

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого»

Кафедра «Материаловедение в машиностроении»

Е. П. Поздняков

МАТЕРИАЛЫ АДДИТИВНОГО СИНТЕЗА

ПРАКТИКУМ по выполнению лабораторных работ для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство изделий на основе трехмерных технологий» дневной формы обучения

УДК 669(075.8) ББК 39.7я73 П47

Рекомендовано научно-методическим советом механико-технологического факультета ГГТУ им. П. О. Сухого (протокол № 5 от 06.05.2020 г.)

Рецензент: доц. каф. «Технология машиностроения» ГГТУ им. П. О. Сухого канд. техн. наук, доц. Г. В. Петришин

Поздняков, Е. П.

П47 Материалы аддитивного синтеза: практикум по выполнению лаборатор. работ для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство изделий на основе трехмерных технологий» днев. формы обучения / Е. П. Поздняков. – Гомель: ГГТУ им. П. О. Сухого, 2021. – 142 с. – Систем. требования: РС не ниже Intel Celeron 300 МГц; 32 Мb RAM; свободное место на HDD 16 Мb; Windows 98 и выше; Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: https://elib.gstu.by. – Загл. с титул. экрана.

Предназначен для теоретической подготовки студентов дневной формы обучения в области использования материалов аддитивного синтеза. Практикум содержит теоретические и практические сведения для проведения экспериментов с металлическими и неметаллическими материалами в области изготовления изделий при помощи 3D-печати. Приведены механические, эксплуатационные и технологические свойства материалов аддитивного синтеза.

Для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство изделий на основе трехмерных технологий» дневной формы обучения.

УДК 669(075.8) ББК 39.7я73

© Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого», 2021

Содержание

Предисловие	4
Лабораторная работа № 1. Металлические порошки	
для 3D-печати	5
Лабораторная работа №2. Структура и свойства титановых	
сплавов	12
Лабораторная работа № 3. Структура и свойства алюминиевых	
сплавов.	21
Лабораторная работа № 4. Структура и свойства высокохромистых	
сплавов.	33
Лабораторная работа № 5. Свойства никелевых сплавов	45
Лабораторная работа № 6. Порошковые сплавы на основе «Co-Cr»	
Лабораторная работа № 7. Порошковые инструментальные	
материалы	66
Лабораторная работа № 8. Влияние количества углерода	
и легирующих элементов на свойства сплавов на основе железа	75
Лабораторная работа № 9. Свойства термопластичных полимеров	81
Лабораторная работа № 10. Сравнение характеристик PLA-пластика	
и ABS-пластика для 3D-печати	90
Лабораторная работа № 11. Свойства термореактивных пластмасс	100
Лабораторная работа № 12. Фотополимерные смолы	
для 3D-печати	105
Лабораторная работа №13. Свойства дисперсно-упрочненных	
композиционных материалов	116
Лабораторная работа № 14. Свойства волокнистых композиционных	
материалов	122
Лабораторная работа № 15. Исследование свойств керамических	
материалов	134

Предисловие

Основой успешной работы инженера в любой отрасли промышленного производства являются основополагающие знания о разнообразных материалах, а так же способах их получения и производства из них изделий в области аддитивных технологий.

Практикум по выполнению лабораторных работ по дисциплине «Материалы аддитивного синтеза» для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство изделий на основе трехмерных технологий» призван обеспечить закрепление теоретических знания и практических навыков по выбору и применению разнообразных материалов для изготовления изделий в аддитивном производстве.

Разделы практикума содержат теоретические знания о структуре, свойствах и областях применения с их практическим закреплением различных материалов для 3D-печати: термопластичных и термогреактивных полимерах, волокнистых и дисперсно-упрочненных композиционных материалах, керамике, металлических сплавов на основе титана, алюминия, никеля, железа, кобальта с хромом, корозионно-, тепло- и жаростойких материалов. Освещены вопросы о классификации и способах изготовления металлических порошков для 3D-принтеров.

Материал практикума основан на учебной литературе в соответствующих предметных областях.

Практикум может быть использован как в процессе аудиторной, так и при самостоятельной работе студентов.

