,035	0,05	–	0,05–0,06	–
Относительное удлинение при растяжении, %	100–200	110	200–300	200–300	210–230
Теплопроводность, Вт/(м · °С)	0,035	0,03	0,035–0,047	0,03	0,041–0,047
Водопоглощение за 24 ч, %	0,77	0,49	1,0	–	1,0

Таблица 5.61

Физико-механические свойства пенополипропилена

Показатели	Марка пенопласта		
	Торей-РЕФ-ПП	Минисел SUM	Микрофом
Плотность, кг/м ³	35	74	10
Нагрузка при сжатии на 25 %, МПа	0,064	0,8	0,02
Модуль упругости, МПа:			
при растяжении	–	17,5	–
при изгибе	–	67	–
Предел прочности, МПа:			
при растяжении	0,8	1,2	0,3
при изгибе	–	1,6	–
при разрыве	0,4	–	0,2
Относительное удлинение при растяжении, %	130–230	25	50–100
Теплопроводность, Вт/(м · °С)	0,039	0,039	0,039

Основными потребителями пенополиолефинов являются: электроизоляционная промышленность – жесткая и эластичная изоляция коаксиальных кабелей, используемых в электротехнике, СВЧ-технике и на телевидении; химическая промышленность – изготовление баков для хранения и перемешивания кислот, кислотоупорной футеровки металлических танков и сосудов. Мелкопористые фильтры на основе пенополиэтилена применяют для очистки газов, низко- и высокомолекулярных жидкостей, сточных вод, бензина, нефти, топлива и масел.

Пенополистирол и пенохлорвинил. Свойства пенополистирола и пенохлорвинила зависят от плотности и способа их получения. Ценным свойством пенополистирола является его стойкость к влаге, действию агрессивных минеральных кислот и щелочей, за исключением концентрированной азотной кислоты.

Наиболее высокую химическую стойкость имеет пенополистирол, полученный беспрессовым методом. Пенополистирол, полученный прессовым методом, имеет равномерную замкнуто-ячеистую структуру. Выпускается в основном пенополистирол марок ПС-1 и ПС-4.

Все физико-механические свойства этих пенопластов зависят от плотности: с ее повышением увеличиваются прочностные показатели, снижаются водопоглощение и гигроскопичность. Пенополистирол ПС-4, полученный с применением минеральных газообразователей, более жесткий по сравнению с ПС-1.

Свойства отечественных пенополистиролов ПС-1 и ПС-4 в интервале температур от –60 до 20 °С приведены в табл. 5.62, а свойства ряда пенополистиролов, выпускаемых зарубежными фирмами, – в табл. 5.63.

Пенопласты марок ПС-1 и ПС-4 обладают достаточно хорошей био-, морозо-, воздухо- и водостойкостью, незначительной паро- и воздухопроницаемостью, а также стойкостью в пресной и морской воде, в неконцентрированных и некоторых концентрированных кислотах, щелочах, спиртах, неароматических маслах и других веществах. Они нестойки в органических растворителях (бензоле, дихлорэтаноле и др.), бензине, дизельном топливе, сложных эфирах, концентрированной азотной кислоте.

Таблица 5.62

Свойства пенополистирола при различной температуре

Показатели	ПС-4 плотностью 60 кг/м ³		ПС-1 плотностью 200 кг/м ³	
	-60	+20	-60	+20
Температура, °С	-60	+20	-60	+20
Предел прочности, МПа:				
при сжатии	4,8	4,5	0,6	0,6
при растяжении	7,2	4,2	1,9	1,2
при сдвиге	–	1,2	0,5	0,5
Ударная вязкость, кДж/м ²	1,5	1,7	0,9	1,0

Таблица 5.63

Свойства пенополистирола зарубежных марок

Марка	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Тепло- проводность, Вт/(м·°С)
Стиропор (США)	16–32	0,11–0,15	–	0,034
Стиропор (Великобритания)	16–28	0,08–0,25	0,11–0,14	0,034
Полизот (Великобритания)	20–110	0,1–0,95	–	0,03–0,057
Сипрор (Франция)	15–30	0,08–0,2	0,2–0,4	0,032
Стюрокс (Финляндия)	15–30	0,08–0,25	–	0,032
Саропор (Финляндия)	15–20	0,08–0,14	–	0,032
Синиротекс (Голландия)	15–30	0,06–0,25	0–0,3	0,034
Изолите (Австрия)	15–30	0,06–0,26	0,1–0,3	0,034

Низкая плотность в сочетании с относительно высокими прочностными показателями и малая теплопроводность обусловили широкое применение пенополистирола и пенохлорвинила в качестве теплоизоляционных и конструкционных материалов в низкотемпературной технике. Кроме того, пенополистирол часто применяется в таких областях, как строительство, судо-, вагоно- и авиастроение и мебельная промышленность.

5.5. Клеящие материалы

5.5.1. Клеевые композиции для низких температур

Клеями называют сложные вещества на основе полимеров, способные при затвердевании образовывать прочные пленки, хорошо прилипающие к различным материалам. По сравнению с другими видами соединений (клепкой, сваркой, механическим креплением) клеевые соединения имеют ряд преимуществ. Они позволяют соединять разнородные материалы (металл, керамику, пластмассу, дерево) в различных сочетаниях. Клеевые швы атмосферостойки, не подвержены коррозии, обеспечивают герметичность соединений. Масса конструкции при клеевой сборке почти не увеличивается, отсутствуют снижающие прочность и являющиеся концентраторами напряжений отверстия под болты, заклепки, гвозди. Во многих случаях клеевое соединение металлических и неметаллических материалов является единственно возможным решением, обеспечивающим высокую прочность конструкции. Клеи могут выдерживать высокие и низкие температуры, сохраняя достаточную прочность соединения.

Недостатки клеевых соединений – сравнительно невысокая теплостойкость при длительной эксплуатации и низкая прочность при несимметричном нагружении и неравномерном отрыве.

Прочность клеевых соединений определяется двумя основными факторами: когезией (прочностью клеевого слоя) и адгезией (сцеплением клеевого слоя – адгезива со склеиваемой поверхностью – субстратом). Адгезионные и когезионные характеристики определяются в основном физико-химической природой взаимодействующих материалов. Механическая теория склеивания объясняет процесс склеивания как затекание клея в поры склеиваемого вещества. Эта теория совершенно не объясняет высокой прочности сцепления при склеивании гладких поверхностей и, следовательно, не является достаточной для объяснения явления склеивания. Существует химическая теория склеивания; однако в большинстве случаев природа склеиваемого материала и клея исключает химическое взаимодействие между ними, а образование химических связей между адгезивом и субстратом является частным случаем адгезии.

Современная теория склеивания описывается в основном тремя теориями: адсорбционной, электрической и диффузионной. Адсорбционная теория рассматривает образование связей между адге-

живом и субстратом как результат действия межмолекулярных сил. Процесс образования адгезионной связи можно условно разделить на два этапа. На первом этапе в результате микроброуновского движения макромолекулы клеящего вещества приближаются к активным участкам склеиваемой поверхности; на втором этапе происходит сорбция, т. е. на достаточно близком расстоянии между молекулами клеящего вещества и склеиваемой поверхности начинают действовать межмолекулярные силы. Современные представления о молекулярном взаимодействии на границе раздела адгезив–субстрат позволили существенно дополнить и развить адсорбционную теорию.

Для объяснения явлений, не укладывающихся в рамки адсорбционной теории, разработана электрическая теория адгезии, в основе которой лежит представление о двойном электрическом слое, возникающем на поверхности раздела системы адгезив–субстрат в момент пленкообразования. Величина адгезии определяется плотностью заряда двойного электрического слоя. Работа, затрачиваемая на разрушение адгезионных связей, складывается из двух составляющих – электрической и молекулярной. При этом адсорбционные процессы принимаются во внимание потому, что в результате их протекания происходит перераспределение электронов на границе раздела, приводящее к образованию двойного электрического слоя.

Согласно диффузионной теории, адгезия полимеров сводится к диффузии цепных молекул или их участков и к образованию в результате этого прочной связи между адгезивом и субстратом. Процесс диффузии приводит к исчезновению резкой границы раздела между поверхностями и образованию «спайки», имеющей промежуточный состав. Диффузионная теория адгезии хорошо объясняет влияние на процесс склеивания ряда технологических факторов (например, применение при склеивании растворителя, общего для адгезива и субстрата, введение в адгезив пластификатора или наполнителя), но совершенно неприменима для объяснения процесса склеивания металлов, стекла, керамики и древесины.

Как видно из приведенного краткого обзора современных теорий склеивания, в настоящее время не существует единой, удовлетворительно описывающей все процессы склеивания теории, объясняющей полностью все явления, возникающие при образовании адгезионных связей между адгезивом и субстратом.

Современные экспериментальные методы исследований дают основание утверждать, что в клеевом соединении присутствуют все виды связей: адсорбционная, электрическая, диффузионная. Какая связь адгезива и субстрата будет преобладать в данном соединении, зависит в первую очередь от природы склеиваемых материалов и применяемого для этой цели клея, состояния поверхности субстрата, технологии склеивания.

Синтетические клеевые композиции. Синтетические клеи – растворы высокомолекулярных органических веществ в летучем растворителе, обладающие хорошей адгезией к склеиваемым материалам в жидкой фазе и высокой когезией к ним после затвердевания – полимеризации.

По виду применяемых полимеров клеи подразделяются на терморезистивные и термопластичные; холодного и горячего отверждения; низкотемпературного, обычного температурного диапазонов и термостойкие – до 600 °С. В табл. 5.64 приведены типы синтетических клеев, области их рационального применения, режимы склеивания и свойства клеевых соединений. Клеи, применяемые в условиях криогенных температур, выделены в отдельный раздел (см. «Клеи для криогенных температур»).

Клеи на основе термопластичных полимеров дают менее прочные соединения и используются ограниченно, обычно для склеивания материалов, не подвергающихся тепловому воздействию (бумаги, картона, тканей). Клеи на основе терморезистивных полимеров, содержащие также отвердители и ускорители процессов отверждения, наполнители и пластификаторы, дают более прочные соединения. Клеи этой группы могут быть холодного и горячего отверждения. Клеи холодного отверждения смешиваются с отвердителями и ускорителями непосредственно перед процессом склеивания. Клеи горячего отверждения приготавливаются на заводе-изготовителе, поставляются потребителю в готовом виде и могут храниться несколько месяцев.

К группе клеев на основе терморезистивных смол относятся фенолоформальдегидные клеи. При наличии в их составе ускорителей процесса (например, сульфоконтакта) эти клеи отверждаются даже при комнатной температуре за несколько часов. К таким клеевым составам относятся клеи Б-3, Ф-9 и др.

На базе фенолоформальдегидных смол создана гамма универсальных клеев. В их число входят: клей БФ (фенолоформальде-

гидная смола, модифицированная бутваром); клей ВК-32-ЭМ (продукт взаимодействия фенолоформальдегидной и эпоксидной смол); клей ВК-32-200 (фенолоформальдегидная смола и синтетический каучук); клей ВС-350 (фенолоформальдегидная смола, полиацеталь, полисилоксан) и др.

Фенолополивинилацетальные клеи – спиртовые растворы поливинилацеталей с резольными фенолоформальдегидными смолами – представляют собой прозрачные или слегка мутные жидкости от светло-желтого до красного цвета. Основными представителями этих клеев являются БФ-2 и БФ-4 для склеивания цветных металлов и сплавов, коррозионно-стойких сталей и других металлических материалов с неметаллами, в частности эксплуатирующихся при низких температурах; БФ-2Н и БФ-4Н – для склеивания черных металлов; БФР-2 – для склеивания пакетов магнитопроводов; БФР-4 – для производства фольгированных диэлектрических материалов. Основные свойства фенолополивинилацетальных клеев приведены в табл. 5.65.

Однако наиболее распространены из клеев на основе терморезистивных полимеров клеи на основе эпоксидных смол. Их применяют для склеивания различных металлов, металлических и неметаллических материалов. Данные клеи могут работать в широком температурном интервале. Отдельные марки таких клеев выдерживают воздействие температур от -253 до $+800 \dots +1000$ °С. Клеи на эпоксидной основе длительно сохраняют прочность в условиях эксплуатации, обеспечивают вакуумную плотность соединений и стойкость к циклическому температурному воздействию. Их существенными преимуществами являются низкая (до 2 %) усадка при отверждении, высокая адгезия к большинству конструкционных материалов и небольшой объем газовыделения в вакууме. Эти свойства позволяют широко использовать клеи на основе эпоксидных смол при склеивании холодильного и криогенного оборудования.

Эпоксидные клеи холодного отверждения применяют для склеивания древесины, многих пластмасс, керамики и резины с металлом. Эпоксидные клеи горячего отверждения применяют для склеивания металлических конструкций и изделий из стеклопластика. Эпоксидные клеи с наполнителем применяют в качестве шпатлевки, устраняющей дефекты металлического литья, а также неровности металлических, керамических и деревянных изделий.

Таблица 5.64

Типы, области применения, режимы склеивания и свойства клеевых соединений синтетических клеев

Клей	Склеиваемые материалы	Режимы склеивания			Свойства клеевого соединения			
		Температура, °С	Время, ч	Давление, кг/см ²	Прочность при сдвиге, кгс/см ²	Термостойкость, °С	Водостойкость	Среда, в которой клеевое соединение длительно устойчиво
<i>Терморезактивные клеи</i>								
Фенолоформальдегидный	Древесина, пористые материалы	20	4–6	2–4	100–150	75–100	Хорошая	Бензин, масла, спирты, ароматические углеводороды
Фенольно-каучуковый	Металлы, силикатные стекла	150–200	1	8–20	150–250	200–300	Отличная	Масла, жидкое топливо, алифатические углеводороды
Фенолополивинилацетальный	Металлы, пластмассы, керамика и т. д.	140–200	1,0–0,5	8–20	150–300	200–250	Хорошая	Масла, бензин, керосин, спирто-глицериновые смеси
Эпоксидный	Металлы, неметаллические материалы	20	24	0,3–3,0	100–130	60–250	Удовлетворительная	Масла, бензин, спирты
Полиэфирные	Стеклопластики, асбоцемент и др.	20	24	Контактный	75–125	60–125	Хорошая	Масло, топливо, бензин

Продолжение табл. 5.64

Клей	Склеиваемые материалы	Режимы склеивания			Свойства клеевого соединения			
		Температура, °С	Время, ч	Давление, кг/см ²	Прочность при сдвиге, кгс/см ²	Термостойкость, °С	Водостойкость	Среда, в которой клеевое соединение длительно устойчиво
Полиуретановый	Металлы, неметаллические материалы	20	24	0,5–5,0	100–200	75–125	Хорошая	Масла, алифатические углеводороды, спирты
Мочевиноформальдегидный	Древесина	20	4–6	1,0–5,0	100–130	75–125	Плохая	Масла, органические растворители
Кремнийорганический	Металлы, пластамассы, асбоцемент и т. д.	150–250	1–3	3–8	100–175	350–1200	Хорошая	Масла, бензин, углеводороды
<i>Термопластичные клеи</i>								
Полиэтиленовый	Алюминиевые сплавы, ткани и т. д.	200	0,5–1,0	3,0–5,0	100–250	50–60	Хорошая	Масла, спирты, кетоны
Полиизобутиленовый	Бумага, резина и т. д.	20	–	Контактный	–	40–50	Хорошая	Спирты, кетоны
Карбонильный	Металлы, керамика, пластмассы	20	24	1,5	100–150	50–60	Плохая	Жидкое топливо, масла

Окончание табл. 5.64

Клей	Склеиваемые материалы	Режимы склеивания			Свойства клеевого соединения			
		Температура, °С	Время, ч	Давление, кг/см ²	Прочность при сдвиге, кгс/см ²	Термостойкость, °С	Водостойкость	Среда, в которой клеевое соединение длительно устойчиво
Полиакриловый	Металлы, неметаллические материалы	20	24	0,1–3,0	150–250	60–100	Хорошая	Масла, алифатические углеводороды
Полиамидный	Металлы, неметаллические материалы	150	1	1,0–5,0	150–250	50–60	Плохая	Минеральный масла, растворы солей
Полибензимидазольный	Металлы, стеклопластики	150–400	3–5	0,7–14	150–300	350–540	Отличная	Минеральный масла, растворы солей
Полиимидный	Металлы, стеклопластики	180–260	1,5–8,0	1,4–2,8	150–300	300–375	Отличная	Жидкое топливо, масла, растворы солей
Перхлорвиниловый	Пленочные материалы, ткани, пластмассы	20	6–24	1,0–3,0	–	50–60	Хорошая	Масла, алифатические углеводороды
Поливинилацетатный	Бумага, кожа, ткани	20	–	Контакт	–	50–60	Удовлетворительная	Масла, алифатические углеводороды

Таблица 5.65

Фенолополивинилацетальные клеи, марки и свойства

Характеристика*	БФ-2		БФ-4		БФ-2Н		БФ-4Н		БФР-2	БФР-4	БФР-6
	Высший сорт	1-й сорт	Высший сорт	1-й сорт	Высший сорт	1-й сорт	Высший сорт	1-й сорт			
Вязкость по ВЗ-1 при 20 °С	30–60	30–60	30–60	30–60	30–60	30–60	30–60	30–60	< 90	40–80	> 60
Содержание сухого остатка, %	14–17	14–17	10–13	10–13	14–17	14–17	10–13	10–13	14–18	10–14	15–19
Предел прочности при сдвиге, кгс/см ² , не менее:											
при 20 °С	200	170	200	160	200	170	200	160	170	170	–
при 80 °С	90	65	Не определяется		90	65	–	–	–	–	–
Изгиб клеевой пленки после отверждения, мм, не более	3	3	1	1	3	3	3	3	3	1	Не определяется
Термостойкость клеевой пленки, °С	–60... +80	–60... +80	–60... +60	–60... +60	–60... +80	–60... +60	–60... +80	–60... +60	До +200	До +150	–

* Внешний вид клеев всех марок – прозрачная или слегка мутная жидкость от светло-желтого до красноватого цвета.

По внешнему виду клеи бывают жидкими, пастообразными, пленочными. Широко распространены пленочные клеи на эпоксидной основе, использование которых не только позволяет получать прочные клеевые соединения, но и дает существенные технологические преимущества. При применении пленочных клеев часто используют армирующие материалы – полиамидные, стеклянные и другие синтетические ткани.

Кроме клеев на эпоксидной основе, широко используют кремнийорганические, алюмохромфосфатные клеевые композиции, а также полиуретановые (ПУ-2; ВК-20), резиновые и некоторые другие клеи. Полиуретановая клеевая пленка газонепроницаемая, масло-, бензо- и водостойкая. Она обладает высокой адгезией и морозостойкостью, поэтому полиуретановые клеи используются также в качестве герметиков, в частности для оборудования, эксплуатируемого в условиях низких температур.

К числу наиболее распространенных герметиков для металлических изделий относится тиоколовый каучук (тиокол). Он вулканизируется при комнатной температуре. Вулканизатором в большинстве случаев является пероксид марганца, а активатором – дифенилгуанидин. Существенный недостаток тиоколового каучука – его низкая адгезия к металлу, поэтому при его использовании требуется создавать подложку из резинового клея. Этот недостаток отсутствует у жидкого тиокола (герметик ВТУР), в состав которого входит диизоцианат.

Для герметизации отсеков ракет, самолетов и другой техники, не соприкасающейся с маслами и топливом, применяются полисилоксаны с отвердителями, обеспечивающими их отверждение при комнатной температуре (кремний- и оловоорганические соединения). Для отсеков, соприкасающихся с маслом и топливом, применяются фторорганические герметики.

