

Вопрос №1.

Полимерами называют вещества, макромолекулы которых состоят из многочисленных элементарных звеньев (мономеров) одинаковой структуры. Молекулярная масса их составляет от 5000 до 1000000. При таких больших размерах макромолекул свойства веществ определяются не только химическим составом этих молекул, но и их взаимным расположением и строением.

Макромолекулы полимера представляют собой цепочки, состоящие из отдельных звеньев. Поперечное сечение цепи несколько ангстрем, а длина несколько тысяч ангстрем, поэтому макромолекулам полимера свойственна гибкость (которая ограничена размером сегментов — жестких участков, состоящих из нескольких звеньев). Гибкость макромолекул является одной из отличительных особенностей полимеров.

Полимеры встречаются в природе — натуральный каучук, целлюлоза, слюда, асбест, природный графит. Однако ведущей группой являются синтетические полимеры.

Полимеры можно классифицировать по различным признакам (составу, форме макромолекул, фазовому состоянию, полярности, отношению к нагреву). По составу все полимеры подразделяют на органические, элементоорганические, неорганические.

Органические полимеры составляют наиболее обширную группу соединений. Если основная молекулярная цепь таких соединений образована только углеродными атомами, то они называются; карбоцепными полимерами. Органическими полимерами являются смолы и каучуки. В составе основной цепи неорганические атомы (Si, Ti, Al).

К неорганическим полимерам относятся силикатные стекла, керамика, слюда, асбест. В составе этих соединений углеродного скелета нет. Основу неорганических материалов составляют окислы кремния, алюминия, магния, кальция и др.

В силикатах существуют два типа связей: атомы в цепи соединены ковалентными связями ($\text{Si} - \text{O}$), а цепи между собой — ионными связями. Свойства этих веществ можно изменять в широких пределах, получая, например, из минерального стекла волокна и эластичные пленки. Неорганические полимеры отличаются более высокой плотностью, высокой длительной теплостойкостью. Однако стекла и керамика хрупкие, плохо переносят динамические нагрузки. К неорганическим полимерам относится также графит, представляющий собой карбоцепной полимер. Своеобразие свойств полимеров обусловлено структурой их макромолекул. По форме макромолекул полимеры делятся на линейные (цеповидные), разветвленные, плоские, ленточные (лестничные), пространственные или сетчатые. Линейные макромолекулы полимера представляют собой длинные зигзагообразные или закрученные в спираль цепочки (рис. 1).

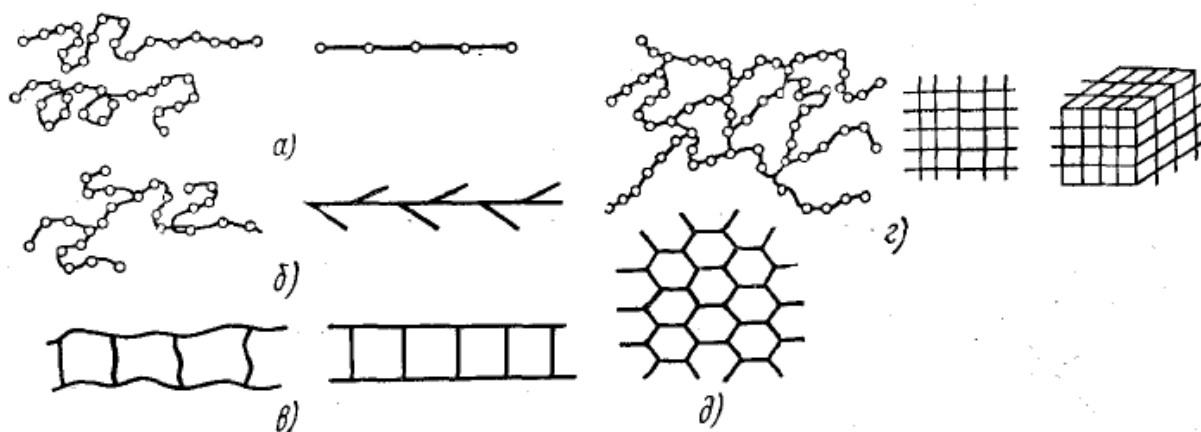


Рис. 1. Формы макромолекул полимеров:

а- линейная; б – разветвленная; в- лестничная; г – пространственная, сетчатая; д- паркетная.