Лабораторная работа № 1

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ ДЛЯ **3**D-ПЕЧАТИ

Цель работы: ознакомить студентов с классификацией, видами и химическим составом порошков для технологий аддитивного синтеза.

Оборудование и материалы: образцы порошковых материалов, микроскоп металлографический, объект-микрометр, фотоаппарат, компьютер.

Теоретическая часть

Под порошками понимают сыпучие материалы с характерным размером частиц до 1,0 мм. Порошки классифицируют по размерам частиц (по условному диаметру d), подразделяя их на:

- нанодисперсные с d<0,001 мкм;
- ультрадисперсные d =0,01...0,1 мкм;
- высокодисперсные d=0,1...10 мкм;
- мелкие d= 10...40 мкм;
- средние d=40...250 мкм;
- крупные d=250...1000 мкм.

настоящее время не существует общих требований к В металлопорошковым композициям, применяемым в АМ-технологиях. Разные компании – производители АМ-машин предписывают работу с определенным перечнем материалов, обычно поставляемых самой компанией. В разных машинах используются порошки различного фракционного состава. Одним из параметров, характеризующих диаметр является величина d_{50} – «средний Например, $d_{50} = 40$ мкм означает, что у 50% частиц порошка размер частиц меньше или равен 40 мкм. Так, в машинах Phenix (3D Systems) используется порошок с размерами частиц $d_{50}=10$ мкм; для машин Conzept Laser дисперсность порошка – в пределах 25...52 мкм при $d_{50}=26.9$ MKM; ДЛЯ Arcam размер машин частиц составляет d_{50} =10..30 мкм 45...100мкм, для машин SLM Solutions Существует определенное недоверие порошкам К производителей. Нет никакой гарантии того, что, купив материал у одного производителя и дополнительное количество у другого, вы получите одинакового Bcë изделия качества. ЭТО диктует необходимость совершенствования методов по стандартизации материалов для АМ-технологий. Здесь тоже необходима большая исследовательская работа, поскольку современные методы, применяемые для оценки свойств материалов для традиционных технологий, не могут быть применены к аддитивным технологиям в силу наличия анизотропии, неизбежной при послойном принципе создания изделия.

За рубежом вопросы стандартизации по материалам для аддитивных технологий находятся в компетенции NIST – National Institute of Standards and Technology (США); Международной организации по стандартизации ISO (комитет TC261 по аддитивным технологиям) и ASTM (международный комитет F42 по аддитивным технологиям). В настоящее время разработан только один стандарт (ASTM F2924) на материал Ti6Al4V для применения в технологиях Powder Bed Fusion.

Особенностью процесса лазерного синтеза, например, по технологии SLM является то, что при построении детали лазерный луч не только сплавляет частицы порошка, формируя тело детали, но и «портит» материал, непосредственно прилегающий к поверхности строящейся детали. Поэтому в практике работы с SLS-машинами применяют методы просеивания отработанного материала с целью удаления «бракованной» части с дальнейшим перемешиванием «работавшего» порошка со свежим. В какой пропорции – каждая компания решает по-своему. Однако, идентичность образцов, построенных на одной машине, из одного и того же порошка, но с учетом этих нюансов, также не гарантирована.

Общим требованием к порошкам для АМ-машин является сферическая форма частиц. Это связано, во-первых, с тем, что такие частицы более компактно укладываются в определенный объем. И, необходимо обеспечить «текучесть» порошковой во-вторых, материала минимальным композиции системах подачи c сопротивлением, что как раз достигается при сферической форме частиц.

Общим требованием к машинам, работающим с пироформными материалами, такими как алюминий и титан, является наличие противопожарной системы и системы предупреждения о возгорании. При работе с мелкодисперсными порошками (особенно при $d_{50} < 10$ мкм) в силу их летучести необходимо также соблюдать правила техники безопасности.