Полисилоксановые и фторорганические герметизирующие пленки не разрушаются при длительном воздействии на них кислорода и озона, они сохраняют эластичность при низких температурах (до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) и имеют высокую водостойкость.

На основе жидких полиуретановых, карбоксилатных, фторированных каучуков разработан способ герметизации вакуумированных узлов в криогенных условиях.

В радиотехнике применяют галлиевые клеи (клеи-припой). Соединение, полученное с помощью такого клея, имеет хорошую тепло- и электропроводность, достаточно высокую прочность и эксплуатационную стабильность в интервале температур от -196 до $+800$ °С.

Склеиваемые поверхности должны быть механически очищены, например наждачной бумагой, пескоструйной обработкой, и обезжирены (спиртом, ацетоном). Толщина пленки клея должна составлять $0,1-0,6$ мм. Меньшая толщина грозит нарушением сплошности пленки, большая – уменьшает прочность соединения.

В качестве конструкционных клеев криогенного назначения применяют вещества, обладающие после отверждения достаточно высокой механической прочностью, хорошим сцеплением с соединяемыми материалами.

Клеи могут быть приготовлены на основе термопластичных или терморезистивных полимеров. Клеи на основе терморезистивных полимеров позволяют получать более прочные соединения. Они находят применение в силовых конструкциях. Клеи на основе термопластичных полимеров обладают меньшей прочностью и применяются в основном для несилевых конструкций.

Криогенные клеи могут быть однокомпонентными и многокомпонентными. Однокомпонентные клеи приготавливаются на заводе-изготовителе и поставляются потребителю в готовом виде.

Многокомпонентные клеи изготавливают непосредственно перед употреблением. В состав многокомпонентного клея, помимо основного связующего вещества, могут также входить отвердители клеевого состава, разбавители, снижающие вязкость клеевого состава и облегчающие его нанесение на склеиваемые поверхности, инициаторы, ускоряющие процесс отверждения клеевого слоя, наполнители, пластификаторы и модификаторы, позволяющие получить клеевой слой с требуемыми физико-механическими свойствами, а также стабилизаторы, тормозящие процесс старения клеевого слоя в процессе эксплуатации.

По технологии применения клеи можно разделить на три основные группы:

1. Клеи, представляющие собой растворы различных полимеров или их смесей в органических растворителях.

2. Клеи, отверждающиеся в результате процессов полимеризации при введении в них специальных добавок (такие клеи, как правило, приготовлены на основе термореактивных полимеров).

3. Клеи, представляющие собой расплавы полимеров.

Процесс отверждения клеев первой группы связан с удалением растворителя. Прочность соединения зависит в основном от полноты удаления растворителя из клеевого слоя. Наличие растворителя в отверженном клеевом слое приводит к образованию пористости и снижению прочности соединения. Отверждение клеев второй и третьей групп не требует выдержки после нанесения клеевого слоя, сопровождается незначительной усадкой; полученный клеевой слой более плотный и прочный.

При склеивании конструкций, предназначенных для эксплуатации при криогенных температурах, наиболее широко применяются модифицированные наполненные эпоксидные и полиуретановые клеи, а также клеи на основе ароматических полимеров, содержащих гетероциклы. Выбор состава клея в каждом конкретном случае должен определяться конструкцией склеиваемого узла и условиями его эксплуатации.

Криогенные клеи на основе эпоксидных композиций. В мировой практике наибольшее применение получили клеи на основе эпоксидных композиций. Преимущество таких составов заключается в том, что, применяя различные отвердители, наполнители, пластификаторы и модификаторы, можно получать клеи с заранее заданными физико-механическими свойствами. В табл. 5.66 приведены свойства двух эпоксидных композиций, разработанных в НПО «Криогенмаш», для склеивания криогенных конструкций.

Прочность и вакуумная плотность клеевых соединений не изменяются после воздействия 30 циклов перепада температур от 77 до 293 К. Результаты промышленных испытаний подтвердили работоспособность эпоксидных клеевых композиций при температуре до 4К.

Для получения вакуумно-плотных соединений, работоспособных при температуре до 4 К, применяют также элементоорганические клеи таких марок, как криосил и ВТ-200. Физико-механические свойства этих клеев приведены в табл. 5.67.

Таблица 5.66

**Предел прочности клеевых соединений разнородных материалов
на основе эпоксидных смол при равномерном отрыве, МПа**

Эпоксидная композиция	Склеиваемые материалы	Температура, К	
		293 К	77 К
№ 1	Медь МЗ – сталь 12Х18Н10Т	40	72
	Медь МЗ – стеклопластик СКТФ-1	40	67
№ 2	Алюминий АМцС – алюминий АМцС	56	101
	Алюминий АМцС – стеклопластик СКТФ-1	40	82

Таблица 5.67

**Физико-механические свойства клеевых соединений
алюминий (АД-1) – алюминий (АД-1)
на основе элементоорганических смол**

Марка клея	Предел прочности при равномерном отрыве, МПа			Коэффициент термического расширения, 10^{-6} 1/град
	При температуре, К		После 30 термоциклов 300 ↔ 77 К	
	293	77		
ВТ-200	25	47	22	44
Криосил	30	53	29	51

В авиационной промышленности широко используются клеи на основе эпоксидных смол. В табл. 5.68 приведены данные НИИАТ о прочности некоторых марок клеев на основе эпоксидных смол. Они указывают на высокий уровень свойств эпоксидных композиций, использование которых не только дает существенные технологические преимущества, но и позволяет получать клеевые соединения с высокими прочностными показателями.

**Предел прочности клеевых соединений на основе эпоксидных смол
при сдвиге, кгс/см²**

Марка клея	Температура, К			После 100 циклов воздействия перепада температур
	293	213	77	
ВК-1	165	152	119	143
ВК-1МС	238	219	135	195
ВК-9	149	151	108	133
КЛН-1	149	148	125	–
К-4С	267	235	168	–
ВК-36	330	305	255	235
ВК-37	255	221	195	198
ВК-39	199	185	138	156

Фирма «NarmcoMaterialsDiv. OfWhitakerCorp» (США) разработала три эпоксиполиамидных клея для применения при температуре до 33 К. Клеи предназначены для склеивания деталей баков криогенного топлива и окислителей.

Клей *А* изготовлен на основе эпоксидных смол с полиамидным отвердителем, он отличается высокой прочностью при умеренно низкой температуре, а также удовлетворительными показателями прочности и пластичности при низкой температуре.

Клей *В* состоит из тефлоновой клеящей пленки (субстрата) и эпоксидного фторполимера с аминным отвердителем. Прочность клея при повышении температуры резко снижается.

Склеивание клеями данных марок и их отверждение производят при температуре 20 °С и контактном давлении. Значения прочности клеевого соединения приведены в табл. 5.69.

Для соединения металлов предложен пленочный эпоксидный клей аэробонд 3041 (для использования при низкой температуре в авиационной и космической технике).

**Предел прочности соединений на эпоксидных клеях
фирмы «Narmco» при сдвиге, МПа**

Марка клея	Температура испытания, К		После 20 термоциклов 300 ↔ 77 К
	300	77	
<i>A</i>	24	20	24
<i>B</i>	17	28	15
<i>C</i>	13	35	13

Для работы при криогенной температуре широко используются эпоксифенольные клеи. Фирма «Narmco» разработала пленочный эпоксифенольный клей Metlobond 306 на подложке из стекловолокна. Температура эксплуатации составляет 23–533 К. Клей предназначен для получения сэндвичевых структур из стекловолокна и может быть использован в микроволновых установках.

Фирмой «American Cyanamid» (США) разработан пленочный эпоксифенольный адгезив HT424 на алюминиевой подложке. Температура эксплуатации этой композиции находится в пределах от 33 до 533 К. Клей предназначен для склеивания несущих и сэндвичевых структур на ткани, наполненной алюминием, что придает им большую прочность.

Полиуретановые клеи для криогенной техники. Прочность полиуретановых клеев возрастает при понижении температуры. Эти клеи обладают высоким сопротивлением термическим ударам и могут работать в контакте с жидким кислородом. Основной их недостаток – низкий уровень механических свойств. Например, при отсутствии наполнителя они характеризуются ползучестью, в 28 раз превышающей ползучесть, определяемую в тех же условиях у модифицированных эпоксидных смол.

К числу отечественных полиуретановых клеев, работоспособных при криогенной температуре, относятся клеи марок ПУ-2, ВК-20, ВК-5, ВИЛАД11К. Свойства клеев этих марок приведены в табл. 5.70. Клей марки ВИЛАД11К незначительно изменяет прочность после 30 термоциклов 77 ↔ 323 К. Клеи марок ПУ-2 и ВК-5 можно рекомендовать для приклеивания теплоизоляции к криогенным сосудам.

**Предел прочности клеевых соединений алюминий–алюминий
полиуретановыми клеями при сдвиге, МПа**

Марка клея	Температура испытания, К	
	283	213
ПУ-2	20	14
ВК-5	10	13
ВК-20	19	20
ВИЛАД11К	22	–

По данным фирмы «Whittacer Corp» (США), стойкие к действию жидкого кислорода и пригодные для применения при криогенной температуре клеи могут быть получены на основе полиуретана из тетрафторфенилендиизоцианата и полиэфира на основе перфторпропилена или полиэфира на основе гексафторбензола и гексафторпентандиола.

Фирма «Mopsanto» (США) разработала полиуретановый клей на основе 2,6-диэтил-п-фенилендиизацианата. Прочность клеевых соединений на этом клее при сдвиге составляет 31–44 МПа при 20 К, 42 МПа при 77 К и 11–13 МПа при 423 К.

В отечественной космической технике для склеивания пластмасс нашел применение пастообразный полиуретановый клей уралан 8089-А/В.

Созданы клеи на основе ароматических полимеров, работоспособных при температуре от 4 до 573 К. К ароматическим полимерам, содержащим гетероциклы, относятся полибензимидазолы, полиамиды, полибензотиазолы, полихиноксалины, полиоксадиазолы, политриазолы и лестничные полимеры. По прочности соединений эти клеи не уступают эпоксидным и фенольным клеям.

Разработанный фирмой «Narmco» клей имидайт 850 представляет собой 34–35 %-й раствор смолы имидайт 2321 на пиридине. Клей рекомендуется для склеивания стали, титановых и алюминиевых сплавов, бериллия в изделиях авиационной, ракетной и космической техники. Характеристики клеевых соединений различных металлов, выполненных клеем имидайт 850, приведены на рис. 5.17.

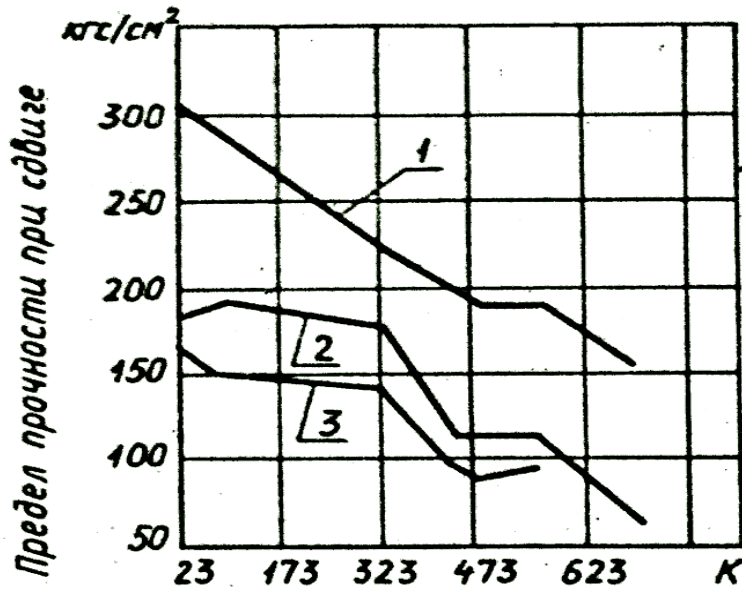


Рис. 5.17. Влияние температуры на прочность соединения различных металлических материалов клеем имидайт 850:
 1 – алюминиевый сплав; 2 – титановый сплав; 3 – нержавеющая сталь

Отечественным полибензимидазольным клеем является клей марки ПБИ-1К. Этот клей используют в жидком виде, но на его основе может быть приготовлен пленочный клей. Технология применения отличается сравнительной сложностью: на склеиваемые поверхности клей наносят в два слоя, давая открытую выдержку после нанесения первого слоя при температуре 20 °С в течение 20 мин; после нанесения второго слоя выдерживают при 20 °С в течение 20 мин; затем при 100 °С – 30 мин и при 170 °С – 1 ч. Клей отверждается при 320 °С в течение 1 ч при контактном давлении 0,1 МПа. Предел прочности клеевых соединений из клея ПБИ-1К при сдвиге при температуре 293 К составляет 14–16 МПа.

Полиамидные клеи для криогенной техники. Полиамидный клей СП-6К применяют в жидком виде и в виде пленки, которую получают пропиткой стеклянной ткани. Клей отверждается при температуре 300 °С и давлении 0,2–0,3 МПа в течение 1 ч. Предел прочности при сдвиге у соединения образцов из стали 30ХГСА, выполненного из этого клея, – составляет 9,3–10 МПа, а при неравномерном отрыве клеевых соединений – 1 МПа при комнатной температуре.

Фирма «TRWSystems» (США) разработала полиамидные клеи марок P4/A5F и P4A/A5FA, которые представляют собой системы,

состоящие соответственно из грунтов Р4 и Р4А и клеев А5F и А5FA. Клеи применяют в авиационной и ракетной технике для склеивания титановых сплавов и сотовых конструкций. Склеивание осуществляют следующим образом: конструкцию помещают в вакуумный мешок, находящийся в автоклаве, нагревают до 300 °С со скоростью 2–4 град/мин под давлением 0,7 МПа и выдерживают в течение 1 ч. Окончательное отверждение производят на воздухе при 288 °С в течение 16 ч. Данные о прочности клеевых соединений при сдвиге различных металлов на клеях Р4/А5F и Р4А/А5FA приведены табл. 5.71.

Таблица 5.71

Предел прочности клеевых соединений на полиамидных клеях при сдвиге, МПа

Марка клея	Склеиваемый материал	Температура испытания, К		
		20	52	295
FM-34B	Титановый сплав Ti-6Al-4V	35,0–35,5	30,4–34,5	23,5–24,7
P4/A5	Титановый сплав Ti-6Al-4V	22,1–30,1	25,3–33,5	27,6–28,7
FM-34B	Нержавеющая сталь 17-7	33,7–33,9	30,6–35,0	19,8–24,0
P4/A5F	Нержавеющая сталь 17-7	–	23,2–23,7	–
P4A5FA	Нержавеющая сталь 17-7	23,2–23,7	–	18,6–19,1

Фирма «American Cyanomid» выпускает полиамидный клей марки FM-34B в жидком виде и в виде пленки, армированной стекляннoй тканью. Отверждение клея происходит при температуре 260 °С и давлении 0,2–0,3 МПа в течение 1,5 ч. Клей FM-34B применяют в сочетании с грунтом BR-34. Использование грунта позволяет значительно повысить прочность клеевых соединений и стойкость к старению.

Коэффициент термического расширения клея FM-34B при температуре 20 К составляет $6,86 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, а при температуре 589 К – $25,15 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$. Данные о прочности клеевых соединений на клее FM-34B в сочетании с грунтом BR-34 приведены в табл. 5.71.

Использование клеев на основе ароматических полимеров требует применения повышенной температуры, контактного давления, а в ряде случаев – и грунта для повышения адгезии.

В последнее время возрос интерес к анаэробным уплотнительным составам на основе полимеризационно-способных соединений акрилового или метакрилового ряда. Характерной особенностью анаэробных составов является их способность сохранять свои свойства в течение длительного времени в присутствии кислорода воздуха и быстро полимеризоваться при нарушении контакта с кислородом с образованием прочного полимерного слоя.

Анаэробные композиции применяют для законтривания резьбовых соединений, подвергающихся вибрации, для предотвращения утечки жидкости или газа при уплотнении соединений трубопроводов, для герметизации пор в литье, сварных швах изделий вакуумных систем, для защиты контактов в электроприборах и силовых установках при сборке фланцевых соединений.

Физико-механические свойства анаэробных уплотняющих составов, работоспособных при криогенных температурах, представлены в табл. 5.72.

Таблица 5.72

Физико-механические свойства анаэробных герметиков

Герметик	Вязкость, сП	Предел прочности при сдвиге, МПа	Коэффициент теплопроводности, ккал/(м · ч · °С)	Коэффициент температуропроводности, м ² /ч	Коэффициент термического расширения, 10 ⁻⁸ · 1/°С	Температурный диапазон работоспособности, К
Унигерм-4ПР*	8–14	7**	–	–	–	20–473
Унигерм-2Н	100–200	3–4,5	0,195	0,33–10 ³	120–191	20–473
Унигерм-2С	300–600	3–4,5	0,159	0,33–10 ³	117–182	20–473

Уни-герм-1	3000–6000	5–12,5	0,188	$0,33 \cdot 10^3$	117–182	20–473
Уни-герм-1К	500–800	6–13,5	0,155	$0,33 \cdot 10^3$	126–191	20–473

* Предел прочности при отрыве.

** Обеспечиваемая герметичность $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-7}$ л · мм рт.ст./с.

5.5.2. Основы технологии склеивания соединений, эксплуатируемых при низких и криогенных температурах

Ресурс, надежность, работоспособность и физико-механические свойства клеевых соединений существенно зависят от технологии склеивания. Основные операции технологического процесса склеивания: подготовка поверхностей склеиваемых материалов; приготовление клеевой композиции; нанесение клея на склеиваемые поверхности и отверждение клеевого слоя.

При склеивании металлов с металлами и с конструкционными неметаллическими материалами клей рекомендуется наносить на обе склеиваемые поверхности, что в большей степени гарантирует получение равномерной толщины клеевой прослойки по всей площади склеивания.

Способ нанесения клея на поверхность зависит от вязкости клея, условий производства и площади склеиваемых поверхностей. Жидкие клеи в зависимости от их вязкости наносят на склеиваемые поверхности кистью, шпателем, роликом, клеевыми вальцами, распылением в электрическом поле, окунанием и специальными клеенаносящими устройствами.

Все более широкое применение при склеивании конструкционных материалов находят пленочные клеи, являющиеся наиболее технологичными по сравнению с другими видами клеевых композиций. Клеевые пленки обеспечивают сплошную и равномерную по толщине клеевую прослойку, способствуют получению стабильного качества соединения. Они изготавливаются в рулонах или в виде листов. Пленки разрезают по картам раскроя, укладывают на поверхность деталей и прикатывают к поверхности деталей роликами или на специальных стендах с обогреваемой рабочей частью.

Неблагоприятно на прочность соединения влияет неравномерная толщина клеевой прослойки. В местах утолщения возникают повышенные напряжения из-за усадки клея, а на границе перехода от одной толщины к другой образуется зона концентрации напряжений. При криогенных температурах неравномерность толщины клеевой прослойки будет приводить к еще большим перенапряжениям в местах перехода от тонкой к толстой клеевой прослойке, еще большей потере надежности клеевого соединения.

Важными условиями получения качественного клеевого соединения являются температура и влажность воздуха в момент проведения операции склеивания. Наименьшие напряжения возникают в клеевых соединениях при склеивании при нормальной температуре, когда основными являются только усадочные напряжения. Их величины зависят от состава клея и размеров клеевой прослойки. Так, для эпоксидных клеев усадочные напряжения при нормальной температуре не превышают 1,0 МПа. Остаточные напряжения в клеевых соединениях также зависят от температуры отверждения; время достижения максимальной величины остаточных напряжений уменьшается с повышением температуры, а их абсолютная величина возрастает. По истечении 10–20 сут остаточные напряжения в клеевых соединениях уменьшаются.