По фазовому состоянию полимеры подразделяют на аморфные и кристаллические.

Аморфные полимеры однофазны и построены из цепных молекул, собранных в пачки. Пачка состоит из многих рядов макромолекул, расположенных последовательно друг за другом. Пачки способны перемещаться

относительно соседних элементов, так как они являются структурными элементами.

Аморфные полимеры могут, быть также построены из свернутых в клубки цепей, так называемых глобул. Глобулярная структура полимеров дает невысокие механические свойства (хрупкое разрушение по границам глобул). При повышенных температурах глобула разворачивается в линейные образования, способствующие повышению механических свойств полимеров.

Кристаллические полимеры образуются в том случае, если их макромолекулы достаточно гибкие и имеют регулярную структуру. Тогда при соответствующих условиях возможны фазовый переход внутри пачки и образование пространственных решеток кристаллов.

По полярности полимеры подразделяют на полярные и неполярные. Все полимеры по отношению к нагреву подразделяют на термопластичные и термореактивные. Термопластичные полимеры при нагревании размягчаются даже плавятся, при охлаждении затвердевают; этот процесс обратим, т. е. никаких дальнейших химических превращений материал не претерпевает. Структура макромолекул таких полимеров линейная или разветвленная. Представителями термопластов являются полиэтилен, полистирол, полиамиды и др. Термореактивные полимеры на первой стадии образования имеют линейную структуру и при нагревании размягчаются, затем вследствие протекания химических реакций затвердевают (образуется пространственная структура) и в дальнейшем остаются твердыми. Отвержденное состояние полимера называется термостабильным. Примером термореактивных смол могут служить фенолоформальдегидная, глифталевая и другие смолы.

Особенности строения полимеров оказывают большое влияние на их физико – механические и химические свойства.

Механические свойства полимеров (упругие, прочностные) зависят от их структуры, физического состояния, температуры и т. д. Полимеры могут

находиться в трех физических состояниях: в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

Стеклообразное состояние — твердое, аморфное (атомы, входящие в состав молекулярной цепи, совершают колебательное движение около положения равновесия; движения звеньев и перемещения макромолекул не происходит).

Высокоэластическое состояние присуще только высокополимерам, характеризуется способностью материала к большим обратимым изменениям формы при небольших нагрузках (колеблются звенья, и макромолекула приобретает способность изгибаться).

Вязкотекучее состояние напоминает жидкое состояние, но отличается от него очень большой вязкостью (подвижна вся макромолекула). С изменением температуры линейный или разветвленный полимер может переходить из одного физического состояния в другое.

Полимеры имеют высокую стойкость в таких средах, как щелочи и концентрированные кислоты. В отличие от металлов они не подвержены электрохимической коррозии. С увеличением молекулярной массы снижается растворимость полимеров в растворителях органического происхождения. Полимеры с пространственной структурой практически не подвержены действию органических растворителей.

Большинство полимеров является диэлектриками. Полимеры в основном относятся к немагнитным веществам. Из всех применяемых конструкционных материалов полимеры имеют наименьшую теплопроводность и наибольшие теплоемкость и тепловую усадку. Тепловая усадка полимеров примерно в 10 – 20 раз больше, чем металлов. Причиной потери герметичности уплотнительными узлами при низких температурах является стеклование резины и резкое различие коэффициентов расширения металла и резины в застеклованном состоянии.

Для полимеров характерен широкий диапазон механических характеристик, сильно зависящий от их структуры. Кроме структурных

параметров большое влияние на механические свойства полимеров оказывают внешние факторы: температура, длительность и частота или скорость нагружения, давление, вид напряженного состояния, термообработка, характер окружающей среды и др.