С одной стороны, чем меньше величина d_{50} , тем меньше шаг построения может быть задан, тем более рельефно могут быть проработаны мелкие элементы детали и тем более гладкую поверхность можно получить у построенной детали. С другой стороны, как уже отмечалось, в процессе построения в зону пятна лазера моментально вводится большое количество энергии: процесс плавления идет очень бурно - металл вскипает, происходит разбрызгивание расплава и часть металла (строительного материала) 30НЫ построения. Визуально ЭТО интенсивному искрообразованию. Если порошок имеет слишком малый размер частиц, то в процессе построения легкие частицы будут «вылетать» из зоны расплава, что приведет к обратному результату – повышенной шероховатости детали, микропористости. Еще один нюанс: для того, чтобы вылетающие из зоны расплава частицы не попадали на соседние, уже сплавленные участки, на поверхность строящегося слоя, внутри рабочей камеры создают направленный «ветер», который сдувает вылетевшие частицы в сторону. Это также может привести к слишком интенсивному выносу строительного материала из зоны построения. В силу этих нюансов при работе с $d_{50} < 10$ мелкодисперсными порошками c используют MKM маломощные лазеры, следовательно, малопроизводительные. Такие порошки (с соответствующими настройками машины) применяют в основном для изготовления микро-деталей, которые иным способом получить не представляется возможным.

Определенные трудности при работе с мелкодисперсными порошками возникают в связи с их свойством — повышенное комкование. Это накладывает особые требования к условиям хранения материалов и эксплуатации АМ-машин.

Современные аддитивные технологии предполагают использование около двадцати протестированных и готовых к эксплуатации материалов, в их числе — инструментальные, нержавеющие, жаропрочные сплавы, алюминиевые и титановые сплавы, медицинские кобальт-хром и титан.

Поскольку металлов очень много, и каждый из них обладает определенными свойствами, один металл можно заменить другим исходя из технологических задач. К примеру, если в технологической цепочке необходимо задействовать титановый сплав, то технолог сможет выбрать один из множества титановых сплавов с теми свойствами, которые нужны для производства конкретного изделия.

Нержавеющие сплавы: 17-4PH (09X17H7IO1), AISI 410 (12X13), AISI 304L (03X18H11), AISI 316L (03X17H14M3), AISI 904L (06XH28MДТ). В эту категорию входят сложнолегированные стали с содержанием хрома (не менее 12%). Оксид хрома образует на поверхности металла коррозионностойкую пленку, которая может разрушаться под воздействием механических повреждений или химических сред, но восстанавливается в результате реакции с кислородом. Нержавеющие сплавы применяются при производстве клапанов гидравлических прессов, арматуры крекинг-установок, пружин, сварной аппаратуры, работающей в агрессивных средах, и изделий, используемых при высоких температурах (+550...800°C).

Инструментальные сплавы: 1.2343 (4Х5МФС), 1.2367 (4Х5МЗФ), 1.2714 (5ХНВ). Основное предназначение инструментальных сплавов – изготовление различных видов инструментов (режущих, измерительных, штамповых и др.), вкладок в пресс-формы при горячем деформировании конструкционных сталей и цветных сплавов на крупносерийном производстве, пресс-форм для литья под давлением сплавов алюминия, цинка и магния. Эти сплавы обладают повышенной твердостью, износостойкостью, вязкостью, теплопроводностью и прокаливаемостью.

Никелевые сплавы: Inconel 625 (ХН75МБТЮ), Inconel 718 (ХН45МВТЮБР). Никель обладает способностью растворять в себе многие другие металлы, сохраняя при этом пластичность, поэтому существует множество никелевых сплавов. Например, в соединении с хромом они широко применяются в авиационных двигателях, из них изготавливают рабочие и сопловые лопатки, диски ротора турбин, детали камеры сгорания и т.п. Наиболее жаропрочными являются литейные сложнолегированные сплавы на никелевой основе, которые выдерживают температуры до +1100°С в течение сотен и тысяч часов при высоких статических и динамических нагрузках.

Кобальт-хром: CoCr (Biosil F). CoCr представляет собой высококачественный кобальт-хромовый сплав для модельного литья, соответствующий современным техническим требованиям. Благодаря отличным механическим свойствам он хорошо подходит для изготовления корпусов сложной геометрии в электронике, пищевом производстве, авиа-, ракето- и машиностроении, а также кламмерных протезов.

Медные сплавы: CuSn6 (БрОФ6,5-0,15). CuSn6 – сплав из меди и 6% олова, который обладает высокими теплопроводящими свой-

ствами и коррозионной стойкостью и идеален для создания уникальных систем охлаждения.