Основным фактором, обеспечивающим долговечность клееных конструкций, является контроль технологического процесса их изготовления. Контролировать необходимо все операции склеивания, начиная от лабораторной проверки клеев и применяемых материалов на соответствие их нормативным документам на изготовление и кончая проверкой готового склеенного изделия. Можно выделить следующие этапы контроля клеевого соединения: контроль материалов в соответствии с требованиями технической документации; контроль качества приготавливаемых клеев; контроль за состоянием воздуха в помещениях; контроль за состоянием приспособления для склеивания и нагревательных устройств; контроль качества заготовок перед склеиванием, контроль за соблюдением режимов склеивания; контроль качества клееных изделий.

Контроль качества клеевых соединений в готовых изделиях может определяться по этапам. Первый этап – внешний осмотр изделия; второй – определение качества склеивания неразрушающими методами контроля; третий – испытания образцов-свидетелей клеево-

го соединения; четвертый – периодические испытания годности готовых соединений разрушением определенного количества изделий из серии; пятый – испытание клеевых соединений в натуральных условиях эксплуатации клееного изделия путем разрушения определенного количества изделий из серии.

В ходе эксплуатации криогенных установок клеевые соединения могут подвергаться воздействию термических, механических кратковременных и длительных нагрузок, термоциклическому воздействию (термоударам). Эксплуатация может проходить в условиях глубокого вакуума, криогенных газообразных и жидких сред и т. д.

Основные требования, предъявляемые к клеевым соединениям низкотемпературных конструкций, – надежность и длительная работоспособность в условиях эксплуатации криогенного оборудования. Поскольку основой клеев и клеевых композиций органического происхождения являются полимеры, то закономерности изменения механических свойств полимерных материалов с точки зрения когезионной прочности, описанные в разделах, касающихся термопластичных и терморезистивных пластических масс, сохраняются для клеев и клеевых композиций. При криогенных температурах клеевые прослойки в соединениях находятся в стеклообразном состоянии (температура стеклования большинства клеевых полимерных составов от 210 до 355 К).

Разрушение твердых материалов, какими являются клеи при криогенных температурах, происходит в результате роста трещин, возникающих в местах, где локальные напряжения превышают когезионную прочность клея. С понижением температуры когезионная прочность клеев возрастает вследствие упрочнения полимерного связующего. Еще одним фактором, влияющим на прочность клеевых соединений, является прочность адгезионной связи на границе раздела адгезив–субстрат. Адгезионная прочность клеевых соединений с понижением температуры также возрастает, что объясняется разрушением полимера по химическим связям, по абсолютной величине более высоким, чем межмолекулярные связи.

В табл. 5.73 приведены физико-механические характеристики конструкционных материалов, наиболее широко применяющихся в криогенной технике, и эпоксидного связующего. Из таблицы видно, что прочностные показатели эпоксидного клея в несколько раз ниже, а коэффициент термического расширения почти на порядок выше со-

ответствующего показателя конструкционных материалов. Так как коэффициент термического расширения клеев значительно выше коэффициента термического расширения металлов, то при охлаждении клеевых соединений в полимерном слое возникают значительные термические напряжения, которые могут привести к его разрушению. При больших скоростях охлаждения некоторые клеевые соединения могут разрушаться без механической нагрузки, вследствие действия только термических напряжений, величины которых значительно превышают адгезионную или когезионную прочность соединения.

Таблица 5.73

Свойства основных материалов, применяемых в криогенной технике, и наиболее распространенной клеевой композиции для получения работоспособных низкотемпературных клеевых соединений

Показатели	Сталь 12Х18Н10Т	Медь МЗ	Алюми- ниевый сплав АМцС	Клей на основе эпоксидной композиции
Предел прочности при растяжении, МПа	540	230	110–112	50–70
Модуль упругости $E \cdot 10^4$, МПа	20–22	11–12,3	8,6	0,21–0,24
Коэффициент термического расширения $\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	14,8	16,5	23,8	40–120
Коэффициент теплопро- водности, ккал/(м · ч · °С)	13,9	330	175	0,11–0,13

Клеевые соединения при работе в условиях глубокого вакуума обнаруживают способность к газовыделению, что нарушает качество вакуума и ухудшает работоспособность изделий. Причинами газовой выделений клеев являются поверхностная десорбция и диффузия газов из внутренних слоев материала к поверхности раздела. Газовыделение и выделение низкомолекулярных продуктов, присутствующих в полимере, приводят к некоторой потере массы материала.

Одним из основных факторов, обеспечивающих надежность и прочность клеевых соединений, является природа полимера. На рис. 5.18 показана зависимость прочности соединений, склеенных различными клеями, от температуры. Наибольшей прочностью при сдвиге обладают клеевые соединения, полученные на основе модифицированных эпоксидных (эпоксиайлоновые клеи) и полиуретановых клеев.

Кроме модифицированных эпоксидных клеев, перспективными для применения при низких температурах являются клеи на основе полиуретанов и ароматических полимеров, содержащих гетероциклы. Однако указанные клеи отличаются повышенной токсичностью и сложностью технологии применения. Таким образом, для склеивания деталей, работающих при криогенных температурах,

наиболее перспективными являются клеевые составы на основе эпокси-
дных смол.

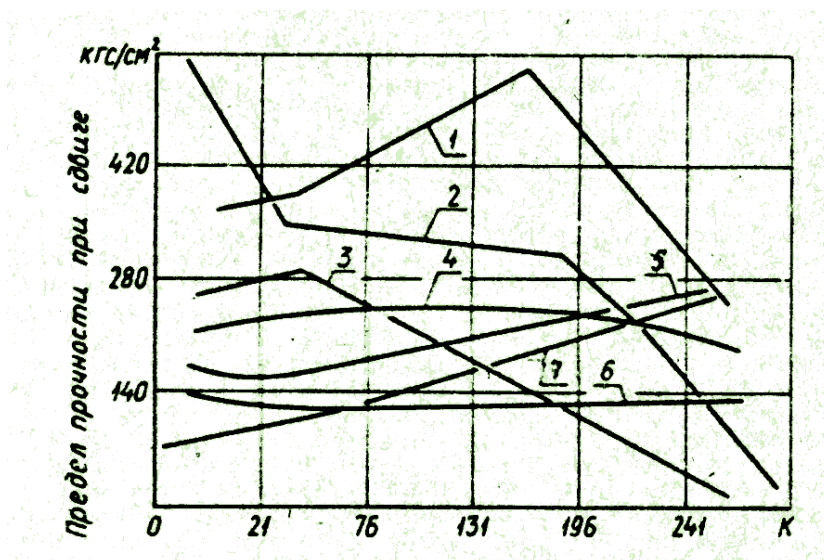


Рис. 5.18. Влияние природы полимера на прочность при сдвиге клеевых соединений при криогенных температурах:
1 – эпоксинайлоновый; 2 – полиуретановый; 3 – силиконовый;
4 – эпоксифенольный; 5 – винилацетальфенольный; 6 – эпоксиполиамидный;
7 – фенольный (эластомер)

При разработке криогенных клеевых композиций также необходимо учитывать влияние наполнителей на свойства клеевых соединений. В настоящее время промышленностью выпускается достаточное количество наполнителей, которые можно использовать для составления эпоксидных клеевых композиций. Физические свойства некоторых видов неорганических, органических и металлических наполнителей приведены в табл. 5.74. Роль наполнителей проявляется в том, что снижение коэффициента термического расширения, величина которого у отвержденной клеевой композиции, как это показано в табл. 5.73, значительно выше, чем у склеиваемых металлов, происходит пропорционально объему наполнителя, содержащегося в клеевой композиции.

Влияние наполнителей на физико-механические свойства клеевых композиций показаны на рис. 5.19–5.21. Основу клеевых композиций составляло эпоксидное связующее следующего состава (мас. ч.): 100 – смолы ЭД-20; 20 – смолы ДЭГ-1; 12 – отвердителя ПЭПА; дисперсность наполнителей – до 100 мкм.

Таблица 5.74

Физические свойства наполнителей

Наполнитель	Плотность, г/см	Коэффициент теплопроводности λ , кал/(см · с · °С)	Коэффициент терми- ческого расширения $\alpha \cdot 10^{-6}$, град ⁻¹
<i>Металлические</i>			
Алюминий	2,72	0,26–0,54	55–58
Медь	8,91	0,79–0,91	43
Железо	7,8	0,08–0,15	20–25
<i>Неорганические</i>			
Окись алюминия	3,99	0,08	17,8
Окись титана	4,24	0,15	18–23,4
Двуокись кремния	2,8	0,0032	1,3–3,3
Кварц	2,6	0,0032	1,3
Тальк	2,4	0,004	–
Нитрид бора	2,34	–	7,51
<i>Органические</i>			
Графит	2,26	0,28–0,48	1,5–1

На рис. 5.19 показано влияние наполнителей на величину термической усадки клеевых композиций при охлаждении (среднее значение коэффициента термического расширения).

На рис. 5.20 показано влияние содержания нитрида бора на физико-механические свойства клеевой композиции: с увеличением содержания нитрида бора модуль упругости, твердость и прочность отвержденной клеевой композиции при 293 и при 77 К изменяются незначительно, а твердость и модуль упругости клеевой композиции возрастают.

Наилучшие показатели прочности при низких температурах имеют соединения с использованием клеевых композиций, в которые были введены нитрид бора и алюминий. Прочность клеевых соединений медь–нержавеющая сталь с использованием клеевой композиции, наполненной нитридом бора, значительно превышает прочность клеевых соединений с применением клеев, наполненных алюминиевой пудрой и порошком кварца. Кроме того, клеевые соединения меди со сталью 12Х18Н10Т с использованием клеевой композиции с нитридом бора имеют более стабильные прочностные характери-

стики по сравнению с другими клеями, что обуславливает большую надежность данных клеевых соединений.

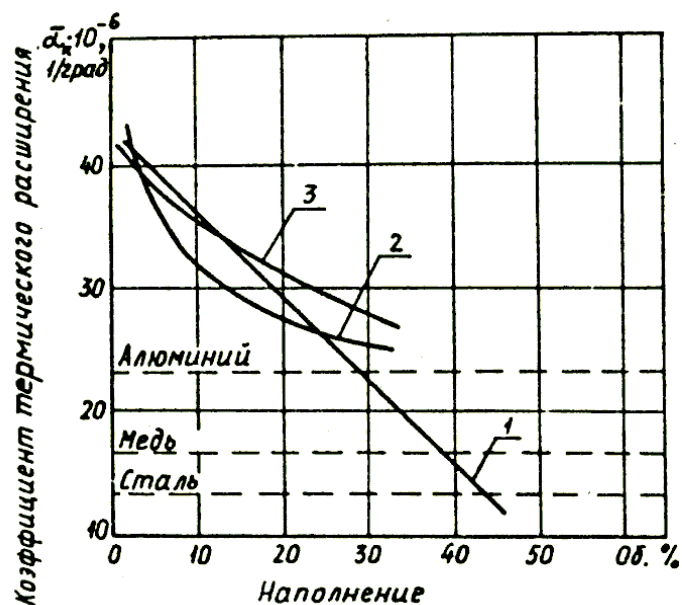


Рис. 5.19. Влияние наполнителей на величину коэффициента термического расширения клеевых композиций на основе эпоксидной смолы:

1 – нитрид бора; 2 – алюминий; 3 – кварц

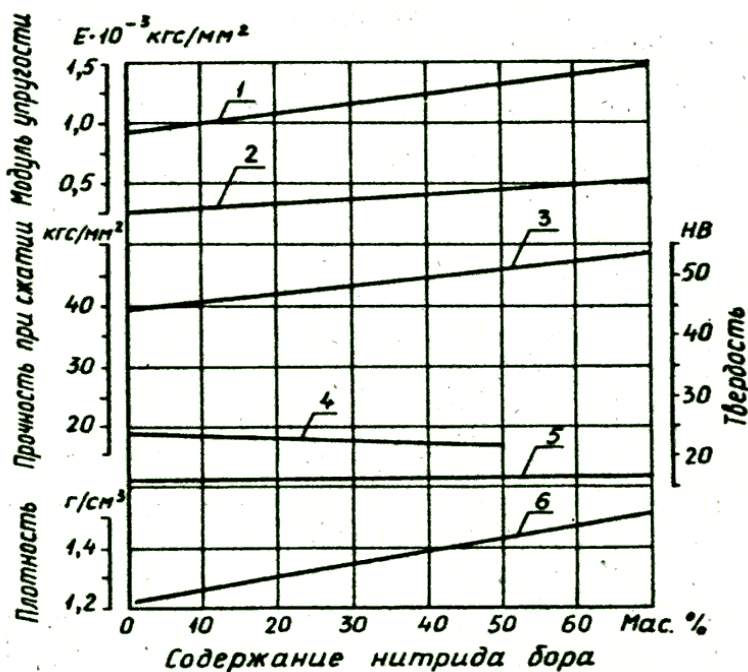


Рис. 5.20. Влияние содержания нитрида бора на механические свойства клеевых композиций при 293 К (кривые 2, 4, 5 и 6) и при 77 К (кривые 1 и 3)

Введение наполнителя в клеевые композиции, предназначенные для склеивания металлических материалов, позволяет повысить надежность и работоспособность клеевого соединения при криогенных температурах. Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве наполнителя нитрида бора, количество которого должно подбираться индивидуально, с учетом требований, предъявляемых к клеевому соединению, условий эксплуатации оборудования и, главное, химических составов склеиваемых материалов и клеящих композиций.

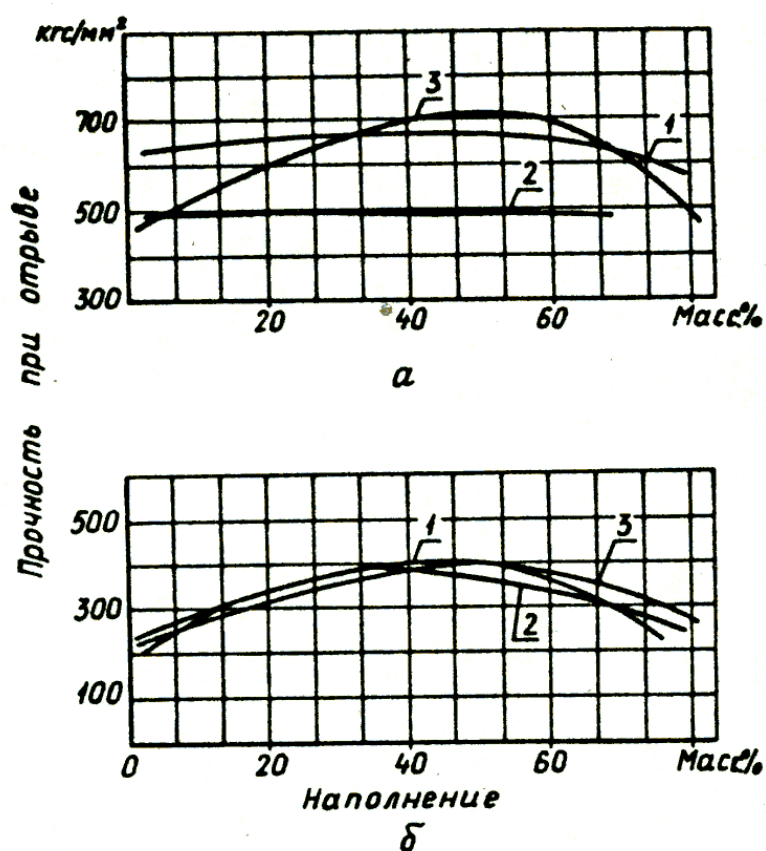


Рис. 5.21. Влияние содержания нитрида бора на прочность клеевых соединений меди:
 а – при температуре 77 К; б – при температуре 293 К;
 1 – со стеклопластиком СКТФ-1; 2 – со стеклопластиком РЭМ-К;
 3 – со сталью 12Х18Н10Т

Роль наполнителей в соединениях металлического и неметаллического конструкционных материалов оказывается несущественной, так как прочность самого неметаллического материала сопоста-

вима или ниже прочности клея. Так, прочность клеевых соединений металлов с неметаллическими материалами, в частности со стеклопластиками СКТФ-1 и РЭМ-К (см. рис. 5.21), практически не изменяется с увеличением содержания нитрида бора в клеевой композиции, что объясняется ускоренным разрушением стеклопластиков, т. е. прочность клеевого соединения металл–стеклопластик регламентируется прочностью стеклопластиков на отрыв в плоскости их прессования.

Таким образом, для склеивания основных конструкционных материалов, используемых в криогенной технике, наиболее перспективна и универсальна эпоксидная клеевая композиция, наполненная мелкодисперсным нитридом бора. Варьируя содержание нитрида бора в клее, т. е. изменяя его коэффициент термического расширения, можно подобрать оптимальный состав клеевой композиции для склеивания различных материалов. Положительные результаты были получены также при применении клеев на основе полиуретанов и ароматических полимеров, однако эти композиции токсичны и технологически сложны при применении, что делает эпоксидные клеи наиболее перспективными для применения в области низких и сверхнизких температур.

Анализ результатов испытаний различных клеевых композиций позволил сформулировать основные требования к клеям для криогенного оборудования. Такие клеи должны удовлетворять следующим требованиям. Они должны обладать высокой адгезионной и когезионной прочностью; стойкостью к циклическому воздействию температуры; вакуумной плотностью клеевого соединения; низкой величиной газовыделения в вакууме; малой усадкой клеев при их отверждении; длительной прочностью в условиях эксплуатации и высокой технологичностью.

5.5.3. Основные области применения клеевых композиций в низкотемпературной и криогенной технике

Анализ современного состояния исследований по вопросам разработки и изготовления клеевых матричных теплообменников позволяет сделать вывод о перспективности их применения в установках криогенной техники. На рис. 5.22 показан разрез клеевого теплообменника, который представляет собой набор чередующихся пер-

форированных пластин 1 и прокладок 2, соединенных в жесткую неразъемную конструкцию клеевыми слоями 3. К торцовым поверхностям теплообменника приклеиваются коллекторы 4.

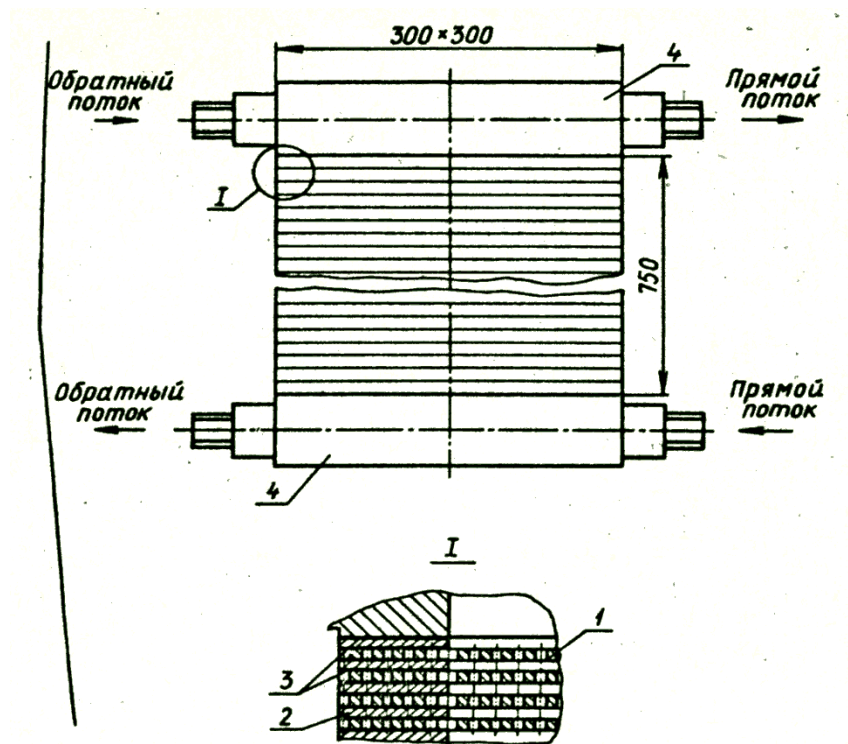


Рис. 5.22. Клееный теплообменник с перфорированными пластинами:
 1 – перфорированные пластины; 2 – прокладки;
 3 – клеевые слои; 4 – коллекторы

Клеи все шире применяются в воздуходелительных установках. Известна конструкция вентиля, разработанного фирмой «LindeAG» (ФРГ) для воздуходелительных установок. Особенность конструкции – резьбовое неразъемное соединение корпуса вентиля из алюминиевого сплава и трубки из нержавеющей стали, выполненное с использованием модифицированной эпоксидной смолы марки ЕС14НД.