Особенностями механических свойств полимеров являются их удовлетворительная прочность, но малая жесткость по сравнению с металлическими материалами.

Полимерные материалы подразделяются на твердые с модулем упругости $E = 1 - 10$ ГПа (пластмассы, волокна, пленки) и мягкие высокоэластичные материалы с модулем упругости $E = 1 - 10$ МПа (резины). Механизм и закономерности разрушения тех и других существенно различны.

Для полимеров характерны ярко выраженная анизотропия свойств, снижение прочности и развитие ползучести при длительном нагружении. Вместе с тем полимеры обладают высоким сопротивлением усталости. Для полимеров характерна более резко выраженная температурная зависимость механических свойств по сравнению с металлами.

Одной из основных характеристик полимеров является деформируемость. По деформируемости (или податливости) полимеров в широком температурном интервале чаще всего оценивают их основные технологические и эксплуатационные свойства.

Значение деформируемости определяют методом термомеханических кривых деформация - температура (рис. 2).

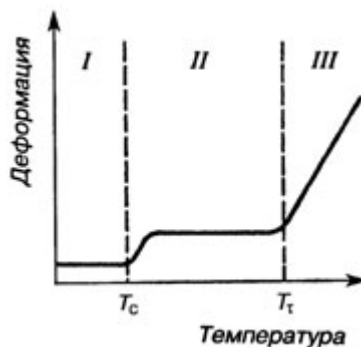


Рис. 2 Термомеханическая кривая аморфного полимера с линейной структурой: T_c – температура стеклования; T_t – температура начала вязкого течения; I, II, III – участки стеклообразного, высокоэластичного и вязкотекучего состояний.

Термомеханические кривые получают при нагреве нагруженного образца полимера с заданной скоростью. Действующая нагрузка должна быть постоянной по величине и малой по значению, чтобы механические воздействия на полимер не приводили к изменению его структуры.

Анализ кривой на рис. 2 показывает, что полимер может находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем.

В стеклообразном состоянии при малых напряжениях наблюдается только упругая деформация с высоким модулем упругости ($E = 2,2 - 5$ ГПа). Стеклообразное состояние является одной из форм твердого состояния высокомолекулярных веществ. Выше температуры стеклования к этой деформации добавляется высокоэластичная составляющая, которая значительно превосходит упругую и характеризуется модулем высокоэластичности $E = 0,1 - 1$ МПа. Выше температуры текучести проявляется еще одна составляющая деформации, которая приводит к постепенному накоплению остаточной деформации образца полимера. Границы между этими физическими состояниями характеризуются

значениями температур стеклования T_g и текучести T_f . Критические температуры T_g и T_f являются основными характеристиками полимеров.

Важность этих характеристик хорошо иллюстрируется следующими примерами. Во многих случаях волокна и полимеры должны иметь высокую прочность. Поэтому лежащие в их основе полимеры должны находиться в стеклообразном состоянии. Резиновой промышленности, наоборот, необходимы высокоэластичные полимеры, сохраняющие это состояние в широком температурном интервале. Процесс технологической переработки полимеров происходит, как правило, в области вязкотекучего состояния. Поэтому для переработки они должны быть нагреты выше соответствующей температуры T_f .

Низкомолекулярные вещества не могут находиться в высокоэластическом состоянии, для них характерны только стеклообразное и вязкотекучее состояния. Высокоэластическое состояние занимает тем больший температурный интервал $T_g - T_f$, чем больше молекулярная масса полимера.

Все полимеры в большей или меньшей степени подвержены процессу старения во времени. Старением полимеров называют самопроизвольное необратимое изменение важнейших технических характеристик, происходящее в результате сложных химических и физических процессов, развивающихся в материале при эксплуатации и хранении.

Старению способствуют свет, частая смена циклов нагрев – охлаждение, воздействие кислорода, озона и другие факторы. Старение ускоряется при многократных деформациях, менее существенное влияние на старение оказывает влага. При старении повышается твердость, хрупкость, теряется эластичность. При высоких температурах ($200 - 250^\circ\text{C}$) происходит термическая деструкция – разложение органических полимеров, сопровождающееся испарением летучих веществ.