Алюминиевые сплавы: AlSi12 (АК12ММгН). Это наиболее дешевые из литейных сплавов. К их преимуществам относятся высо-кая коррозионная стойкость, жидкотекучесть, электро- и теплопроводность. В промышленности используются, как правило, для изготовления крупногабаритных тонкостенных отливок сложной формы.

Титановые сплавы: Ti6Al4V (BT6), Ti6Al7Nb. Ti6Al4V – наиболее распространенный сплав титана с превосходными механическими свойствами. Считается самым прочным и жестким титановым сплавом, отличается особо высокой сложностью обработки. Имеет плотность 4500 кг/м³ и прочность на разрыв более 900 МПа. Сплав Ti6Al4V предоставляет неоспоримые преимущества в плане снижения веса изделий в таких отраслях, как аэрокосмическая промышленность, автомобилестроение и судостроение. Эти металлы применяются, в частности, при изготовлении вкладок в пресс-формы, турбинных лопаток, камер сгорания, а также изделий, предназначенных для работы при высоких температурах (до +1100°C).

Помимо указанных сплавов находят применение и другие металлические порошковые сплавы. Их композиции и области применения приведены в табл. 1.

Таблица 1 Области применения порошковых материалов

Компоненты порошка	Применение
Al-Ni-Co, Fe-Nd-B	Производство магнитов, магниты
Al-Si-Mg	Сплавы с термостабильной структурой
Al-Sn-Cu	Подшипники скольжения
Al-переходные лантаноиды	Сплавы с повышенной термопрочностью

Окончание таблицы 1

Компоненты порошка	Применение			
Cu-Ba, Cu-Y	Суперпроводники			

Ві-Те, теллурид висмута	Устройства, использующие эффект Пельтье				
Fe-6%Si	Сердечники трансформаторов				
Cr-Al	Защитные покрытия				
Co-Cr	Сплавы для зубопротезирования				
Cu-Cr-Zr	Электропроводники без бериллия				
Cu-In-GaSelenide	Фотогальванические материалы				
Cu-Mn-Ni, Cu-Ti-Sn	Режущий инструмент				
Au-Pt-Pd-Ag-In, Ni-Ti-Si-B, Ag-Cd-Zn-Cu	Сплавы для пайки				
Au-Ag-Cu	Тонкопленочные покрытия				
Fe-14%Cr-0,4%C	Специальный инструмент и оснастка				
Fe-Mn	Износостойкие опоры прокатных станов				
Fe-Si-Al	Магнитные компоненты				
Сплавы Mg	Металлические матрицы				
Ni-алюмиды	Структурные компоненты и покрытия				
Ni-Ce	Катализаторы				
Ni-Cr-Fe-Si-B	Порошки для плазменного напыления				
Ni-Cr-Mo-B	Антикоррозионные покрытия				
Ni-лантаноиды	Топливные элементы				
Нержавеющая сталь 304/316	MIM-технология				
Сталь Т42	Инструментальная оснастка				
Tb-Fe	Оптико-электронные устройства				

Практическая часть

- 1. Получить у преподавателя образцы различных порошков.
- 2. При помощи микроскопа установить дисперсность и морфологию полученных порошков.

- 3. Оформить отчет с описанием полученных фотографий.
- 4. Сделать вывод о морфологии частиц, полученных различными способами.

Контрольные вопросы

- 1. Какие материалы называются порошками? На какие фракции они разделяются?
- 2. Какие возникают трудности при создании изделий методами аддитивного синтеза дисперсными порошками?
- 3. Какие металлические сплавы применяются в аддитивном производстве?
 - 4. Охарактеризуйте нержавеющие сплавы.
- 5. Расскажите про инструментальные порошковые материалы.
- 6. Опишите свойства и области применения сплавов на основе никеля.
 - 7. Дайте понятие медным и алюминиевым сплавам.
 - 8. Охарактеризуйте металлические порошки на основе Со-Ст.
 - 9. Расскажите про особенности титановых сплавов.

Лабораторная работа № 2

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Цель работы: изучить маркировку, применение и влияние термической обработки на структуру и свойства титановых сплавов.