Клеи на основе эпоксидных смол широко применяются для приклеивания стеклопластиковых стержней в опорах криогенных трубопроводов при изготовлении поршня-вытеснителя для холодильных газовых машин и детандеров.

Также клеи широко применяются для крепления теплоизоляции резервуаров криогенных жидкостей, топливных баков ракет и космических летательных аппаратов; для облицовки внутренних поверхностей различных криогенных емкостей металлизированной полимерной пленкой. Известна технология оклейки цистерн для хранения и перевозки сжиженного газа пенопластом. Клеевые составы для этих операций были приготовлены на основе эпоксидной смолы и резорцина.

Широко применяются клеевые композиции в ракетостроении. На рис. 5.23 показана конструкция высокоэффективной теплоизоляции топливного бака ракеты.

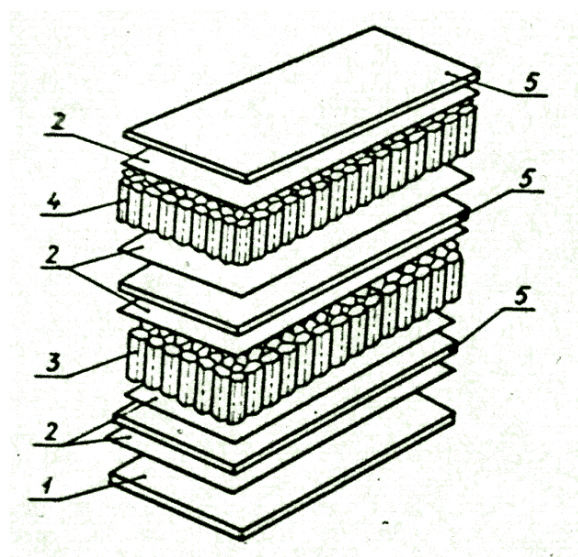


Рис. 5.23. Изоляция топливного бака ракеты:
1 – алюминиевая стенка бака ракеты; 2 – клеевые слои;
3, 4 – сотовые заполнители; 5 – барьерные пленки

Такая теплоизоляция состоит из двух слоев сотовых заполнителей 3 и 4. Сотовые наборы разделены между собой и отделены от внешнего пространства и бака корпуса ракеты барьерными пленками 5. Все элементы теплоизоляции соединяются клеем 2. При изготовлении теплоизолирующих разделительных перегородок емкости с жидким кислородом и водородом в конструкции ракеты-носителя «Сатурн» применен эпоксифенольный клей. Изоляция состоит из сотового заполнителя, который присоединяется клеем на подложке из стеклоткани к металлическим стенкам емкостей. Для соединения металлизированных полиэфирных пленок с внутренней поверхностью

топливных контейнеров ракетных систем, работающих при температуре до 4 К, применяют клей, представляющий собой полимеризованный эфир акриловой кислоты.

С применением клеев был найден перспективный путь снижения массы космических аппаратов за счет использования сотовых конструкций. Например, командный отсек корабля «Аполлон» представляет собой герметичную сотовую конструкцию в форме усеченного конуса высотой 3,66 м. Отсек имеет внутреннюю обшивку из алюминиевого сплава 2014-Т6, алюминиевый сотовый наполнитель из сплава 5052-Н39 и наружную обшивку из сплава 7075-Т6, соединенные клеем. Посадочное шасси космического аппарата «Сервейор» имеет опоры, представляющие собой клееные сотовые конструкции космических летательных аппаратов типа «Маринер», предназначенных для исследования планет Венера и Меркурий. Панели с солнечными элементами и антенны изготавливают с применением клеев марок FM-96, FM-934, F-123-4.

Одной из важных областей применения клеев является получение с их помощью вакуумно-плотных соединений, работоспособных при криогенных температурах. Например, с помощью клеев на основе полиорганосилоксанов удалось создать соединения, работающие при разрежении порядка в $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. при температуре от 20 до 77 К.

Используются клеевые композиции в качестве заливочных компаундов сверхпроводящих магнитов. Для этой цели применяются различные эпоксидные композиции. Используя в качестве наполнителя специально обработанный клеевой порошок, удалось создать электропроводящий клей со стабильными электрическими характеристиками в диапазоне температур от 77 до 423 К.

Приклейку деталей оптики и герметизацию фотоприемников, работающих при температурах, близких к температуре жидкого азота, рекомендуется производить цианакрилатными клеями марок КМ-200 и КМ-201. Для приклеивания тензорезисторов, работающих при криогенных температурах, можно рекомендовать клеи марок БФ-2, БФ-4, циакрин, криосил.

Особое внимание следует уделить проектированию клеевых конструкций. Конструирование клеевых соединений включает определение формы и расчет размеров соединения. При этом учитывают тип конструкции, величину, направление и длительность действия

нагрузки, возможность контакта соединения с агрессивными среда-ми, температуру его эксплуатации, а также стоимость изготовления изделия. Необходимо стремиться к максимально возможной площади соединения, обеспечивать действие нагрузки в направлении максимальной прочности клеевого соединения, а также исключать развитие отдирающих или расслаивающих напряжений. Примеры клеевых соединений приведены на рис. 5.24.

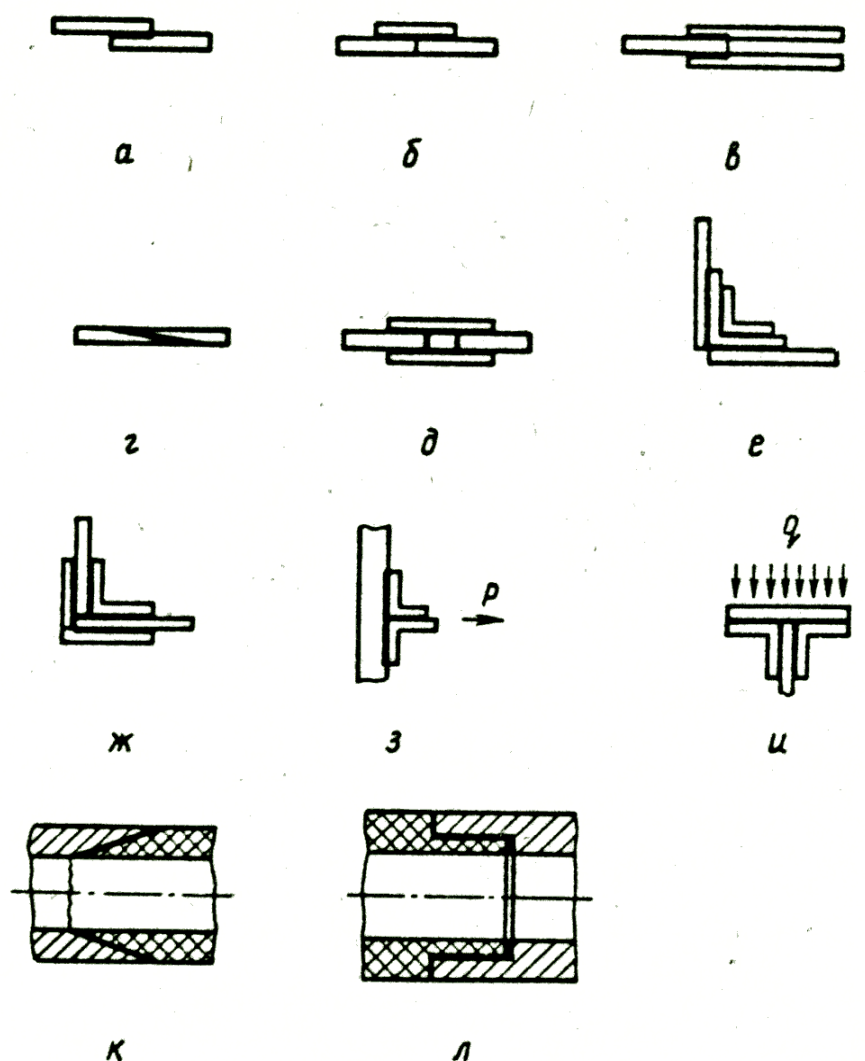


Рис. 5.24. Клеевые соединения различных типов:
 а – внахлестку; б – встык с накладкой; в – с двойной нахлесткой;
 г – внахлестку со скосом кромок; д – пазовые; е – со ступенчатой накладкой;
 ж – с двойной накладкой; з, и – тавровые; к – цилиндрическое стыковое;
 л – цилиндрическое внахлестку

Соединения плоских деталей встык с накладкой выбирают в тех случаях, когда между деталями должен быть гладкий переход (см. рис. 5.24, б). Соединения с двойной нахлесткой или встык с двумя накладками отличаются от обычного нахлесточного соединения (см. рис. 5.24, а) лучшим сопротивлением нагружению. Прочность соединений внахлестку и встык с накладками может быть повышена при скашивании концов деталей (см. рис. 5.24, г) или накладок, что сводит к минимуму вероятность отдиранья кромок при нагружении. Однако такое соединение возможно только при толщине деталей более 2 мм, при этом угол скоса должен быть не менее 5° . Кроме того, такое соединение сложно в подгонке и трудоемко в изготовлении.

При создании угловых соединений (см. рис. 5.24, е, ж) необходимо, чтобы склеиваемые участки имели, по возможности, большие размеры. Равномерное распределение напряжений в таких соединениях достигается расположением угловых накладок уступами (рис. 5.24, е). При получении пазовых соединений (см. рис. 5.24, д) необходимо применять клеи, отверждающиеся в зазоре без давления. Для соединений, работающих на отслаивание, можно рекомендовать конструкции, представленные на рис. 5.24, з, и.

Склеивание деталей круглой формы осуществляется обычно по тем же схемам, что и плоских деталей (см. рис. 5.24, к, л).

В клеевом шве при нагружении круглых деталей на растяжение, сжатие или кручение действуют только напряжения сдвига, т. е. напряженное состояние более однородно, поэтому длина нахлестки в таких соединениях меньше, чем в плоских. В общем виде для обеспечения работоспособности изделий при криогенных температурах следует использовать клеи, имеющие низкий модуль упругости, близкие значения коэффициентов термического расширения клея и склеиваемого материала; стремиться к проектированию и изготовлению клеевых изделий возможно меньших размеров, работающих с небольшим градиентом температур.

5.6. Лакокрасочные материалы и композиции

Лакокрасочные материалы и композиции предназначены для образования лакокрасочных покрытий, служащих для защиты машин и механизмов от воздействия среды (защитные покрытия), придания

им внешнего вида, отвечающего требованиям технической эстетики (декоративные покрытия), а при объединении этих свойств подобные покрытия носят название «защитно-декоративные покрытия». Такие покрытия представляют собой наиболее распространенную группу материалов. Отдельную категорию составляют лакокрасочные покрытия с особыми свойствами (антиадгезионные, электроизоляционные, токопроводящие, антисептические, тепло- и холодостойкие, термочувствительные, светящиеся и др.).

Качество и срок службы лакокрасочных покрытий зависят от их состава, природы окрашиваемого материала, подготовки поверхности, технологии и качества нанесения покрытия. Характеристики и области применения некоторых лакокрасочных материалов приведены в табл. 5.75.

Таблица 5.75

Характеристики и области применения некоторых лакокрасочных материалов

Лакокрасочные материалы	Обозначение	Основные пленкообразующие вещества	Характеристика	Покрываемые материалы и изделия
Масляные	МА	Масла растительные, олифы натуральные, «оксоль» и комбинированные	Атмосферостойкие. Для внутренних и внешних работ	Деревянные и металлические конструкции, вагоны, аппараты
Глифталевые	ГФ	Смолы алкидные глицерофталатные (глифталы)	Атмосферо- и маслостойкие	Сельхозмашины, тракторы, подъемно-транспортные машины
Нитроцеллюлозные	НЦ	Нитроглифталы, смолы нитроцеллюлозоуретановые, нитроаминофор-	Атмосферо-, масло- и бензостойкие	Металлические детали, кузова авто-

		мальдегидные		машин и тракторов
--	--	--------------	--	----------------------

Окончание табл. 5.75

Лакокрасочные материалы	Обозначение	Основные пленкообразующие вещества	Характеристика	Покрываемые материалы и изделия
Эпоксидные	ЭП	Смолы эпоксидные, алкидно-эпоксидные, нитроцеллюлозоэпоксидные	Атмосферостойкие. Для внутренних и внешних работ. Стойкие к воздействию масла, бензина и воды	Металлические детали, кузова автомашин и тракторов
Перхлорвиниловые	ХВ	Смолы перхлорвиниловые и винилхлоридные	Атмосферо- и химически стойкие. Выдерживают кратковременное воздействие масла, воды	Металлические поверхности химической аппаратуры
Кремнийорганические	КО	Смолы кремнийорганические	Термостойкие до 200–300 °С. Химически и водостойкие	Машины и оборудование

Для ускорения и удешевления процесса окраски, связанного с нанесением нескольких слоев, вводятся новые комбинированные лакокрасочные материалы, например грунтошпатлевки, покрывные эмали, хорошо сцепляющиеся с укрываемой поверхностью без предварительного грунтования, и т. п.

Основные компоненты лакокрасочных материалов: пленкообразователи, растворители и пигменты.

Пленкообразователи сообщают лакокрасочным материалам способность к образованию пленки и определяют ее основные свой-

ства. Пленкообразующими веществами могут быть высыхающие растительные масла, синтетические смолы и эфиры целлюлозы. Различают неотверждаемые термопластичные и отверждаемые терморезистивные пленкообразователи.

Растворителями лакокрасочных материалов служат скипидар, уайт-спирит, ацетон, спирты. Растворители подбирают в зависимости от пленкообразующего вещества: для масел используют скипидар и уайт-спирит; для смол – спирты, ацетон и ароматические углеводороды типа бензола и толуола; для эфиров целлюлозы – ацетон. Растворители при сушке полностью улетучиваются. Для ускорения высыхания покрытий применяют каталитически действующие сиккативы, представляющие собой растворы оксидов или солей кобальта, цинка, свинца, марганца в растительном масле.

Пигменты (или красители) применяют для получения определенного цвета лакокрасочного материала. Одновременно пигменты улучшают адгезию, повышают антикоррозионные свойства и водостойкость пленок. По химическому составу они представляют собой оксиды или соли металлов (охра, железный сурик, цинковые и титановые белила), порошки алюминия, цинка и элементарного углерода (графит, сажа). Используют также пигменты органического происхождения (пигмент алый и др.), придающие покрытиям красивые яркие тона.

Для удешевления лакокрасочных материалов в них добавляют наполнители. Наполнителями служат мел, каолин, тальк и другие вещества. Применение в качестве наполнителей слюды и асбеста способствует повышению термостойкости покрытий.

В зависимости от состава и назначения лакокрасочные материалы делятся на лаки, краски (в том числе эмали), грунты и шпаклевки.

Лаком называют раствор пленкообразующих веществ в органических растворителях или в воде, образующий после высыхания твердую прозрачную однородную пленку. Лаки используют для получения прозрачных покрытий, защищающих поверхность от внешней среды. Иногда лаки наносят на слой краски для большего блеска покрытия.

Грунтами, шпаклевками и красками называют пигментированные лаки и олифы – высыхающие масла с добавкой сиккатива, являющегося катализатором высыхания. Краски, изготовленные на ла-

ках, называют эмалями, а на олифах – масляными красками.

Грунты являются нижними слоями покрытия. Они обеспечивают прочную адгезию с окрашиваемой поверхностью. В качестве пигмента в грунтах применяют соли хромовой кислоты, свинцовый или железный сурик, цинковые белила и др.

Шпаклевкой называют густую и вязкую массу, состоящую из смеси пигментов с наполнителями в связующем веществе. Шпаклевки применяют для сглаживания неровностей поверхности изделий. Они имеют значительно большую вязкость, чем остальные лакокрасочные материалы, за счет более высокой концентрации пигмента и наполнителя.

5.6.1. Физико-механические и технологические свойства и методы испытаний лакокрасочных материалов, композиций и покрытий

Адгезия – свойство лакокрасочной пленки прочно сцепляться с укрываемой ею поверхностью. Прочность сцепления или прилипания зависит от вида пленкообразующего и укрываемого материала и определяется силой, потребной для отделения пленки от поверхности. Адгезию определяют методом отслаивания (количественная оценка), методом параллельных надрезов и методом решетчатого надреза.

Под методом решетчатого надреза понимают нанесение сетки надрезов (не менее пяти вдоль и пяти поперек) на лакокрасочном покрытии со стороной квадратов 1,0 или 2,0 мм, очисткой кистью и последующим определением количества прочно сцепленных с подложкой и отслоившихся квадратов по трехбалльной шкале.

Атмосферная устойчивость (атмосферостойкость) – способность лакокрасочного покрытия противостоять атмосферным воздействиям: солнечной радиации, колебанию температуры, ветровой нагрузке, туману, дождю, снегу и т. п. Атмосферостойкость определяют по восьмибалльной шкале. Лакокрасочные покрытия для транспортных машин, в частности для подвижного состава железных дорог, дополнительно испытывают на опытных локомотивах и вагонах не менее года с обязательным пробегом в крайние южные, северные, западные и восточные части страны в разные времена года.

Блеск (глянец) лакокрасочных покрытий – степень отражения света пленкой. Чем выше степень отражения света, тем устойчивей покрытие в атмосферных условиях. Определение блеска заключается в измерении величины тока, возбуждаемого в фотоэлементе пучком света, отраженного от испытываемой пленки. Величину блеска (в процентах) показывает шкала специального микроамперметра, градуированная по эталону – увиолевому стеклу.

Влага в пигменте – вредная примесь, удлиняющая время высыхания пленки и снижающая ее прилипаемость и качество. Количество влаги измеряют путем сушки навески пигмента a при 105 °С до постоянной массы b и определения отношения

$$\frac{(a - b) 100 \%}{a}.$$

Влагопоглощаемость пленки (гигроскопичность, набухаемость) – количество влаги, впитавшейся в покрытие за определенное время нахождения его в воде. Измеряют путем взвешивания пленки до и после выдержки ее в воде определенное время и отнесения разности к первоначальной массе пленки.

Влагостойкость – способность лакокрасочного покрытия выдерживать воздействие влажной атмосферы без изменения своих свойств при установленной степени влажности и температуре за определенное время.

Водопрускаемость пленок (гигроскопичность) – сопротивляемость пленки пропускаемости воды. Определяется временем в часах до появления первых признаков пропускания воды.

Вязкость условная – время истечения (в секундах) определенного объема испытываемого лакокрасочного материала через калиброванное сопло вискозиметра при 20 °С, если не оговорена другая температура.