Для замедленного старения в полимерные материалы добавляют стабилизаторы. Обычно применяют стабилизаторы двух типов:

термостабилизаторы (амины, фенолы) и светостабилизаторы (например, сажу).

Длительность эксплуатации стабилизированных полимеров значительно возрастает. Срок наступления хрупкости полиэтилена, стабилизированного сажей, составляет свыше 5 лет. Трубы из поливинилхлорида могут работать 10 – 25 лет.

Для определения механических свойств неметаллических материалов проводят статические испытания на растяжение, сжатие и изгиб; динамические испытания на удар; определение твердости, усталостной прочности, ползучести и др. С целью определения стойкости к старению проводят физико-механические испытания материалов после ускоренных климатических испытаний на фотостарение.

Кроме того, существуют методы определения массы, толщины, плотности материала, а также специальные виды испытаний:

- для картона – на надлом, излом, продавливание, сжатие кольца, линейное сжатие;
- гофрированного картона, гофропласта – на торцевое и плоскостное сжатие, расслаивание, продавливание и пробой;
- резины – на стойкость при статической деформации сжатия;
- древесностружечных плит – на прочность и модуль упругости при изгибе, удельное сопротивление выдергиванию гвоздей и шурупов.

Сравнительные характеристики важнейших полимеров представлены в таблице 1.

Свойства некоторых полимеров

Таблица 15.1 - Свойства некоторых полимеров

Полимер	Плотность, г/см ³	E (20 °C), ГПа	σ_y , МПа	Трещиностойкость (20 °C) K_{Ic} , МПа · м ^{1/2}	Полное удлинение ϵ , %	T _g , °C
Термопластичные						
Полиэтилен (низкой плотности)	0,92	0,15–0,24	7–17	1–2	90–800	0
Полиэтилен (высокой плотности)	0,96	0,55–1,0	20–37	2–5	15–100	30
Поливинилхлорид	1,39	2,4–3,0	40–60	2,4	2–30	80
Полипропилен	0,9	1,2–1,7	50–70	3,5	10–700	-20
Полистирол	1,06	3,0–3,3	35–68	2	1–2	100
Полиамид	1,14	2,0–3,5	60–110	3–5	60	70
Терморреактивные						
Феноло-формальдегидная смола	1,4	8	35–55	–	0	–
Полиэстер	–	1,3–4,5	45–85	0,5	0	70
Эпоксидная смола	1,6	2,1–5,5	40–85	0,6–1,0	0	80

Применение полимеров

Благодаря своим уникальным свойствам применяются полимеры повсеместно: в машиностроительном и текстильном производстве, медицине и сельском хозяйстве.

С помощью высокомолекулярных соединений изготавливают такие изделия как резину, волокна, пластмассы, пленки, клей, лак, посуду. Природные и синтетические полимеры содержат в себе углерод и органические вещества.

Некоторые полимеры (например, полиуретан, полиэфир и эпоксидные смолы) предрасположены к воспламенению, что создает повышенный уровень опасности при их практическом использовании. Для предупреждения негативных последствий используются всевозможные добавки или применяются галогенированные полимеры.

Применение полимеров в технике – это электроизоляционные и конструкционные материалы. Полимеры - хорошие электроизоляторы, поэтому их широко используют в производстве различных по конструкции и назначению проводов, кабелей, электрических конденсаторов.

На основе полимеров получают материалы, имеющие полупроводниковые и магнитные свойства.

А поливинилхлоридные полимеры (пластмасса белого цвета) используются в производстве ПВХ окон.

Традиционно изделия из полимеров отличаются надежностью и высоким качеством.

Вопрос №2.

Сталь 50X используют для изготовления детали – валы, шпиндели, установочные винты, крупные зубчатые колеса, траверсы экскаватора., редукторные валы, упорные кольца, валки горячей прокатки и другие улучшаемые детали, к которым предъявляются требования повышенной твердости, износостойкости, прочности и работающие при незначительных ударных нагрузках.