Приборы и материалы: лабораторные камерные электропечи, образцы сплавов титана, закалочный бак с водой, щипцы, прибор типа Роквелла ТК-2M, индентор — стальной шарик.

Теоретическая часть

Титан – химический элемент с атомным номером 22. Принадлежит к 4-й группе периодической таблицы химических элементов (по устаревшей короткой форме периодической системы принадлежит к побочной подгруппе IV группы, или к группе IVB), находится в четвёртом периоде таблицы. Атомная масса элемента 47,867(1) а.е.м. Обозначается символом Ті. Простое вещество титан – лёгкий прочный металл серебристо-белого цвета. Обладает высокой коррозионной стойкостью.

Алюминий — важнейший легирующий элемент в титановых сплавах, стабилизирует α -фазу и присутствует в большинстве промышленных титановых сплавов в количестве от 1,5–2 % до 6–6,5 %. При более высоком содержании алюминия возможно образование промежуточной фазы α_2 (Ti₃Al, имеет ГП решетку), которая их охрупчивает и вызывает потерю термической стабильности при содержании > 6–8 % A1.

 $Monu \delta \partial eh$ — один из основных легирующих элементов большинства титановых сплавов. Растворимость его в α -Ті не превышает 1 %, а β -стабилизирующий эффект является максимальным. Для фиксации однофазной β -структуры закалкой достаточно иметь в сплаве 11 % Мо. Его введение эффективно повышает температуру рекристаллизации, прочность сплавов при комнатной и повышенных температурах, обеспечивает интенсивное растворное упрочнение — заметно повышает модули упругости α -Ті, что означает повышение сил межатомной связи.

Легирование *хромом* обеспечивает в сплавах высокую прочность при хорошей пластичности и эффективность упрочняющей термической обработки, но только при добавке молибдена. Это связано с тем,

что в системе Ti—Cr при температуре 667 °C проходит нонвариантное эвтектоидное превращение $\beta \to \alpha + TiCr_2$ и образующееся соединение TiCr₂ снижает пластичность сплава, а вводимый молибден может затормозить эвтектоидное превращение.

Состав и механические свойства промышленных титановых сплавов разных групп приведены в табл. 1.

 Таблица 1

 Средний состав и механические свойства титановых сплавов

Марка			Состав	Механические свойства							
сплава	A1	V	Mo	Другие	$\sigma_{_{\mathrm{B}}}$,	δ,	KCU,				
				элементы	МПа	%	Дж/см ²				
α-сплавы											
BT1-00	-	-	-	-	300-450	20	100				
BT1-0	-	-	-	-/	350-550	15	70				
BT5	5,1	-	-		750-950	8	30				
BT5-1	5,0	-	-	2,5 Sn	800-1000	8	40				
			Псеі	здо-α-сплавы							
OT4-1	1,7	-	-	1,8 Mn	550-750	12	45				
BT20	6,3	1,6	1,2	2,0 Zr	950-1150	10	40				
AT3	3 - 1,5 (Fe+Si+Cr+B) 750-900										
		$(\alpha + \beta)$	-сплавь	и мартенситного ти	ипа						
BT6	6,1	4,4	d	-	900-1050	8	25				
BT14	4,5	1,4	3,1	-	900-1000	8	30				
BT 16	2,8	4,5	5,0		850-950	14	50				
BT9	6,9		3,3	1,9 Zr; 0,3 Fe	1000-1250	7	25				
		$(\alpha+\beta$	В)-сплав	вы переходного тиг	па						
BT22	5,2	4,7	4,7	1,3 Сг; 1,0 Si	1050-1300	8	25				
BT30	-	í	11	5,5 Zr; 4,5 Sn	700-750	30	-				
	псевдо-β-сплавы										
BT32	3,0	8	8	1,3 Fe; 1,3 Cr	850-900	20	-				
BT35	3,0	15,0	1,0	1,0 Zr; 3,0 Sn	800-900	15	-				
BT19	3,0	3,5	5,5	1,0 Zr; 5,5 Cr	1000-1050	11	-				
				β-сплавы							
4201		-	33	-	800-850	18	45				

Наиболее широко используют сплав ВТ5Л, что обусловлено его высокими литейными свойствами, простотой технологии получения из него отливок, распространенностью и недефицитностью единственного в нем легирующего элемента алюминия, удовлетворительной

пластичностью и ударной вязкостью отливок. Структура данного сплава представлена в основном пластинчатыми зернами α -фазы внутри исходного β -зерна. Сплав не склонен к образованию горячих трещин, хорошо сваривается, предназначен для фасонных отливок, длительно работающих до 400 °C.