Гибкость пленки (прочность при изгибе, изгиб пленки и т. п.) в миллиметрах – способность лакокрасочной пленки, нанесенной на тонкую пластичную металлическую подложку, изгибаться вместе с ней без разрушений. Испытание проводят по условной шкале гибкости путем последовательного изгибания подложки пленкой наружу вокруг стержней диаметром 55, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 16, 15, 12, 10, 8, 6, 5, 4, 3, 2 и 1 мм на 180° до появления признаков трещин или отслоений, видимых в лупу с четырехкратным увеличением. Прочность при изгибе 10 мм означат, что разрушения возникли при изгибании вокруг стержня диаметром 8 мм.

Интенсивность цвета (красящая сила) – свойство сухой краски (пигмента) при смешивании с другими красками придавать им свой цвет и оттенок. Измерение основано на сравнении с эталонами или сравнительном осмотре двух и более конкурирующих красок.

Истираемость покрытий – износостойкость покрытий при абразивном воздействии. Характеризуется количеством песка в граммах определенной дисперсности, падающего с высоты 180 см на испытываемое покрытие до стирания пленки и обнаружения подложки.

Йодное число – показатель, характеризующий скорость высыхания растительного масла. Определяется количеством йода в граммах, соединяющегося со 100 г испытываемого масла при обработке его особым реактивом, приготовленным на основе йода.

Йодометрическая шкала – ряд эталонных растворов различных концентраций йода (в миллиграммах) в 100 мл полунормального раствора йодистого калия, служащих в качестве эталонов для сравнительной оценки окрашенности прозрачных лакокрасочных материалов (масла, олифы, лаки).

Степень окрашенности устанавливается числом миллиграммов йода, содержащегося в эталонном растворе.

Качество лакокрасочного покрытия по внешнему виду определяется визуально без применения увеличительной оптики – по степени гладкости и отсутствию поверхностных дефектов (рисок, соринок, штрихов и т. д.). Укрываемая поверхность для обеспечения качества лакокрасочного покрытия должна по гладкости соответствовать параметрам шероховатости от $R_z = (20 \dots 10)$ мкм до $R_a = (2,5 \dots 0,63)$ мкм.

Кислотное число (в миллиграммах) КОН (кислотность) – показатель наличия в лакокрасочном материале свободных кислот, снижающих его качество. Измеряются количеством щелочи (КОН) в миллиграммах, необходимым для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г испытываемого вещества.

Малярная консистенция красок, эмалей, лаков – рабочая вязкость, определяющая оптимальный режим процесса окрашивания и наилучшее качество окраски. Малярная консистенция различается в зависимости от вида лакокрасочного материала и метода окрашивания (кистью, распылением, аэрозольным распылением, окунанием и т. п.).

Маслоемкость пигмента. Маслоемкость 1-го рода – оптимальное количество льняного масла в граммах, необходимое для связывания 100 г частиц пигмента в однородную пасту (густотертую краску). Маслоемкость 2-го рода (малярная маслоемкость) определя-

ет минимальное количество масла, необходимое для придания краске требуемой малярной консистенции.

Меление лакокрасочных покрытий – процесс поверхностного разрушения пигментированного лакокрасочного покрытия, характеризующийся образованием легко снимаемого налета свободных частиц пигмента. Определяется по восьмибалльной системе меления и основывается на последовательном наложении на мелящее покрытие специальной фотобумаги, на которой частицы – продукты меления – образуют видимые невооруженным глазом отпечатки, по числу которых устанавливают балл меления; 1-й балл соответствует наибольшему числу отпечатков.

Насыпную плотность порошкообразных лакокрасочных материалов (в граммах на кубический сантиметр) или их массу (в граммах) в сосуде, имеющем определенный объем (в кубических сантиметрах), определяют с учетом равномерности заполнения объема порошком.

Отражательная способность лакокрасочного покрытия характеризуется коэффициентом отражения, т. е. отношением отраженного потока света к падающему на испытываемую пленку.

Паропроницаемость пленок (в миллиграммах на квадратный сантиметр в сутки) – степень недостаточной герметичности лакокрасочного покрытия. При испытании определяют количество влаги, проходящей через 1 см^2 свободной пленки толщиной 100 мкм за сутки при влажности воздействующего воздуха 95 %. Результат испытания выводится как среднее за 7–8 сут.

Перетир красок (растир, растертость) – показатель однородности лакокрасочной композиции по величине (в микрометрах) отдельных частиц пигментов и наполнителей и равномерному распределению их в композиции.

Показатель преломления (коэффициент рефракции) – характеристике чистоты и качества прозрачных лакокрасочных материалов, основанных на определении величины отклонения луча света при вхождении его в испытываемый материал.

Предел прочности (временное сопротивление) при растяжении свободной лакокрасочной пленки определяют как отношение разрушающего напряжения к начальной площади поперечного сечения образца. Аналогично определяют относительное удлинение (в процентах) как отношение удлинения рабочей части свободной пленки,

измеренного в момент разрыва, к ее начальной длине; модуль упругости – как отношение напряжения к соответствующему относительному удлинению в пределах пропорциональности.

Прочность пленок на удар – способность лакокрасочных покрытий выдерживать ударные нагрузки. Результат испытания определяется числом, обозначающим максимальную высоту в сантиметрах, с которой свободно падает груз с постоянной массой 1 кг на лакокрасочную пленку, нанесенную на металлическую подложку, не вызывая ее механического разрушения (трещин, смятия, отслаивания от подложки), выявленного при осмотре в лупу с четырехкратным увеличением.

Разбеливающая способность белых пигментов (в процентах) – способность данных пигментов передавать при смешивании другому веществу свою окраску.

Методы определения – визуальный и фотоэлектрический, основанные на сравнении испытываемых пигментов с образцами белого пигмента с разбеливающей способностью, принятого в качестве эталона.

«Розлив красок» – способность лакокрасочного материала после нанесения на подложку растекаться и выравнивать свой поверхностный слой.

Существует два метода определения «розлива» лакокрасочных материалов:

- 1) нанесение распылением – оценивают по величине шагрени и наличию потеков, визуально и на профилографе по пятибалльной системе;
- 2) нанесение кистью – оценивают сравнением со специальной шкалой «розлива» и выражают степенно от 0 до 10 (наилучший результат).

Расход лакокрасочных материалов – количество лакокрасочных материалов в граммах, израсходованное на окрашивание 1 м² поверхности с обеспечением требуемых толщины и свойств лакокрасочного покрытия.

Светостойкость лакокрасочных покрытий (условная стойкость) – способность лакокрасочных покрытий противостоять действию света ксеноновой лампы или других излучений за определенный отрезок времени. Результаты испытаний оценивают по изменению цвета, потере глянца, появлению трещин и другим дефектам отдель-

ных участков испытываемого покрытия, подвергавшегося различной интенсивности облучения, путем сравнения с контрольными лакокрасочными покрытиями.

Свободная лакокрасочная пленка – тонкий высохший слой лакокрасочной композиции, отделенный от подложки. Свободная лакокрасочная пленка предназначена для определения прочности на разрыв, удлинение и других механических свойств пленки.

Сорность пленки определяются по наличию механических включений путем сравнения испытываемого лакокрасочного покрытия с эталоном.

Стойкость к воде, кислотам, щелочам, минеральным маслам, теплу и холоду определяют следующим образом:

1) стойкость к воде и растворам солей (хлористого натрия, «морской соли» и т. п.). Образец с покрытием погружают на $2/3$ длины в сосуд с дистиллированной водой или раствором соли при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживают установленное время. Вторым образцом погружают в другой сосуд, а третий остается в качестве контрольного. Оценка производится визуально путем сравнения образцов;

2) стойкость к кислотам и щелочам определяют тремя методами: А – погружения, Б – контактным и В – капельным.

А. Путем погружения на $2/3$ вертикально расположенного образца покрытия в реагент (раствор кислоты или щелочи) на 8 ч при $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующей визуальной оценкой.

Б. Путем воздействия на отдельные участки покрытия ватным тампоном (массой 0,2–0,25 г и диаметром до 25 мм), смоченным реагентом, в течение 7 сут при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В. Воздействием на отдельные участки горизонтально расположенного покрытия каплями реагента объемом 0,1 мм, наносимыми пипеткой, в количестве 10 штук на расстоянии 20 мм одна от другой при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и влажности воздуха 65 %. Осмотр производится через час;

3) стойкость к минеральным маслам и бензину определяют путем выдержки двух из трех (последний – контрольный) образцов в реагенте при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение времени, указанного в нормативной документации. Оценка по изменению внешнего вида и сохранности защитных свойств производится визуально (с применением четырехкратной лупы) в сравнении с контрольным образцом;

4) стойкость к теплу и холоду определяют путем переменного выдерживания испытываемого образца лакокрасочного покрытия

в камерах тепла и холода. Результат измеряют по предельным температурам испытания и числу теплосмен до разрушения образца.

Твердость пленки (твердость по маятниковому прибору) – коэффициент, определяемый путем установления отношения времени затухания колебаний маятника (в пределах угловой амплитуды – от 5 до 2°), точки опоры которого лежат на поверхности испытываемого лакокрасочного покрытия, ко времени затухания колебаний того же маятника, установленного на эталонной стеклянной пластине, равному 440 с («стеклянное число»).

Термостойкость покрытий (теплостойкость) – свойство лакокрасочных покрытий выдерживать повышенную температуру в течение определенного времени без изменения внешнего вида, шелушения, отслаивания и растрескивания.

Укрывистость (кроющая способность) – способность лакокрасочной пленки делать невидимым цвет укрываемой поверхности и в случае нанесения на черно-белую подложку («шахматная доска» или черно-белые полосы) уменьшать контрастность между белой и черной поверхностями до исчезновения разницы между ними. Укрывистость измеряют в граммах лакокрасочного материала, необходимого для укрытия поверхности размером в 1 м². Следует различать укрывистость при расчете на массу: а) сухой пленки; б) неразбавленной краски; в) разбавленной до малярной консистенции краски.

Цвет и его оттенки пигментов, красок и эмалей определяют по цветовому тону, чистоте цвета и яркости путем сравнения красок соответствующих лакокрасочных материалов с эталонами или картотекой эталонов цветов.

Число коагуляции (в процентах) выражает количество бензола или толуола, которое можно добавить к 3 %-му раствору нитроклетчатки в испытываемом растворителе до начала коагуляции, т. е. выпадения ее в виде осадка из раствора.

Шлифуемость и полируемость лакокрасочных покрытий – способность лакокрасочных покрытий в результате шлифования и полирования образовывать высококачественную поверхность.

Шлифуемость определяется:

- 1) по изменению массы лакокрасочного покрытия;
- 2) по изменению толщины;

Полируемость определяется по величине блеска.

Эластичность пленок – способность свободных пленок сокращаться после растяжения.

5.6.2. Некоторые типы лакокрасочных покрытий, устойчивых при пониженных температурах

К лакам и эмалям, устойчивым при пониженных температурах, принято относить перхлорвиниловые лаки и эмали (табл. 5.76), эпоксидные лаки и эмали, лаки и эмали на полиуретановой основе и т. д. Эти лакокрасочные покрытия обладают хорошей стойкостью к химическим реагентам, бензину, маслам и воде и сохраняют эти свойства при температурах до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Технологические достоинства перхлорвиниловых лакокрасочных покрытий – быстрое высыхание (1–2 ч при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) и возможность нанесения покрытий путем распыления. Недостатки – изменение цвета под воздействием атмосферных условий, слабая адгезия к металлам, малая твердость, большой удельный расход.

Таблица 5.76

Основные свойства перхлорвиниловых лаков и красок

Марка	Вязкость условная при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, с	Время высыхания, мин	Свойства пленки				
			Прочность при ударе, кгс · см	Гибкость, мм (не более)	Коэффициент твердости	Водостойкость при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, ч	Маслостойкость, ч
<i>Эмаль</i>							
XB-1100	30–70	60	50	1	0,25	6	24
ПВХ-4-26	30	60	50	1	–	2	24
ПВХ-29-35	10 ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$)	180	50	1	–	6	5
ПВХ-69-A	25 ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$)	90	50	1	0,17	24	24
ПВХ-79	30–50	120	50	1	–	2	5
ПВХ-101	25 ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$)	180	–	5	–	2	5
ПВХ-512	25 ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$)	180	–	1	–	–	–
XB-110	32–100	180	20	1	0,4	12	24
XB-113	60–110	1440	20	1	0,4	8	24
XB-124	60–110	1440	–	3	0,35	24	24
XB-125	35–60	120	–	1	0,4	24	24
XB-710	25–50	–	20	1	0,4	–	–

Марка	Вязкость условная при 20 °С, с	Время высыхания, мин	Свойства пленки				
			Прочность при ударе, кгс · см	Гибкость, мм (не более)	Коэффициент твердости	Водостойкость при 20 °С, ч	Маслостойкость, ч
<i>Лак</i>							
ХС-76	20	180	50	1	0,4	–	–
ХВ-139	24–30	60	–	1	–	4(60 °С)	–
ХВ-77	170–230	120	–	1	–	–	4
ХСЛ	20–50	60	–	–	0,4	–	–

Лакокрасочные материалы, изготавливаемые на основе эпоксидных смол, обладают высокой адгезией, малой пористостью, хорошей атмосферостойкостью, влагостойкостью и сохраняют указанные свойства при понижении температуры до –60 °С. Они устойчивы к действию щелочей и минеральных кислот средней концентрации. Эпоксидные лакокрасочные материалы являются двухкомпонентными композициями; они включают собственно эпоксидный лак или эмаль, не затвердевающие длительное время, и отвердитель, вводимый в них непосредственно перед нанесением на защищаемую поверхность.

Полиуретановые покрытия отличаются хорошей адгезией к металлам, высокой атмосферостойкостью и изоляционной способностью и широко используются для окрашивания стальных конструкций и конструкций из цветных металлов и сплавов, нанесения покрытий на гетинакс, текстолит, керамику.

Нитроцеллюлозные лаки и краски (нитролаки и нитроэмали) рекомендуется использовать в диапазоне температур от 60 до –40 °С. Они получили широкое применение благодаря быстрому высыханию, способствующему созданию поточных методов окрашивания массовых изделий с образованием пленки с хорошими декоративными свойствами, высокой твердостью, бензо- и маслостойкостью и удовлетворительной атмосферостойкостью.

Отрицательными показателями этих материалов являются пониженная адгезия и легкая воспламеняемость.

В производстве лаков и эмалей в качестве пленкообразующего вещества могут быть применены фторопласты марок 32ЛВ, 32ЛН и 42Л, которые хорошо растворяются в кетонах при нормальной температуре.

Фторопласт-32Л растворяется в сложных эфирах при нормальной температуре, а фторопласт-42Л – при 50 °С. Свойства покрытий зависят от температуры сушки. Фторопластовые покрытия лаками и эмалями, получаемые при 18–22 °С, имеют низкую адгезию к металлической поверхности. Фторопластовые покрытия горячей сушки (при 150–270 °С в течение 1 ч) отличаются хорошей адгезией, поэтому первый слой фторопластового покрытия лучше всего подвергать горячей сушке. Фторопластовые покрытия как холодной, так и горячей сушки отличаются высокой водо-, атмосферо-, термо-, морозо- и химической стойкостью к концентрированным минеральным кислотам, щелочам, масло- и бензостойкостью, а также хорошими электроизоляционными свойствами. Фторопластовые лаковые покрытия выдерживают перепады температур от –60 до +150...250 °С, а эмалевые покрытия – от –60 до +200...300 °С.

Еще одним видом лакокрасочных покрытий являются порошковые краски, которые выпускаются в виде твердых порошкообразных композиций, образующихся после нанесения на металлические, стеклянные, бетонные, керамические и другие термостойкие поверхности специально разработанными методами.

Порошковые краски имеют ряд преимуществ перед другими видами лакокрасочных материалов и покрытий: они улучшают условия труда и снижают огнеопасность в процессах производства и применения; кроме того, могут использоваться при изготовлении красок в качестве пленкообразователей нерастворимых полимеров; не имеют производственных отходов; упрощают трудоемкость и технологии изготовления; их отличает стабильность красок при хранении и транспортировании.

По типу пленкообразующего вещества выделяют две группы порошковых красок – термопластичные и термореактивные. Краски на основе термопластичных пленкообразователей подразделяются на поливинилбутиральные, поливинилхлоридные, полиамидные, фторопластовые, пентапластовые и др. Краски на основе термореактивных пленкообразователей подразделяются на эпоксидные, полиэфирные, полиакрилатные и полиуретановые.

Эпоксидные порошковые краски также предназначаются: для защиты низкотемпературных изделий; оборудования электротехнической и радиоэлектронной промышленности; химического оборудования, автомобилей и горнодобывающей техники; магистральных трубопроводов; для покрытия рулонного металла.

Поливинилхлоридные порошковые краски применяются для защиты трубопроводов, ирригационных сооружений, электробытовых приборов, деталей насосов и других изделий.

Достаточно новым направлением в создании защитных покрытий на оборудовании, эксплуатируемом в условиях значительных термоциклов, абразивного изнашивания поверхности, агрессивного воздействия внешней среды, являются защитные покрытия на основе композитных материалов. Использование композитных материалов на основе эпоксидных и полиэфирных смол и их производных в сочетании с традиционными лакокрасочными материалами позволяет получать покрытия со значительно более высокими эксплуатационными свойствами.

В качестве армирующих материалов композитного слоя используются в основном стеклоткани, стеклохолсты, рубленые стеклянные волокна, стеклянные сферы (в том числе и полые) и стеклянные чешуйки. Для повышения длительности защиты от коррозии стальных конструкций используют стеклянные волокна и сферы, покрытые алюминием или цинком.

Наиболее универсальным методом получения композитного материала для создания защитного покрытия является использование в качестве армирующего наполнителя стеклянных хлопьев. Для нанесения такого композиционного состава приемлемы все основные методы и оборудование, которые используются для нанесения традиционных лакокрасочных материалов, в том числе кисти и валики.

Толщина слоев покрытий из композитных материалов легко регулируется подбором стеклянных хлопьев соответствующего размера. Наиболее доступными из хлопьевидных материалов являются природная слюда, оксиды железа и стеклянные хлопья. Кроме доступности эти материалы отличаются весьма невысокой стоимостью. Наиболее широкое применение в последнее время получили стеклянные чешуйки. Они уменьшают коэффициент линейного расширения, что обеспечивает стойкость композиционного материала к растрескиванию при циклическом изменении температуры. Уменьшение

растрескивания, а следовательно, и шелушения особенно важно при защите стальных и бетонных конструкций, эксплуатируемых при экстремальных температурных воздействиях.

5.7. Резина и другие эластомеры

Эластомерными материалами, или эластомерами, называют полимерные материалы, обладающие способностью к значительным обратимым (высокоэластическим) деформациям. К ним относятся каучук, резина и термоэластопласты.

Каучук представляет собой гибкоцепные полимеры различной химической природы. В чистом виде в качестве технических изделий он, как правило, не применяется, так как имеет низкие прочностные свойства и значительную долю необратимой (пластической) составляющей в общей деформации. Эластомерными материалами, нашедшими широкое применение в технике, являются резина и термоэластопласты.

Каучук является основной составной частью резиновых материалов. Натуральный каучук (НК) получают переработкой растений-каучуконосов. По строению натуральный каучук представляет собой полимер изопрена (C_5H_8) плотностью $0,93 \text{ г/см}^3$. Он обладает очень высокой пластичностью, легко растворяется в бензине, бензоле и минеральных маслах. Недостатками натурального каучука, помимо его низкой стойкости к воздействию нефтепродуктов, являются низкая термостойкость и способность к старению, т. е. к потере пластичности под воздействием кислорода, тепла и солнечных лучей.