Химический состав: 0,46 - 0,54%С , 0,8- 1,1%Cr, 0,17 - 0,37%Si, 0,5 - 0,8%Mn, до 0,3%Ni, до 0,3%Cu, до 0,035%S, до 0,035%P, ~96%Fe/

Эта сталь приобретает высокие механические свойства после термического улучшения – закалки (830°C) и высокого отпуска (520°C) на структуру сорбита. Улучшение этой стали в отличие от нормализации обеспечивает повышенный предел текучести в сочетании с хорошей пластичностью и вязкостью, высоким сопротивлением развитию трещины. Кроме того, улучшение заметно снижает порог хладноломкости. Улучшаемые легированные стали применяют для большой группы деталей машин, работающих не только при статических, но и в условиях циклических и ударных нагрузок, концентрации напряжений, а в некоторых случаях и при пониженных температурах.

Механические свойства стали 50X после термической обработки: $\sigma_B = 1100$ МПа; $\sigma_{0,2} = 900$ МПа; $\psi = 40$ %; $\delta = 9$ %.

Вопрос №3. Компонентами железоуглеродистых сплавов являются железо, углерод и цементит.

1. Железо – переходный металл серебристо-светлого цвета. Имеет высокую температуру плавления – $1539\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В твердом состоянии железо может находиться в двух модификациях. Полиморфные превращения происходят при температурах $911\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $1392\text{ }^{\circ}\text{C}$. При температуре ниже $911\text{ }^{\circ}\text{C}$ существует Fe_{α} с объемно-центрированной кубической решеткой. В интервале температур $911\dots1392\text{ }^{\circ}\text{C}$ устойчивым является Fe_{γ} с гранецентрированной кубической решеткой. Выше $1392\text{ }^{\circ}\text{C}$ железо имеет объемно-центрированную кубическую решетку и называется Fe_{δ} или высокотемпературное Fe_{α} . Высокотемпературная модификация Fe_{α} не представляет собой новой аллотропической формы. Критическую температуру $911\text{ }^{\circ}\text{C}$ превращения $Fe_{\alpha} \leftrightarrow Fe_{\gamma}$ обозначают точкой A_3 , а температуру $1392\text{ }^{\circ}\text{C}$ превращения $Fe_{\alpha} \leftrightarrow Fe_{\gamma}$ - точкой A_4 .

При температуре ниже $768\text{ }^{\circ}\text{C}$ железо ферромагнитно, а выше – парамагнитно. Точка Кюри железа $768\text{ }^{\circ}\text{C}$ обозначается A_2 .

Железо технической чистоты обладает невысокой твердостью (80 НВ) и прочностью (предел прочности – $\sigma_B = 250\text{ МПа}$, предел текучести – $\sigma_T = 120\text{ МПа}$) и высокими характеристиками пластичности (относительное удлинение – $\delta = 50\%$, а относительное сужение – $\psi = 80\%$). Свойства могут изменяться в некоторых пределах в зависимости от величины зерна.

Железо характеризуется высоким модулем упругости, наличие которого проявляется и в сплавах на его основе, обеспечивая высокую жесткость деталей из этих сплавов.

Железо со многими элементами образует твердые растворы: с металлами – растворы замещения, с углеродом, азотом и водородом – растворы внедрения.

2. Углерод относится к неметаллам. Обладает полиморфным превращением, в зависимости от условий образования существует в форме графита с гексагональной кристаллической решеткой (температура

плавления – 3500 °С, плотность – 2,5 г/см³) или в форме алмаза со сложной кубической решеткой с координационным числом равным четырем (температура плавления – 5000 °С).

В сплавах железа с углеродом углерод находится в состоянии твердого раствора с железом и в виде химического соединения – цементита (Fe₃C), а также в свободном состоянии в виде графита (в серых чугунах).

3. Цементит (Fe₃C) – химическое соединение железа с углеродом (карбид железа), содержит 6,67 % углерода.

Цементит не испытывает аллотропических превращений. Кристаллическая решетка цементита состоит из ряда октаэдров, оси которых наклонены друг к другу.