Сплав ВТ6Л отличается более высокими прочностными характеристиками по сравнению со сплавом ВТ5Л при почти такой же пластичности. Сплав ВТ6Л хорошо сваривается. Применение этого сплава обеспечивает создание надежных сварных конструкций в сочетании с деформированными полуфабрикатами из того же сплава. Для снятия остаточных напряжений отливки подвергают 1–2 ч отжигу, предпочтительнее вакуумному, при 750 °C.

Сплав ВТ9Л является литейным вариантом жаропрочного сплава ВТ9 и предназначен для изготовления литых деталей, работающих при температурах 500-550 °C.

Современные титановые сплавы в процессе трехмерной печати при охлаждении часто кристаллизуются не в самой удачной форме — в виде столбцов. Это делает их склонными к растрескиванию или образованию дефектных структур. В отличие от алюминия или других широко используемых металлов, ученые до сих пор не нашли такой добавки для титана, которая могла бы улучшить микроструктуру материала.

Титановый сплав Ti6Al4V ELI марки 23 от SLM Solutions – это разновидность сплава Ti6Al4V марки 5 с высокой степенью чистоты, наиболее широко используемого в мире сплава на основе титана. Благодаря высокой прочности, низкой плотности и хорошей коррозионной стойкости, сплав Ti6Al4V хорошо подходит для производства деталей в аэрокосмической и автомобильной промышленности, энергетике, а также в биомедицине.

Титановый сплав TiGdII — марка титана коммерческой чистоты с прекрасной биосовместимостью и хорошими механическими свойствами. Этот сплав широко используется во множестве областей, где необходимы отличная коррозионная стойкость, прочность, пластичность и низкая плотность, — медицине, энергетике, химической и нефтехимической промышленности, аэрокосмической индустрии.

Rematitan — это титановый порошковый сплав, сертифицированный для использования на профессиональных установка для 3D печати, разработанных компанией Concept Laser GmbH.

Базовая область применения данного материала – изготовление стоматологических конструкций различного типа и назначения. С его помощью можно вывести на новый уровень качества процессы производства протезов, коронок, бюгелей, имплантатов и других реставрационных изделий.

Нитинол (англ. nitinol, никелид титана, название произошло от англ. nickel — никель, англ. titanium — титан, англ. Naval ordnance laboratory, сокр. NOL — Лаборатория морской артиллерии США) — интерметаллид, соединение титана и никеля, в процентном соотношении 45 % титана и 55% никеля и с равным количеством атомов каждого вещества.

Производство нитинола. Производство сплава – достаточно сложный процесс, состоящий из нескольких стадий: плавка, переплавка, литьё, придание необходимой формы.

Производство осложнено тем, что для получения высококачественного сплава, необходимо тщательно выверять количество первичных компонентов, а при плавлении титан легко взаимодействует с газами, из за чего плавка проходит с использованием вакуумно-индукционного метода и вакуумно-дуговой переплавки. Так же термообработка нитинола требует высокой точности, так как длительность и температура сильно влияют на температуры фазового превращения.

При вакуумно-индукционном методе исходный слиток готовят в графитовых печах. Это позволяет получить хорошо смешанный сплав, но при этом возникает некоторое количество соединения титана с углеродом. Вакуумно-дуговая переплавка необходима для уменьшения содержания примесей и включений, а так же обеспечения необходимой литой структуры. Далее следуют литьё для получения заготовок и придание необходимой формы заготовкам.

Материал находит применение в медицине, в частности, для лечения пациентов с заболеваниями и травмами опорно-двигательного аппарата: воронкообразная деформация грудной клетки («грудь сапожника»), переломы позвонков. Также применяется в стоматологии для ортодонтического лечения: металлические дуги брекет-систем сделаны из данного материала.