Вследствие дефицитности натурального каучука, а также для придания резине специальных свойств – термостойкости, стойкости к воздействию нефтепродуктов и других – в настоящее время широкое применение находит синтетический каучук, получаемый в результате реакции синтеза и полимеризации. Наиболее широко применяются бутадиеновый каучук – продукт полимеризации бутадиена; бутадиен-нитрильный каучук – продукт совместной полимеризации бутадиена и нитрила акриловой кислоты; бутадиен-стирольный каучук, получаемый совместной полимеризацией бутадиена и стирола. Наиболее близок по пластичности к натуральному изопреновый каучук, получаемый путем полимеризации изопрена.

Особое место занимает кремнийорганический, или полисилоксановый, каучук. В его молекулу входят атомы кремния, кислорода и органические радикалы. Такой каучук получают совместной полимеризацией галоидных соединений кремния и органических соединений. Он обладает высокой термостойкостью и позволяет получать резину с хорошей эластичностью в диапазоне температур от -60 до $+300$ °С.

Резина – продукт вулканизации (сшивания) каучука, является многокомпонентным материалом, свойства которого в основном определяются химической природой и структурой природного каучука.

Помимо каучука в состав резины входят следующие составляющие: вулканизирующие агенты; ускорители и активаторы вулканизации, а в некоторых случаях – и замедлители подвулканизации; наполнители; пластификаторы; стабилизаторы, главным образом антиоксиданты, антиозонанты, светостабилизаторы, противоутомители, антирады. Для получения окрашенных сортов резины в ее состав могут быть введены смеси красителей и т. п. В целях снижения стоимости резины каучук может быть частично или полностью заменен регенератом (измельченными отходами вулканизированной резины).

Вулканизирующее вещество вводится в состав смеси для придания резиновым материалам способности к вулканизации. Сущность вулканизации состоит в «сшивании» нитевидных молекул каучука с образованием пространственной трехмерной макромолекулы сетчатого строения. В качестве основного вулканизирующего вещества применяется сера. В мягкие сорта резины, используемые для амортизаторов, вводится 1–3 % серы; в более жесткие сорта, применяемые для шлангов, прокладок и других подобных деталей, вводится 3–5 % серы, а в электроизоляционный материал – эбонит – до 45 % серы. Для ускорения процесса в смеси вводятся ускорители вулканизации (органические вещества коптаск, тиурам и др.) в количестве от 0,1 до 2,5 %.

Наполнители служат для уменьшения стоимости резины. Они подразделяются на активные и неактивные. Активные наполнители вступают при вулканизации во взаимодействие с молекулами каучука, поэтому наряду с уменьшением стоимости резины обеспечивают повышение ее механической прочности. Активными наполнителями являются сажа, окись кремния, каолин, окись титана, окись магния

и др. Неактивные наполнители, такие как мел, тальк и другие, не упрочняют резину, а лишь уменьшают ее стоимость.

Для придания резиновым материалам некоторых специальных свойств в состав смесей вводятся противостарители, пластификаторы и красители. Противостарители уменьшают снижение пластичности под действием кислорода воздуха, тепла и ультрафиолетовых лучей. Поскольку сущность старения состоит в присоединении к каучуку атомов кислорода, в качестве противостарителей используются вещества, например фенолы, реагирующие с кислородом с большей скоростью, чем каучук, или образующие на поверхности резины защитную пленку (парафин, церезин). Количество противостарителей составляет 1–3 %. Пластификаторы вводятся для облегчения смешивания компонентов и улучшения эластичности резины. В качестве пластификаторов используют стеарин, олеиновую кислоту, парафин. Красители обеспечивают окраску резины.

Технология получения резиновых изделий включает пластификацию каучука, приготовление смесей, формование и сборку изделий и вулканизацию. Пластификация осуществляется путем пропускания каучука между вальцами. Приготовление смесей состоит в дозировке и смешении компонентов, осуществляемом пропусканием каучука и компонентов смеси между вальцами. Формование смесей может осуществляться шприцеванием (трубки, стержни, шнуры), формовкой (штамповка или литье сложных деталей) и конфекцией (намотка шлангов). Детали сложной формы после изготовления элементов собираются и склеиваются.

Вулканизация является наиболее важным процессом изготовления изделий из резиновых материалов. Вулканизацией называется технологический процесс резинового производства, при котором каучук переходит из пластического состояния в упругое, т. е. превращается в резину. В результате вулканизации повышаются прочность, твердость, эластичность, тепло- и хладостойкость каучука, понижается степень его набухания в органических растворителях. В техническом процессе создания резины участвуют вулканизирующие агенты (сера, органические перекиси, синтетические смолы и т. п.); ускорители вулканизации – органические сульфиды, меркаптаны, оксиды цинка и магния.

Вулканизация обычно осуществляется путем нагрева изделия до заданной температуры и выдержки его в течение определенного

времени. Оптимальная температура и время выдержки при вулканизации зависят от состава смеси. Преимущественный температурный интервал вулканизации – от 140 до 200 °С.

Наиболее простые резиновые смеси содержат пять-шесть ингредиентов, в сложных композициях число ингредиентов может достигать до 15–20. Выбор типа каучука и ингредиентов, их количественное соотношение в смеси определяются назначением резины, а также экономическими соображениями.

Резиновые смеси изготавливают в резиносмесителях или на вальцах. Иногда ингредиенты вводят в латекс. В некоторых случаях каучук, имеющий низкую исходную пластичность, перед введением в него ингредиентов подвергают пластификации.

Для получения эластомерных материалов и изделий могут использоваться жидкие композиции на основе олигомерного полиуретана, олигомерного силоксана, олигомерного углеводородного каучука с концевыми функциональными группами. Их применение снижает энергозатраты при переработке по сравнению со смесями на основе высокомолекулярного каучука, но ограничено свойствами получаемой резины и высокой стоимостью исходного сырья.

В процессе вулканизации каучука между макромолекулами образуются поперечные связи различной природы и формируется единая пространственная вулканизационная сетка, обеспечивающая высокий уровень прочностных и эластичных свойств резины. Если пространственная сетка образуется между макромолекулами за счет связей, способных при нагреве и охлаждении обратимо разрушаться или восстанавливаться, эластомерный материал приобретает способность к течению и переработке при повышенной температуре, подобно термопластам. Такие эластомеры получили название «термоэластопласты». Все термоэластопласты имеют ярко выраженную двухфазную структуру, состоящую из эластичной и жесткой фаз. Жесткая фаза выполняет роль поперечных связей, образуя единую пространственную структуру эластомерного материала. К широко распространенным термоэластопластам относятся, например, термопластичные полиуретаны (витур и др.).

Применение эластомерных материалов в технике обусловлено, прежде всего, их уникальной способностью обратимо деформироваться на сотни процентов под действием небольших механических нагрузок, поглощать и рассеивать механическую энергию, длитель-

но выдерживать динамические нагрузки при высоких значениях деформации. Модуль эластомерных материалов при растяжении в 10^4 – 10^5 раз ниже модуля Юнга для стали. В то же время их объемный модуль в 10^4 раз выше модуля при растяжении. Минимальная сжимаемость эластомерных материалов обеспечивает им коэффициент Пуассона, близкий к 0,5.

Для эластомерных материалов характерны процессы релаксации, обуславливающие малую зависимость напряжений, возникающих в процессе деформации, от скорости действия нагрузки. В равновесном состоянии соотношение между напряжением и деформацией не зависит от времени, связь этих параметров определяется равновесным модулем. При действии нагрузки в эластомерах, наряду с обратимой высокоэластической деформацией, развивается пластическая деформация. При этом в режиме нагружения с постоянной деформацией напряжение в каучуке релаксирует практически до нуля, а в резине оно достигает равновесного значения, характеризуемого равновесным модулем. Этот параметр пропорционален числу узлов вулканизационной сетки и температуре (в кельвинах). Отношение напряжения к деформации называется модулем релаксации (в случае постоянства деформации) или модулем ползучести (в случае постоянства напряжения). Его значение зависит от времени и скорости нагружения образца и определяется характером релаксационных свойств резины.

Специфика деформационных свойств эластомеров состоит в том, что модуль релаксации зависит не только от времени и скорости нагружения образца, но и от абсолютных значений напряжения и деформации (нелинейность свойств). Нелинейность свойств проявляется тем сильнее, чем больше значения напряжения и деформации.

Механическое нагружение приводит к необратимым изменениям структуры эластомерных материалов, в результате при повторном деформировании наблюдается изменение их характеристик. Это называется эффектом размягчения, или эффектом Патрикеева–Маллинза. Основным выводом из анализа данного эффекта является правило: в эластомерах существует зависимость, связывающая уровень механических свойств материала с его предысторией (условий и параметров деформирования, в частности, от технологического режима изготовления и условий последующего хранения резины).

Нижней температурной границей проявления высокоэластичных свойств резины является температура хрупкости. Выше этой температуры лежит область стеклообразного состояния эластомера и область перехода эластомера из стеклообразного состояния в высокоэластическое, характеризуемое температурой стеклования.

Разрушение эластомерных материалов при температуре выше температуры хрупкости, но ниже температуры стеклования сопровождается развитием вынужденных высокоэластических деформаций, как это имеет место и для пластиков. При температуре, которая выше температуры стеклования, эластомерные материалы разрушаются при больших, преимущественно обратимых деформациях, исчезающих со временем после разрушения и разгрузки.

В реальных резинотехнических изделиях эластомерный материал подвергается деформациям, составляющим от нескольких процентов до 30–40 % (малые деформации), находясь при этом в сложнапряженном состоянии. Испытания по определению прочности эластомеров при растяжении сопровождаются их предельно возможной деформацией в сотни процентов (большие деформации), при которой происходит сильная молекулярная ориентация фрагментов макромолекул, входящих в пространственную сетку вулканизата. Поэтому, кроме выявления и сопоставления основных закономерностей разрушения эластомеров, для практики существенное значение имеют данные о поведении резины в элементах конструкций, т. е. при соединении ее с неэластичными материалами, такими как металлы, пластики, волокна. В случае подобных взаимодействий важнейшими из определяющих прочностные свойства эластомеров условий будут масштабный фактор, характер напряженного состояния, ограниченность деформации.

5.7.1. Основные методы испытания резины и эластомеров

Резина обладает рядом ценных свойств: высокой упругостью и способностью поглощать вибрации; хорошо сопротивляется истиранию, а также многократному растяжению и изгибу.

В готовом изделии резина находится в термостабильном состоянии. Исходная же (невулканизированная) резиновая смесь обладает хорошей пластичностью, обеспечивающей возможность формообразования различных деталей и изделий.

Вязкость каучука и резиновых смесей определяют в условных единицах Муни на ротационном дисковом вискозиметре. Одновременно в тех же единицах определяют перепад вязкости за время проведения испытания и способность резиновых смесей к преждевременной вулканизации и эластическому восстановлению материала.

Динамический модуль резины – характеристика упругогистерезисных свойств резины, определяемая отношением энергии нагружения к произведению деформируемого объема и функции динамической деформации. Динамический модуль определяют с учетом вида нагружения: при ударном растяжении, знакопеременном изгибе, качении.

Жесткость и релаксация напряжений каучука и резиновых смесей. Метод испытания заключается в сжатии образца диаметром 16 мм и высотой 10 мм со скоростью 250 мм/мин до высоты 2 мм при температуре 80 °С, измерении усилия сжатия за время выдержки (80 с). Определяются: жесткость испытываемого материала P_{\max} в момент достижения заданной величины сжатия; усилие в релаксирующем образце по истечении времени t испытания P_t ; коэффициент относительной релаксации P_t / P_{\max} .

Кольцевой модуль резиновых смесей служит критерием оценки степени их вулканизации. Метод заключается в растяжении кольцевого образца, вулканизированного по режиму, установленному для контролируемой резиновой смеси, под действием заданной нагрузки, и измерении его деформации после заданного промежутка времени.

Многократное сжатие. Образцы подвергают сжатию с определенной частотой и амплитудой деформации, при этом производят замеры температуры и остаточной деформации и ведут счет количеству циклов. Испытание проводят либо до разрушения образцов, либо до заданных пределов.

Многократный изгиб. Испытание заключается в многократном изгибе образца до появления на его поверхности трещин или расслоений.

Модуль внутреннего трения резины – характеристика, определяющая гистерезисные свойства резины при многократных и знакопеременных динамических нагружениях изделий (шин, ремней, рукавов, амортизаторов, других изделий), приводящих к их нагреву.

Испытания проводят с учетом характера нагружения: при ударном растяжении или знакопеременном изгибе с вращением, качении.

Модуль эластичности при растяжении. Определение модуля эластичности заключается в растяжении образцов сечением b_0h_0 с заданной силой P и измерении их удлинения l по сравнению с первоначальной длиной l_0 . Модуль эластичности E_σ определяется из соотношения $E_\sigma = Pl_0 / b_0h_0 (l - l_0)$, где индекс σ указывает, при каком начальном напряжении проведены испытания.

Морозостойкость резины – способность резины сохранять эластичность и другие свойства при низких температурах. Морозостойкость определяют:

а) при статическом и динамическом сжатии путем измерения деформаций образца при нормальной (комнатной) и минусовой температуре при одних и тех же величинах и условиях нагружения и вычисления коэффициента морозостойкости как величины отношения деформации при отрицательных температурах к деформации образца при нормальной (комнатной) температуре. Принято различать два коэффициента морозостойкости – при статическом и при динамическом способах нагружения испытываемого образца;

б) по эластическому восстановлению образца, сжатого при комнатной температуре и выдержанного при пониженной температуре после снятия нагрузки. Коэффициент морозостойкости вычисляют по формуле $K_b = (h_2 - h_1) / (h_0 - h_1)$, где h_0 – высота образца до сжатия, мм; h_1 – высота сжатого образца, мм, h_2 – высота восстановленного образца, мм;

в) путем растяжения образца до заданного удлинения l при 23 °С и определения величины удлинения l_0 того же «отдохнувшего» образца при низкой температуре под действием того же груза. Коэффициент морозостойкости при растяжении K определяется отношением E_c/E_1 , где E_c – модуль упругости образца при 23 °С; E_1 – модуль упругости образца при низкой температуре.

Остаточное удлинение резины определяют путем растяжения испытываемых образцов, выдержки их в растянутом состоянии в течение определенного времени и измерении остающегося удлинения после освобождения от нагрузки и «отдыха».

Относительный гистерезис при растяжении характеризуется отношением рассеянной энергии к энергии деформации образ-

ца при растяжении до заданного удлинения или же до заданного напряжения.

Плотность кажущаяся губчатых резин, т. е. плотность с учетом пор, определяется гидростатическим, пикнометрическим и экспрессным методами с точностью до $0,01 \text{ г/см}^3$.

Полезная упругость при растяжении (в процентах) характеризуется отношением возвращенной энергии к энергии деформации образца растяжением до заданного удлинения или до заданного напряжения.

Прочность связи при расслоении. Прочность связи между слоями резины, резины с резиной, прорезиненных тканей между собой и резины с другими материалами характеризуется силой расслоения в мегапаскалях на 1 м ширины испытываемого образца.

Прочность связи резины с металлом определяют:

1) методом отрыва круглых металлических образцов от резины; образцы склеены при посредстве: а) двух клеев; б) одного клея; в) бесклеевое соединение;

2) методом отслаивания резиновой полоски от металлической поверхности;

3) методом деформации при сдвиге.

Прочность связи резины с кордом определяется числом циклов многократных деформаций растяжение–сжатие до выдергивания нити корда из образца и усилием выдергивания в мегапаскалях, отнесенным к диаметру нити в метрах. Выдергивание нити корда из образца производится без предварительного его деформирования. Показателями прочности связи служат усилие выдергивания и сдвиговое напряжение, т. е. усилие выдергивания, отнесенное к площади контакта нити корда с образцом.

Прочность связи эластичного герметика с металлом определяют на специальных образцах, состоящих из металлической полосы и нанесенного на нее герметика, армированного металлической сеткой и подвергнутого в сборе вулканизации. Измеряют силу отслаивания (приложенную к свободному концу сетки), отнесенную к единице ширины образца.

Предел прочности эбонита при статическом изгибе (временное сопротивление при изгибе в ньютонах на квадратный метр) определяют на образцах $120 \times 15 \times 10$ мм по формуле $\sigma_{\text{и}} = 3/2 (PL/ba^2)$,

где P – максимальная сила, вызывающая разрушение образца; L – расстояние между опорами; b – ширина и a – толщина образца.

Раздир резины – одна из характеристик прочности резины, измеряемая разрывной нагрузкой, отнесенной к единице действительной толщины надрезанного образца, раздираемого с постоянной скоростью и удельной энергией раздира.

Размягчение эбонита. Температуру размягчения эбонита при изгибе определяют в соответствии с заранее задаваемым уровнем напряжений при испытании на образцах $110 \times 10 \times 4$ мм.

Сдвиг губчатой резины – сопротивление сдвигу слоя губчатой резины при заданной деформации или деформации под воздействием заданного усилия.

Сжатие губчатой резины. Метод испытания заключается в определении усилия, требуемого для сжатия образца на заданную величину деформации. Определяется соотношением силы, приложенной к образцу, к единице первоначальной площади основания образца.

Сжатие резины. Испытание заключается в кратковременном статическом сжатии образца (диаметром 38 мм и высотой 38 мм) между параллельными плоскостями и измерении величин относительной и остаточной деформации (в процентах) при определенной удельной нагрузке.

Старение резины – снижение ее свойств (прочности, пластичности, электрического сопротивления и др.) под воздействием эксплуатационных факторов (тепла, холода, света, воздуха, кислорода, механического нагружения и др.). Испытание на старение обычно сводится к определению соответствующих свойств испытываемой резины A_1 до воздействия каким-либо фактором (факторами) и после испытания A_2 и установлению коэффициента старения: $K = A_2/A_1$. Определяются такие виды старения, как климатическое старение, озонное старение, светостойкость, старение по ползучести, старение при сжатии, старение термическое и т. п. Например, климатическое (атмосферное) старение резины определяют следующим образом. Образцы резины подвергают старению на климатических станциях в режимах, близких к эксплуатационным, и определяют их способность сопротивляться воздействию солнечной радиации, температуры, влажности, воздуха и других факторов по изменению предела прочности, удлинению, сопротивлению раздиру; время до появления

первых трещин; степень разрастания трещин и другие характерные показатели старения.

Температуру стеклования каучука при статической нагрузке определяют путем нахождения температуры стеклования каучука, выше которой застеклованный образец, находящийся под действием статической нагрузки, при нагревании приобретает способность к эластической деформации.

Твердость резины:

а) твердость резины определяют в международных единицах твердости IRHD путем измерения разности между глубиной погружения в испытываемый образец резины (толщина образца должна быть не менее 4 мм) шарика диаметром 2,5 мм под действием контактной силы 30 гс и глубиной погружения под действием общей силы 580 гс на специальном твердомере. Разность погружения, равная 0,01 мм, соответствует твердости в 100 единиц IRHD; 1,8 мм – 30 IRHD. Образцы толщиной не менее 2,0 мм испытывают на микротвердомере шариком диаметром 0,395 мм с контактной силой 0,85 гс и общей силой 15,7 гс;

б) твердость резины определяют в условных единицах ТИР (ТМ-2) или по Шору путем измерения сопротивления резины погружению индентора на специальном приборе со шкалой от 0 до 100 единиц, где 100 единиц соответствуют нулевому проникновению индентора. Рабочей частью шкалы считается диапазон от 20 до 90 единиц;

в) твердость губчатой резины определяют сжатием стандартного образца на 60 % от первоначальной высоты с фиксированием потребной для этого нагрузки;

г) твердость эбонита H_{50m5} определяют вдавливанием стального шарика диаметром 0,5 см с силой 50 кгс по формуле

$$H_{50m5} = 50/\pi \cdot 0,5h,$$

где h – глубина погружения шарика.