Температура плавления цементита точно не установлена (1250, 1550 °С). При низких температурах цементит слабо ферромагнитен, магнитные свойства теряет при температуре около 217 °С.

Цементит имеет высокую твердость (более 800 НВ, легко царапает стекло), но чрезвычайно низкую, практически нулевую, пластичность. Такие свойства являются следствием сложного строения кристаллической решетки.

Цементит способен образовывать твердые растворы замещения. Атомы углерода могут замещаться атомами неметаллов: азотом, кислородом; атомы железа – металлами: марганцем, хромом, вольфрамом и др. Такой твердый раствор на базе решетки цементита называется легированным цементитом.

Цементит – соединение неустойчивое и при определенных условиях распадается с образованием свободного углерода в виде графита. Этот процесс имеет важное практическое значение при структурообразовании чугунов.

В системе железо – углерод существуют следующие фазы: жидкая фаза, феррит, аустенит, цементит.

1. Жидкая фаза. В жидком состоянии железо хорошо растворяет углерод в любых пропорциях с образованием однородной жидкой фазы.

2. Феррит (Ф) Fe_α – твердый раствор внедрения углерода в α-железе.

Феррит имеет переменную предельную растворимость углерода: минимальную – 0,006 % при комнатной температуре (точка Q), максимальную – 0,02 % при температуре 727 °С (точка P). Углерод располагается в дефектах решетки.

При температуре выше 1392 °С существует высокотемпературный феррит Fe_δ , с предельной растворимостью углерода 0,1 % при температуре 1499 °С (точка J).

Свойства феррита близки к свойствам железа. Он мягок (твердость – 130 НВ, предел прочности – $\sigma_B = 300 \text{ МПа}$) и пластичен (относительное удлинение – $\delta = 30 \%$), магнитен до 768 °С.

3. Аустенит (А) Fe_γ – твердый раствор внедрения углерода в γ -железе.

Углерод занимает место в центре гранецентрированной кубической ячейки.

Аустенит имеет переменную предельную растворимость углерода: минимальную – 0,8 % при температуре 727 °С (точка S), максимальную – 2,14 % при температуре 1147 °С (точка E).

Аустенит имеет твердость 200...250 НВ, пластичен (относительное удлинение – $\delta = 40...50 \%$), парамагнитен.

При растворении в аустените других элементов могут изменяться свойства и температурные границы существования.

4. Цементит – характеристика дана выше.

В железоуглеродистых сплавах различают: цементит первичный (Ц_I), цементит вторичный (Ц_{II}), цементит третичный (Ц_{III}). Химические и физические свойства этих структур одинаковы. Влияние на механические свойства сплавов оказывает различие в размерах, количестве и расположении этих выделений. Цементит первичный выделяется из жидкой фазы в виде крупных пластинчатых кристаллов. Цементит вторичный выделяется из аустенита и располагается в виде сетки вокруг зерен аустенита (при охлаждении – вокруг зерен перлита). Цементит третичный выделяется из

феррита и в виде мелких включений располагается у границ ферритных зерен.