Основное применение титана и его сплавов.

1. Медицинское. В промышленном процессе биосовместимость титана делает металл необязательным для медицинских применений, особенно когда прямой контакт металла с тканью или костью являет-

ся необходимостью. Среди металлических материалов, используемых для восстановления твердой ткани человека, модуль упругости Ті (около $80 \sim 110$ GP) является самым близким к твердым тряпкам человека, что может облегчить механическую неспособность металлических имплантатов и костной ткани. Поэтому титановый сплав имеет широкую перспективу в медицинской области.

В середине XX века американцы и Соединенное Королевство впервые применили чистый Ті в организмах. Чистый Ті обладает хорошей коррозионной стойкостью в физиологической среде, в основном используется для устного ремонта и замены меньших опорных деталей, но его низкая износостойкость ограничивает его применение в подшипниковых частях.

В 3D-печати механические свойства титановых сплавов Ti6Al4V(Gr5) и Ti6Al4V (Gr23) делают их популярным выбором для клинической медицины. По сравнению с чистым титаном сплав Ti6Al4V обладает высокой прочностью и хорошей технологичностью, изначально разработан для аэрокосмических применений, затем широко используется в хирургических ремонтных материалах, таких как репарация черепа, костная пластина и т.д. В течение длительного времени отечественные и зарубежные исследовательская группа сосредоточена главным образом на Ti6Al4V, но элемент Al и V может быть вреден для человеческого тела, новый бета-титановый сплав без Al и V, такой как TiZrNbSn, Ti24Nb4Zr7,6Sn и т.д.

В настоящее время печать 3D применяется в ортопедической хирургии и замене костей. По данным пациентов, были распечатаны протез и вспомогательное руководство, чтобы помочь найти положение разреза, положение перфорации и глубину сверления для имитации операции. Протез, изготовленный технологией печати 3D, может регенерировать клетки ткани человека в промежутке, а индивидуальный протез - то же самое, что и первоначальная форма тела пациента, и, наконец, достигает эффекта близкой к реальной кости после операции. В июле 2015, торакальная хирургия больницы TangDu в Китае успешно выполнила 3D печатный имплантат из титана из титанового сплава в качестве пациента с опухолью грудины, став первым в мире 3D-титановым имплантатом из титанового сплава. Стоматология отличается персонализированной настройкой, быстрой и легкой миниатюризацией, которая особенно подходит для использования металлического порошка, особенно технологии печати 3D порошка из титанового сплава. Его продукция включает зубные коронки, зубные мосты, боковые ортодонтические кронштейны, кронштейны для зубных протезов и зубные винты.

- 2. Пресс-формы и инструменты. Титановые сплавы используются для производства широкого спектра компонентов и деталей, таких как лопасти, крепежные детали, кольца, диски, ступицы и сосуды. По сравнению с традиционными методами ковки и литья, компьютерная 3D-печать с автоматическим преобразованием САПР преобразует САD в машинный код или исключает человеческие ошибки, строго контролирует размер инструментальной части, особенно для сложных деталей и сверхкомплексных изогнутых деталей. Это значительно сокращает время производства модели и плесени, улучшает точность и качество модели и сокращает время производства и стоимость.
- 3. Aerospace & Aeronautics. Производство самолетов становится более эффективным и экономически эффективным, чем когда-либо, потому что оно требует качественной техники для поднятия самолета на небе. От легких компонентов до серийного производства мы знаем, что компоненты самолетов требуют необычного прикосновения. Высокая стоимость, сложный процесс и длительный срок поставки изделий из титанового сплава, изготовленных традиционными методами ковки и литья, ограничивают их применение, особенно в аэрокосмической промышленности, где требуется настройка. «Легкий вес» и «высокая прочность» были основными задачами аэрокосмической промышленности производство и разработка оборудования, а металлические детали, изготовленные по технологии 3D, полностью соответствуют их требованиям к оборудованию.