Теплостойкость резины определяют по снижению предела прочности (временное сопротивление) и относительному удлинению после действия на образец насыщенного пара и не менее чем двухчасового отдыха. Коэффициент теплостойкости – отношение произведений этих двух показателей до и после испытания.

Упругопрочностные свойства резины при растяжении характеризуются:

а) условным пределом прочности (временным сопротивлением) – отношением силы, вызывающей разрыв образца, к его первоначальному сечению;

б) относительным удлинением – отношением длины образца в момент разрыва к его первоначальной длине;

в) условным напряжением при заданном удлинении образца, а также величиной истинного напряжения при заданном удлинении и истинной прочностью.

Условно-равновесный модуль резины характеризует деформацию, установившуюся после выдержки растянутых образцов при + 70 °С в течение 1 ч.

Усталостная выносливость резины при знакопеременном изгибе с вращением определяется числом циклов до разрушения образца с учетом амплитуды деформации и температуры в испытательной камере. Усталостная выносливость резины при многократном растяжении определяется числом циклов до разрушения образца.

Температура хрупкости резины $T_{хр}$ определяется на консолидно закрепленном образце толщиной 2 мм посредством изгиба ударом в газовой или жидкой среде с пониженной температурой. Температуру $T_{хр}$ вычисляют как среднее арифметическое трех наивысших значений температуры, при которых образец разрушается, т. е. образуются видимые трещины.

Хрупкость эбонита (σ_z , Дж/м³) определяют по разрушению образца 100×15×10 или 120×15×10 мм на маятниковом копре: $\sigma_z = A / bsl$, где A – работа разрушения образца, Дж; B и s – ширина и толщина образца; l – расстояние между опорами, м.

Остаточное сжатие губчатой резины σ (в процентах) определяют отношением $\sigma = [(h_2 - h_1) / h_0] 100 \%$, где h_0 – первоначальная высота образца; h_1 – высота того же образца, сжатого до указанной в нормативной документации величины и выдержанного 22 ч при 70 °С в этом состоянии; h_2 – высота образца после снятия нагрузки и отдыха в течение 30 мин.

Эластичность – свойство резины упруго деформироваться без разрушения под действием силы и восстанавливаться после прекращения действия силы. Определяют на специальном (типа Шора) приборе посредством удара бойком маятника, падающего (качающегося)

с установленной высоты по испытываемому образцу. Эластичность – отношение возвращенной энергии к энергии, затраченной на деформацию образца при ударе, измеряется в процентах.

5.7.2. Основные свойства резины и эластомеров

Резина как конструкционный материал отличается высокими эластическими свойствами. Она способна к большим, практически почти полностью обратимым деформациям в широком диапазоне температур под действием относительно небольших напряжений. Модуль упругости резины составляет 1–10 МПа, коэффициент Пуассона 0,4–0,5. К особым свойствам резины относится ее способность к поглощению энергии при деформации, т. е. амортизационная способность.

На рис. 5.25 показана степень деформации резины при растяжении под нагрузкой и обратном сокращении после разгрузки. Площадь, заключенная между кривыми растяжения и сокращения, характеризует способность резины поглощать работу (амортизирующие свойства) и называется гистерезисом. Поглощенная при амортизации энергия расходуется на внутримолекулярное и межмолекулярное трение в самом каучуке и на трение между молекулами каучука и частицами примесей (ингредиентов). Эта энергия превращается в тепло, резина нагревается, что отрицательно сказывается на ее работоспособности.

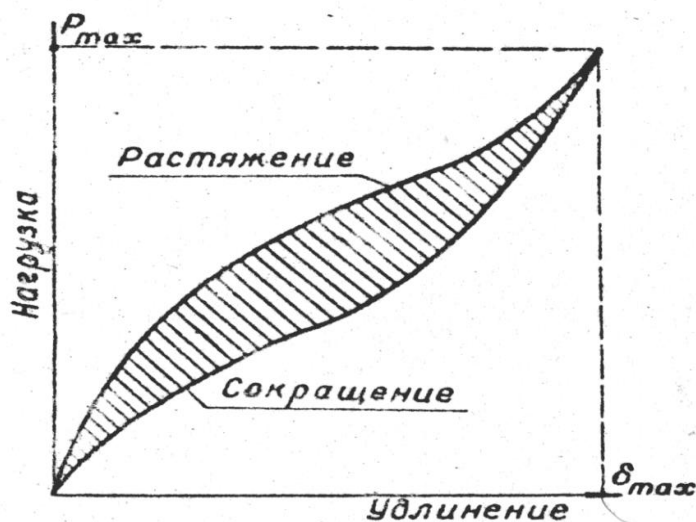


Рис. 5.25. Гистерезис резины

Ассортимент резины, используемой только в промышленности России, составляет десятки тысяч наименований, что обусловлено разнообразием технологических и технических требований к резиновым материалам и изделиям, работающим в различных условиях эксплуатации. В целях упорядочения их применения был разработан ряд способов их классификации. В зависимости от эксплуатационных свойств и назначения обычно выделяют резину общего назначения, масло- и бензостойкую, тепло- и морозостойкую, стойкую к действию агрессивных сред, электроизоляционную, электропроводную, теплопроводную, огнестойкую, антифрикционную, вакуумстойкую, магнитную, пищевую, медицинскую и др. Некоторые области применения резины приведены в табл. 5.77, а основные характеристики представлены в табл. 5.78.

Таблица 5.77

Некоторые области применения резины

Резина (группа)	Состав каучука и специальные ингредиенты	Назначение и характеристика	Область применения
Общего назначения	СКИ, СКД, СКС, НК и др.	Для эксплуатации при температуре от -50 до 100 °С	Шины, конвейерные ленты, амортизаторы и др., резиновая обувь и др.
Морозостойкая	СКС, НК, СКИ, СКС в комбинации с СКД, СКТ, СКПО	Для эксплуатации при температуре -60 °С и ниже	Изделия и детали, эксплуатируемые в условиях климатического холода и системах криогенного назначения
Стойкая к агрессивной среде	СКФ, СКЭПТ, СКЭХГ, ХСПЭ, БК, ХК, СКС	Для длительной эксплуатации в контакте с кислотами, щелочами, окислителями, паром и т. п.	Гуммирование химической аппаратуры, уплотнители, шланги и др.

Резина (группа)	Состав каучука и специальные ингредиенты	Назначение и характеристика	Область применения
Атмосферостойкая	СКЭПТ, БК, ХК СКЭХГ, ХСПЭ,	Для кровельных и гидроизоляционных работ, строительства	Строительные профили, гидроизоляция трубопроводов, подвалов и др.
Диэлектрическая	Диэлектрическая марок СКИ, СКД, СКС, СКЭП(Т), БК, СКТ с использованием минеральных наполнителей и неполярных пластификаторов	Для работы в условиях высоких напряжений	Изоляция проводов и изделий; перчатки, обувь, ковры и др.
Электропроводящая	НК, СКС, СКН, ХК и другие марки с использованием электропроводящего технического углерода	Для токопроводящих покрытий, нагревательных элементов, печатных схем	Антистатические РТИ; обувь, покрытия, защитная одежда, медицинские изделия; высоковольтные кабели, кабели дальней связи и др.
Радиационно-стойкая	СКУ, СКС, СКИ, СКН, ХК и другие марки с использованием антирадов	Для работы под действием рентгеновских лучей и ионизирующего излучения	Детали рентгеновской аппаратуры; защитная одежда и др.

Таблица 5.78

Свойства резины на основе различных типов каучука

Показатели	Тип каучука*					
	1	2	3	4	5	6
Температура эксплуатации, °С:						
минимальная	-60	-60	-50	-45	-40	-45
максимальная:						
длительная**	50-100	110	80-120	80-150	100-150	90-130
кратковременная**	80-140	150	90-160	130-180	130-180	110-160

Показатели	Тип каучука*					
	1	2	3	4	5	6
Твердость по Шору <i>A</i>	30–95	40–90	40–95	35–90	30–95	35–95
Предел прочности при растяжении, МПа:						
незаполненная резина	18–36	1–15	2–6	3–20	2–7	3–7
наполненная резина	15–39	10–25	10–30	8–23	10–25	10–30
Сопротивление раздиру, кН/м	20–170	15–70	15–70	20–80	20–60	25–85
Эластичность по отскоку при 20 °С, %	35–75	44–58	28–38	8–11	36–52	14–44
Износостойкость***	X	0	X	У	X	X
Температура эксплуатации, °С:						
минимальная	–40	–40	–35	–40	–20	–120
максимальная:						
длительная**	90–110	150	100	120–130	175–250	150–350
кратковременная**	110–140	180	130	150–175	200–350	400
Твердость по Шору <i>A</i>	30–95	40–95	35–95	25–80	50–90	30–90
Предел прочности при растяжении, МПа:						
незаполненная резина	10–30	4–10	20–50	1–2	3–7	0,2–1
наполненная резина	10–30	10–24	20–60	1–9	10–25	4–12
Сопротивление раздиру, кН/м	20–80	30–75	30–130	10–15	15–60	10–45
Эластичность по отскоку при 20 °С, %	32–40	20–30	20–55	44–56	5–10	20–50
Износостойкость***	X	О	П	У	У	О

* 1 – натуральный НК и синтетический изопреновый СКИ; 2 – бутадиеновый – СКД; 3 – бутадиен-стирольный – СКД; 4 – бутилкаучук – БК; 5 – этиленпропиленовые – СКЭП и СКЭПТ; 6 – бутадиен-нитрильный; 7 – хлоропреновый ХП; 8 – хлорсульфированный полиэтиленовый ХСПЭ; 9 – уретановый – СКУ; 10 – полисульфидный – ПСК; фторкаучуковый – СКФ; силиксановый – СКТ.

** Длительная – более 1000 ч; кратковременная – до 100 ч.

*** О – отличная; X – хорошая; У – удовлетворительная; П – плохая.

Еще один способ классификации резины – по твердости. По этому способу классификации резина подразделяется:

- на мягкую – для пневматических шин, резиновых изделий и промышленных деталей, изделий широкого потребления и др., твердость по Шору – 35–90;

- жесткую, или эбонитовую, – для некоторых специальных электротехнических деталей, химически стойких обкладок и других целей; модуль упругости эбонита в 1000 раз больше модуля упругости мягкой резины;

- пористую, или губчатую, применяемую в производстве амортизаторов различных типов, сидений, матрацев и изделий ширпотреба;

- пастообразную для герметизации и уплотнения.

Существуют и другие классификации резины в зависимости от видов сырья (резина из каучука разных типов, саженаполненная и ненаполненная и т. п.); применяемого технологического процесса (клееная, формовая, штампованная и т.п.); от типа и конструкции изделий (шинная, камерная, рукавная, галошная и др.). Одной из особенностей резины является ее старение. Старение резины вызывается окислением каучука под действием кислорода воздуха, разрушающим влиянием тепла, света, озона и механического утомления.

Изменение свойств резины в естественных условиях хранения обычно называют естественным старением, в отличие от искусственного или ускоренного старения под действием тепла, кислорода, озона, облучения и т. д. Показатели механических свойств резины после теплового или окислительного старения обычно определяют при комнатной температуре.

5.7.3. Резина общего назначения

К этой группе обычно относится резина, предназначенная для производства шин, ряда резинотехнических изделий (РТИ), работающих в обычных условиях окружающей среды (транспортные ленты, амортизаторы, обувь и др.). Как правило, это резина на основе натурального и синтетического каучука НК, СКИ, БСК и их комбинаций. Основными характеристиками резины данной группы, определяющими работоспособность изготовленных из них изделий, являются прочностные, вязкоупругие и адгезионные свойства вулканизатов и их изменение в процессе эксплуатации. Эти данные следует

рассматривать как усредненные, так как свойства резины в большой степени определяются ее рецептурой и могут варьироваться в широких пределах в зависимости от назначения изделий, в которых она применяется. Общераспространенный термин «резины общего назначения» не вполне удачен, так как ее назначение весьма различно. Резина этой группы, как правило, имеет удовлетворительные адгезионные свойства, а для ее надежного соединения с конструкционными материалами (металлами, волокнами, пластиками) могут с успехом применяться специальные модификаторы, вводимые в рецептуру резины, клеи и адгезивы, позволяющие расширить область ее применение в зоне низких температур.

Наряду с этой группой, в области низких температур применяется специализированный тип резины, который получил название «морозостойкая резина». Морозостойкость эластомерных материалов определяют два физических процесса – стеклование и кристаллизация. С понижением температуры эти материалы переходят в твердое (некристаллическое) стеклообразное состояние, которое характерно и для многих низкомолекулярных веществ. Скорость развития высокоэластической составляющей деформации материала в сотни раз меньше, чем упругой деформации, даже при повышенной температуре. При низких значениях температуры она уменьшается еще значительно. Таким образом, изменяя температуру, можно реализовать преимущественное развитие каждого из этих видов деформации. Переход резины из высокоэластического состояния в твердое при понижении температуры сопровождается повышением предела прочности модуля упругости и уменьшением относительного удлинения при растяжении.

Изменение свойств эластомерных материалов на основе каучука с регулярной химической структурой при низкой температуре может быть следствием не только стеклования, но и кристаллизации. В зависимости от температурных областей проявления процессов стеклования и кристаллизации доминирующим оказывается тот или иной процесс. При этом возможно и их непосредственное влияние друг на друга.

К морозостойкой резине относят эластомеры, сохраняющие способность к реализации высокоэластических деформаций при температуре ниже $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Морозостойкость резины определяют по тем-

пературе хрупкости, жесткости при различных видах деформации, восстанавливаемости после деформации и кристаллизуемости.

Основную роль в морозостойкости резины играют химическая природа и структура каучука. Данные по температуре стеклования каучука основных отечественных марок приведены в табл. 5.79.

Таблица 5.79

Температура стеклования каучука основных марок

Каучук	СКИ		СКД				
Марка	НК	СКИ-3	СКД*	СКБ	СКМС-10	СКС-30	СКС-50
Температура стеклования	-68...-73	-68...-71	-102...-112	-48...-52	-78	-52...-54	-30
Каучук	ХК	СКЭП и СКЭПТ		БК	СКФ		
Марка	Наирит-КР	СКЭП*	СКЭПТ*	БК	СКФ-26	СКФ-32	СКФ260*
Температура стеклования	-40...-42	-55...-60	-55...-65	-69	-20	-18	-40...-42
Каучук	СКТ						
Марка	СКТВ-1*	СКТФВ803**		СКТФТ100**		СКТЭМ	
Температура стеклования	-125...-130	-110...-115		-78		-130	
Каучук	СКУ			Пропиленоксидный		ПСК	
Марка	СКУ-8А	СКУ		СКПО		Тиоксол	
Температура стеклования	-30...-35	-35...-40		-75		-50...-55	

На морозостойкость влияют: * кристаллизация; ** микрокристаллизация.

Некоторого повышения морозостойкости резины можно достичь подбором вулканизации системы. Однако наибольшее влияние на морозостойкость резины оказывают содержание и тип пластифи-

каторов. В табл. 5.80 и табл. 5.81 приведены некоторые физические свойства каучука и резины на их основе в зависимости от их состава.

Таблица 5.80

Молярная теплоемкость каучука C_p при низких значениях температуры, Дж/(моль · К)

Температура T, K	Каучук			Температура T, K	Каучук		
	1	2	3		1	2	3
10	2,720	2,510	1,046	120	41,84	41,84	50,96
15	6,694	5,860	4,979	140	46,02	46,02	57,49
20	8,545	7,630	7,991	160	58,58	54,39	63,97
30	12,97	11,72	13,89	180	75,31	58,58	70,33
40	18,83	18,00	19,20	200	79,50	71,13	Стеклование
50	23,22	22,18	23,97	220	92,05	79,50	112,3
60	27,20	26,36	28,49	240	113,0	87,86	116,9
70	29,29	28,87	32,43	260	96,23	100,4	121,6
80	31,38	31,38	36,57	273	98,74	111,9	124,7
90	33,26	33,68	40,17	280	100,4	113,0	126,3
100	35,56	35,56	44,02	300	104,6	138,1	131,6

Примечание: 1 – цис-1,4-полибутадиен; 2 – транс-1,4-полибутадиен; 3 – полиизопрен.

Таблица 5.81

Теплопроводность λ и удельная теплоемкость c_p резины при низких значениях температуры

Температура T, K	c_p	λ	c_p	λ	c_p	Температура T, K	c_p	λ	c_p	λ	c_p
	$\frac{Дж}{кг \cdot K}$	$\frac{Вт}{м \cdot K}$	$\frac{Дж}{кг \cdot K}$	$\frac{Вт}{м \cdot K}$	$\frac{Дж}{кг \cdot K}$		$\frac{Дж}{кг \cdot K}$	$\frac{Вт}{м \cdot K}$	$\frac{Дж}{кг \cdot K}$	$\frac{Вт}{м \cdot K}$	$\frac{Дж}{кг \cdot K}$
5	–	–	–	–	4,0	180	1031	0,131	1030	0,054	1013
10	–	–	–	–	28	190	1081	0,134	1128	0,061	1060
15	7,3	–	73	–	70	195	1102	0,135	1226	0,064	1084
20	117	–	117	–	113	200	1441	0,136	1332	0,068	1122
30	205	–	204	–	196	205	1600	0,137	1436	0,072	1160
40	283	–	282	–	272	210	1613	0,138	1536	0,076	1340
50	352	0,118	352	–	339	212	1616	0,139	1580	0,078	1659
60	419	0,118	418	–	398	220	1642	0,142	1650	0,084	1684
70	481	0,119	476	–	456	240	1705	0,148	1720	0,100	1730
80	537	0,119	536	–	511	260	1751	0,154	1780	0,117	1780
90	599	0,120	588	0,010	561	270	1792	0,160	1825	0,130	1820
120	754	0,122	750	0,022	712	280	1814	0,162	1850	0,136	1843
140	842	0,124	845	0,032	812	290	1844	0,166	1886	0,145	1870
160	943	0,128	940	0,042	913	300	1880	0,171	1920	0,155	1900

Считают, что нижняя температура работоспособности уплотнительной резины на основе различных марок каучука составляет: $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ – НК; $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ – СКС; $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ – БК; $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ – СКЭПТ; $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ – ХК; $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ – СКН-18; $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ – СКН-40; $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ – СКФ; $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ – СКТФТ; $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ – СКТ. Однако эти цифры следует рассматривать как очень приблизительные, так как реальная работоспособность эластомерного материала зависит от рецептуры, типа и конструкции изделия, где он применяется, а также от условий его применения.

5.7.4. Изготовление и применение изделий из эластомеров

Основным материалом из группы эластомеров, нашедших широкое применение в промышленности, является резина. Изделия, получаемые из резины – резинотехнические изделия, – обширная группа резиновых, резинометаллических и резинотканевых изделий. Их ассортимент насчитывает несколько десятков тысяч наименований и типоразмеров.

По назначению резинотехнические изделия, применяемые в области низких температур, могут быть разделены на следующие группы:

- 1) передаточные элементы устройств для перемещения различных материалов – конвейерные ленты, рукава, трубки;
- 2) гибкие тяговые связи передач – приводные ремни, гусеничные ленты и др.;
- 3) эластичные соединения узлов машин и аппаратов – муфты и др.;
- 4) уплотнители подвижных и неподвижных соединений – сальники, манжеты, кольца, мембраны, прокладки, шнуры и др.;
- 5) амортизирующие детали – амортизаторы, буфера, подвески, упоры, втулки, шарниры;
- 6) пыле- и грязезащитные детали – чехлы, колпачки, ковры и др.;
- 7) электроизоляционные детали и изделия – аккумуляторные баки, полутвердые изоляционные трубки, диэлектрические ковры, пластины и др.;
- 8) пневматические строительные конструкции – сборно-разборные промышленные, сельскохозяйственные, общественные и жилые здания и сооружения и др.;

В производстве резинотехнических изделий применяется практически весь каучук общего и специального назначения, текстильные материалы из химических и натуральных волокон (нити, кордшнуры, ткани), металлическая проволока, корд, тросы, сетки.