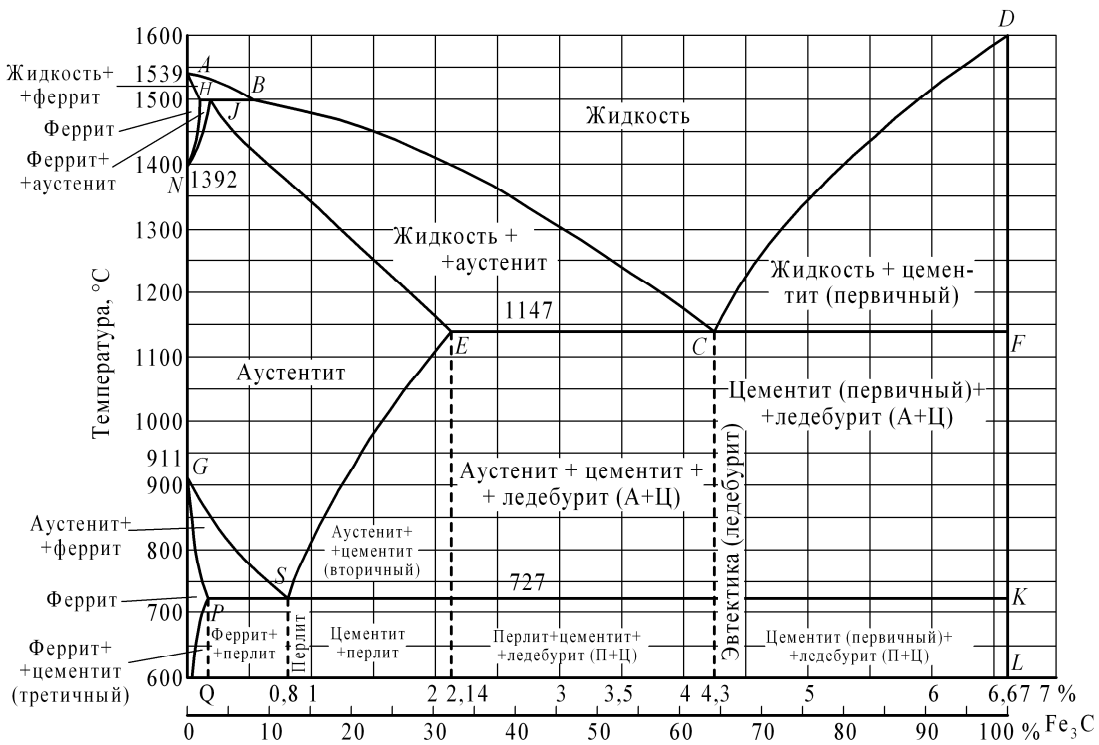


Рис. 3. Диаграмма состояния железо – цементит



Рис. 4. Кривая охлаждения

Выше точки 1 существует жидкая фаза. В интервале температур от точки 1 до точки 2 – жидкая фаза и аустенит. От точки 2 до 3 - аустенит. От 3 до 4 – аустенит и цементит. В точке 4 при температуре 727°C происходит эвтектоидное превращение $\text{A} \rightarrow \text{Ф} + \text{Ц}$ (П). Ниже точки 4 – область существования перлита (П) и цементита (Ц).

Правило отрезков позволяет определить количественное соотношение фаз.

Правило фаз выражается следующим уравнением (при постоянном давлении):

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

где K – число компонентов в системе, Φ – число фаз, C – число степеней свободы (или инвариантность системы).

В сплаве с содержанием углерода 1,2% при температуре 950°C (точка А) одна фаза аустенит $C=2$.

Список используемой литературы

1. Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г. Материаловедение. – М.: Металлургия, 1989.
2. Гуляев А.П. Металловедение. – М.: Металлургия, 1986.
3. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин А.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. –М.: Металлургия, 1981
4. Лахтин Ю.М. Основы материаловедения. – М.: Металлургия, 1988.
5. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. – М.: Машиностроение, 1990.
- 6.Марочник сталей и сплавов/М.М.Колосков, Е.Т.Долбенко, Ю.В.Каширский и др. Под общей редакцией А.С.Зубенко – М.: Машиностроение,2001.- 672с.: илл.
7. Стали и сплавы. Марочник: Справ. Изд./В.Г.Сорокин, М.А.Герасимов – М.: «Интермет Инжиниринг», 2001. – 608с.:ил.
8. Материаловедение./ Б.Н. Арзамасов, И.И. Сидорин, Г.Ф. Косолапов и др. Под ред. Б.Н. Арзамасова. – М.: Машиностроение, 1986.
9. Материаловедение и технология металлов / Г.П. Фетисов, М.Г. Карпман, В.М. Матюнин и др. – М.:Высш.шк., 2002.
10. Металловедение и термическая обработка стали. Справочник. Т.1, Т.2, Т.3 – М.: Металлургия, 1983.
- 11.Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. – М.: Металлургия, 1986.