Резинотехнические изделия изготавливают по единой технологической схеме, включающей: приготовление резиновой смеси; получение полуфабрикатов – каландрованных листов, экструдированных профилей; изготовление или сборку заготовок; вулканизацию и финишную отделку изделий.

По технологии изготовления РТИ делят на следующие группы: шины, конвейерные ленты и плоские приводные ленты; клиновые ремни; рукава; формовые изделия; неформовые изделия.

Шины выпускаются двух основных типов – пневматические и массивные. Амортизирующую способность пневматической шины создает заключенный в ней сжатый воздух и лишь частично – эластические свойства шинных материалов, а массивной или цельнорезиновой шины – только эластичность самого резинового массива.

Протекторная резина, применяемая в конструкции автомобильных шин, особенно в беговом слое, должна обладать высокими прочностными, эластическими свойствами и максимальной износостойкостью. Для нее наиболее важны максимально высокие эластические свойства и минимальное теплообразование при многократных деформациях. Лучшую резину по этим показателям получают на основе натурального или синтетического каучука – стереорегулярного изопренового или стереорегулярного бутадиенового. Для шин малых и средних размеров с относительно небольшой толщиной каркаса опасность перегрева в нормальных условиях эксплуатации невелика, для изготовления таких шин успешно применяют бутадиен-стирольный каучук.

Резина, предназначенная для изготовления шин, должна сохранять свои механические свойства в широком интервале температур. Нижний предел обычно составляет $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$; для эксплуатации в районах Крайнего Севера изготавливают специальные морозостойкие шины (до $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$). Верхний предел температуростойкости шин зависит, главным образом, от скорости езды и механической нагрузки на них, повышающих внутреннее теплообразование.

Тяжелые грузовые и автобусные шины, особенно при длительной безостановочной езде и под большой нагрузкой, нагреваются во внутренних зонах покрышки до 120–150 °С; для их изготовления требуется теплостойкая резина. Легковые шины, эксплуатируемые до скоростей порядка 200 км/ч, и специальные гоночные шины (для скорости 300–500 км/ч) также изготавливают из самой теплостойкой резины. Резина для шин должна быть стойкой к различным видам старения, включая старение под действием озона и солнечного света. Амортизационные свойства пневматической шины значительно выше, чем массивной.

Пневматические шины по назначению подразделяются на шины для легковых и грузовых автомобилей, автобусов, троллейбусов, тракторов и сельскохозяйственных машин; для дорожно-строительных и других специальных машин. Радиальная и боковая жесткость покрышки определяется в основном величиной давления воздуха в шине и ее конструкцией. По принципу герметизации шины подразделяются на камерные и бескамерные. Бескамерная автомобильная шина отличается от камерной наличием внутреннего герметизирующего воздухонепроницаемого резинового слоя и герметичной посадкой шины на обод.

По сравнению с камерными шинами бескамерные имеют следующие важнейшие преимущества: повышается безопасность езды, особенно на высоких скоростях; точечный прокол не влечет за собой резкого спада внутреннего давления и остановки движения; участок такого прокола можно отремонтировать без демонтажа шины.

По важнейшему конструктивному принципу построения современные пневматические шины (рис. 5.26) делятся на следующие основные группы: диагональные (обычные), с диагональным расположением нитей корда в каркасе, причем нити одних слоев перекрещиваются с нитями других слоев каркаса; радиальные типа Р, с радиальным или меридиональным расположением нитей корда в каркасе.

Еще одними распространенными изделиями из резины являются резинотканевые ремни и ленты. Ремни по форме сечения делят на плоские, плоскозубчатые и клиновые. На рис. 5.27 в качестве примера показан разрез клинового приводного ремня для промышленных установок. Такие ремни изготавливают с кордшнуром или кордотканью в тяговом (несущем) слое ремня.

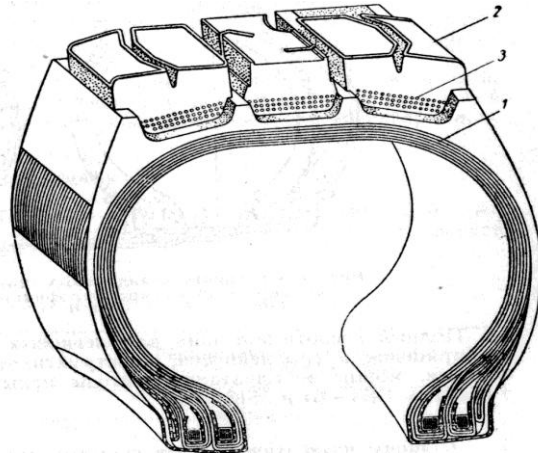


Рис. 5.26. Схема конструкции шины типа РС:
 1 – каркас с меридионально направленными нитями;
 2 – съемные протекторные кольца; 3 – металлокордное основание

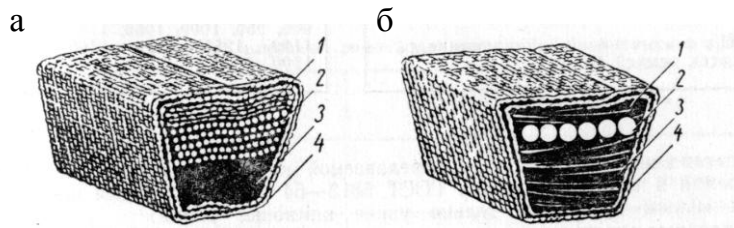


Рис. 5.27. Клиновые ремни:
 а – кордотканевый; б – кордошнуровый;
 1 – слой растяжения; 2 – несущий слой; 3 – слой сжатия; 4 – обертки

Основные элементы конструкции ремня: слой растяжения, состоящий из рядов прорезиненной ткани или резины; тяговый – несущий слой, образованный из навитого спиралью кордошнура (кордошнуровые ремни) или рядов кордоткани (кордотканевые ремни); слой сжатия, изготовленный из резины, и обертка ремня, изготовленная из прорезиненной ткани.

Конвейерные ленты применяют для перемещения грузов по горизонтали или при небольшом уклоне. Такие ленты выпускают общего и специального (теплостойкие, морозостойкие, маслостойкие и «пищевые») назначения. Ленты изготавливают нескольких типов, различающихся конструктивными особенностями (табл. 5.82).

Типы транспортных лент

№	Тип	Наименование и характеристика	Область применения
1		Ленты послойные с усиленным бортом и двухсторонней резиновой обкладкой	Транспортирование сильноистирающих крупнокусовых материалов
2		Ленты послойные с двухсторонней резиновой обкладкой (в отдельных случаях борта усиливают тканевой прокладкой)	Транспортирование средне- и мелкокусовых сыпучих материалов
3		Ленты послойные с двухсторонней резиновой обкладкой и брекером	Транспортирование сильноистирающих и среднекусовых материалов в горнорудной промышленности
4		Ленты послойные с двухсторонней резиновой обкладкой и тканевой оберткой бортов	Транспортирование угля
5		Ленты послойные с односторонней резиновой обкладкой	Транспортирование мелкокусовых сыпучих и штучных материалов при отсутствии влаги и атмосферных воздействий

Примечание: 1 – прорезиненная тканевая прокладка; 2 – резиновая прослойка; 3 – резиновая обкладка; 4 – ткань брекер; 5 – тканевая прокладка.

Ленты специального назначения соответствуют по конструкции лентам общего назначения следующих типов: теплостойкие – типу 2, дополнительно содержат под резиновой обкладкой рабочей стороны тканевый теплоизолирующий слой (резиновая прокладка теплостойкая); морозостойкие – типам 1, 2, 3 и 4 (резина морозостойкая, обеспечивающая работу ленты при температуре -45°C); маслостойкие – типу 2 (резиновая обкладка маслостойкая); «пищевые» – типу 2, при этом резина для обкладки не должна содержать вредных примесей (свинец, барий, ртуть, мышьяк) и не должна пачкать транспортируемые изделия.

Еще одной из важнейших групп изделий из резины являются рукава (рис. 5.28). По своему назначению рукава делятся на напорные и всасывающие.

Рукава резинотканевые напорные состоят из внутреннего резинового слоя (камеры), прорезиненных тканевых прокладок, составляющих каркас рукава, образуемых накаткой прорезиненной и закроченной под углом 45° ткани, и наружного резинового слоя.

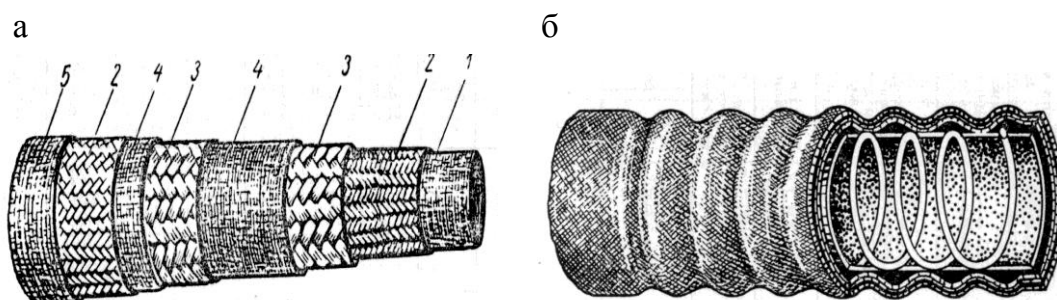


Рис. 5.28. Рукава:

а – напорный рукав высокого давления с металлическими оплетками;

б – всасывающий рукав для воды;

1 – внутренний резиновый слой; 2 – тканевая оплетка; 3 – металлическая оплетка; 4 – промежуточный резиновый слой; 5 – наружный резиновый слой

Увеличение сопротивления гидростатической нагрузке напорных рукавов, применяемых для средних и высоких значений давления рабочей среды, достигается введением армирующих металлических элементов: проволочных спиралей, проволочной плетенки, стальных тросов, стальных гибких металлорукавов и оплеток или навивок из стальной проволоки (см. рис. 5.28, а). Иногда напорный ру-

кав усиливают спиралью для обеспечения его устойчивости к равномерно распределенному внешнему гидростатическому давлению.

Характерной особенностью всасывающих рукавов является (см. рис. 5.28, б) наличие проволочной спирали, обеспечивающей устойчивость рукава к смятию местной внешней нагрузкой. На концах рукавов имеются мягкие манжеты без спирали для присоединения их к металлической арматуре.

В зависимости от назначений и условий работы изготавливают рукава следующих шести типов: Б – для бензина, керосина, нефти и минеральных масел; В – для воды и слабых растворов неорганических кислот и щелочей концентрацией до 20 %; ВГ – для горячей воды с температурой до 100 °С; Г – для газов (воздуха, кислорода, ацетилена, углекислоты, азота и других инертных газов); П – для пищевых веществ (спирта, вина, пива, молока, слабокислых органических и других веществ); Ш – для подачи слабощелочных и слабокислых водных растворов при штукатурных работах и песка от пескоструйных аппаратов.

Рукава всех типов выдерживают испытательное гидравлическое давление, равное удвоенному рабочему, что одновременно является проверкой их герметичности. Рукава типа Г выдерживают также испытание на воздушное давление, равное их рабочему давлению. Конструкции рукавов типов Б, В и Ш обеспечивают не менее чем трехкратный запас прочности, а рукавов типов ВГ и Г – не менее чем пятикратный. Концы рукавов должны выдерживать без разрывов растяжение в радиальном направлении до 105 % действительного размера внутреннего диаметра; рукава должны быть гибкими и эластичными и сохранять работоспособность в интервале температур от –35 до + 50 °С.

В соответствии с назначением рукава должны быть: типа Б – бензостойкими, набухание внутреннего резинового слоя в бензине по весу не более 20 %; типов В и Ш – кислотощелочестойкими, набухание внутреннего слоя в 20 %-м растворе серной кислоты по весу не более 6 %; типа ВГ – стойкими к горячей воде, коэффициент стойкости внутреннего резинового слоя не менее 0,9; типа Ш – стойкими к истиранию.

Резина внутреннего слоя рукавов типа П не должна содержать вредных для организма человека веществ (солей мышьяка, свинца, ртути и других тяжелых металлов) и не должна придавать посто-

ронные запах и привкус пищевым веществам после 1 ч пребывания их в рукаве при температуре 25 °С.

Также широкое распространение получили монтажные резиновые материалы и резиновые детали машин. К монтажным материалам относятся резиновые кольца, амортизационные резиновые шнуры, резина техническая листовая.

Эбонит, твердая резина, – продукт вулканизации натурального или синтетического каучука с большим количеством серы (30–50 % от массы каучука). Содержание связанной серы в эбоните достигает 32 %. В отличие от обычной (мягкой) резины эбонит не обладает высокоэластичными свойствами. Он имеет высокую прочность при растяжении (50–70 МПа); отличается повышенной твердостью и хорошими электроизоляционными свойствами (удельное электрическое сопротивление $3 \cdot 10^{15} \dots 8 \cdot 10^{15}$ Ом · см); обладает стойкостью к действию кислот и щелочей, газо- и влагонепроницаемостью; хорошо обрабатывается резанием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И., Пирайнен В.Ю. Материаловедение специальных отраслей машиностроения. – СПб.: Химиздат, 2014. – 640 с.

Ермаков Б.С. Ресурс и ремонт металлоконструкций низкотемпературного и пищевого оборудования. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2011.

Большаков В.И., Сухомлин Г.Д., Лаухин Д.В. Атлас структур металлов и сплавов. – Днепропетровск: ГВУЗ «ПГАСА», 2010. – 174 с.

Солнцев Ю.П., Ермаков Б.С., Слепцов О.И. Материалы для низких и криогенных температур: Энцикл. справ. – СПб.: Химиздат, 2008. – 768 с.

Дополнительная

Солнцев Ю.П., Титова Т.И. Стали для Севера и Сибири. – СПб.: Химиздат, 2002. – 352 с.

Солнцев Ю.П., Андреев А.К., Сердитов А.Е. Хладостойкие и износостойкие литейные стали. – СПб.: Химиздат, 2007. – 336 с.

ГОСТ Р 27.002–2009. Надежность в технике. Термины и определения.

ГОСТ 27.301–95. Надежность в технике. Расчет надежности. Основные положения.

ГОСТ 21957–76. Техника криогенная. Термины и определения.

ГОСТ 24393–80. Техника холодильная. Термины и определения (с Изменением № 1).

Марочник сталей и сплавов. 3-е изд., стер. / Под общ. ред. А.С. Зубченко. – М.: Машиностроение, 2011. – 784 с.

http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=3325

Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением. ПБ 03-576-03 //

<http://www.docload.ru/Basesdoc/39/39862/index.htm>

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. НАДЕЖНОСТЬ И БЕЗОПАСНАЯ ЭКСПЛУАТАЦИЯ ОБОРУДОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ КЛИМАТИЧЕСКОГО ХОЛОДА И КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР.....	11
1.1. Научные основы, задачи и проблемы техногенной безопасности	11
1.2. Проблемы безопасной эксплуатации сложных технических систем.....	16
1.3. Оценка факторов опасности и риска техногенной угрозы	24
1.4. Прочность, ресурс и безопасность технических систем.....	44
2. ХЛАДНОЛОМКОСТЬ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ	62
2.1. Общая характеристика металлов и сплавов	63
2.1.1. Кристаллическое строение. Дефекты кристаллического строения	64
2.1.2. Кристаллизация металлов и сплавов	71
2.1.3. Исследования макро- и микроструктуры металлов	75
2.2. Механические свойства металлов	84
2.2.1. Статические испытания.....	86
2.2.2. Динамические испытания	89
2.2.3. Оценка конструкционной прочности методами механики разрушения.....	91
2.3. Механизм хрупкого и вязкого разрушения	94
2.4. Влияние низких температур на механические свойства сталей.....	100
2.5. Факторы, определяющие характер разрушения	101
2.6. Трещиностойкость конструкционных сталей	106
2.6.1. Методы оценки хладноломкости и трещиностойкости	107
2.6.2. Влияние конструктивных факторов на сопротивление разрушению сталей.....	112
2.6.3. Циклическая трещиностойкость	114

3. ХЛАДОСТОЙКИЕ СТАЛИ КЛИМАТИЧЕСКОГО ХОЛОДА	116
3.1. Хладостойкость	118
3.2. Механизмы упрочнения ферритно-перлитных сталей.....	131
3.3. Микрولةгирование стали карбонитридообразующими элементами.....	137
4. ХЛАДОСТОЙКИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	145
4.1. Никелевые низкоуглеродистые стали	146
4.2. Аустенитные стали.....	147
4.2.1. Хромоникелевые аустенитные стали.....	148
4.2.2. Хромомарганцевые и хромоникельмарганцевые стали....	152
4.2.3. Аустенитные хромоникельмарганцевые стали с азотом ...	155
4.3. Метастабильные аустенитные стали.....	157
4.4. Литейные стали	158
4.5. Железоникелевые сплавы.....	160
4.6. Сплавы цветных металлов для низкотемпературной техники	162
4.6.1. Алюминий и его сплавы.....	162
4.6.2. Титан и его сплавы	164
4.6.3. Медь и ее сплавы	165
5. ХЛАДОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	168
5.1. Основные сведения о хладостойких полимерных материалах ...	168
5.1.1. Основные ингредиенты, входящие в состав полимеров....	174
5.1.2. Основные свойства полимеров.....	176
5.1.3. Методы испытания полимерных материалов.	180
5.2. Термопластичные полимеры и пластические массы на их основе	185
5.2.1. Полимерные материалы на основе полиолефинов.....	186
5.2.2. Полимерные материалы на основе полистирола.....	199
5.2.3. Полимерные материалы на основе поливинилхлорида.....	207
5.2.4. Материалы на основе фторорганических соединений (фторопласты)	226

5.3. Термореактивные полимеры и пластические массы на их основе	241
5.4. Газонаполненные пластические массы.....	264
5.4.1. Газонаполненные пластмассы на основе реактопластов...	266
5.4.2. Газонаполненные пластмассы на основе термопластичных полимеров	278
5.5. Клеящие материалы	282
5.5.1 Клеевые композиции для низких температур.....	282
5.5.2. Основы технологии склеивания соединений, эксплуатируемых при низких и криогенных температурах	300
5.5.3. Основные области применения клеевых композиций в низкотемпературной и криогенной технике	309
5.6. Лакокрасочные материалы и композиции.....	314
5.6.1. Физико-механические и технологические свойства и методы испытаний лакокрасочных материалов, композиций и покрытий	319
5.6.2. Некоторые типы лакокрасочных покрытий, устойчивых при пониженных температурах	326
5.7. Резина и другие эластомеры	330
5.7.1. Основные методы испытания резины и эластомеров	335
5.7.2. Основные свойства резины и эластомеров.	342
5.7.3. Резина общего назначения.	346
5.7.4. Изготовление и применение изделий из эластомеров	351
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	359

Андреев Андрей Константинович
Ермаков Борис Сергеевич

**МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ТЕХНИКИ**

Учебное пособие

Ответственный редактор
Т.Г. Смирнова

Редактор
Е.О. Трусова

Компьютерная верстка
Н.В. Гуральник

Дизайн обложки
Н.А. Потехина

Подписано в печать 21.12.2016. Формат 60×84 1/16
Усл. печ. л. 20,69. Печ. л. 22,25. Уч.-изд. л. 22,0
Тираж 100 экз. Заказ № С 43

Университет ИТМО. 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

Издательско-информационный комплекс
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9