Титановый сплав, используемый для редукторов и шатунов, - Ti6Al4V и Ti6Al4V eli. Технология печати 3D объединяет концептуальный дизайн, техническую проверку и производство и производство, что позволяет быстро реализовать мелкомасштабные инновации продукта и сократить время разработки. Общее количество материала было уменьшено на 63%. Значительное снижение веса приводит к меньшему углеродному отпечатку и меньшему использованию топлива для самолетов. Тепловое напряжение было уменьшено из-за меньшего количества сыпучего материала, и могут быть изготовлены большие опорные зоны и сложные фасонные детали.

Титановые сплавы TI6AL4V и Ti6Al4V ELI в медицине

В 1951 году Levanthal G.C. в своей работе "Titanium: а metalforsurgery" выделил титановый сплав Ti-4 Ti-6 (Ti6Al4V), как прекрасный металл для целей и задач восстановительной хирургии и ортопедии. Он считал, что у основанных на титане сплавов есть превосходные свойства для естественной биологической фиксации протезов. У данного титанового сплава, наряду с высоким уровнем биологической совместимости и отсутствием коррозии, показатель модуля эластичности близок к модулю эластичности костной ткани человека. Но из-за недостаточной прочности изделий из чистого титана были разработаны титановые сплавы с использованием легирующих добавок, повышающих модуль упругости конечного изделия, использующегося в медицине.

Титановые сплавы TI6AL4V и Ti6Al4V ELI (ExtraLowInterstitial – супер чистый) это сплавы, сделанные с добавлением 6% алюминия и 4% ванадия. Они являются наиболее распространенными типами титана, используемого в медицине. Из-за высокой биосовместимости с человеческим телом эти сплавы титана обычно используются в медицине, а также при пирсинге. Также TI6AL4V и Ti6Al4V ELI, известные как Grade 5 и Grade 23, являются самыми часто используемыми в медицинских целях типами титановых сплавов в США. Эти титановые сплавы за счёт своей более высокой прочности относительно других титановых сплавов типа Grade 1,2,3 и 4 обладают лучшими характеристиками и отличаются большим сопротивлением к изгибу. Это обуславливает их использование в качестве основы зубных (стоматологических или дентальных) имплантатов.

Титановый сплав Ti6Al4V ELI (ExtraLowInterstitial – супер чистый) усиленная и более чистая версия сплава TI6AL4V. Это идеальный вариант, когда от титанового сплава нужно получить высокую прочность, отсутствие коррозии, прекрасную биосовместимость и небольшой вес. Он значительно более устойчив к такому явлению, как усталость металла, в сравнении с другими титановыми сплавами. Совокупность данных качеств сделали сплав Ti6Al4V ELI (Grade 23) одним из наиболее востребованных сплавов в медицине и стоматологии, в том числе и дентальной имплантологии.

В настоящее время титановые сплавы являются наиболее часто используемыми металлическими материалами в биомедицинских процедурах. Как правило, их используют для имплантации в целях замены или восстановления утраченных твердых тканей. Титановый

сплав Ti6Al4V долгое время является основным медицинским сплавом для производства таких изделий, как искусственные коленные суставы, суставные головки, костные пластины, винты для фиксации костных тканей, протезы сердечного клапана и кардиостимуляторы.

Механические свойства титановых сплавов приведены в таблице 2.

Таблица 2 Механические свойства титановых сплавов

Марка сплава	Предел прочности	Относительное уд-	Модуль упругости,
тугарка сплава	на растяжение, МПа	линение, %	ГПа
TiGrade 4	550	15	103107
Ti6Al4V	860	10	114120
Ti6Al4V eli	860	10	115120

Практическая часть

- 1. Познакомиться с химическим составом, структурой, свойствами, термообработкой и применением сплава ВТ6.
- 2. Познакомиться с технологией и обосновать режимы окончательной термической обработки сплава BT6: температура, время выдержки, скорость охлаждения.
 - 3. Измерить твердость HRB сплава BT6 в исходном состоянии.
 - 4. Выполнить закалку.
 - 5. Измерить твердость по шкале HRB.
 - 6. Выполнить искусственное старение.
 - 7. Измерить твердость образцов после искусственного старения.
 - 8. Полученные данные свести в таблицу.

Требования к отчету

- 1. Указать цель работы.
- 2. Описать используемое оборудование, инструменты, материалы.
- 3. Привести химический состав, структуру, свойства, применение сплава ВТ6.
 - 4. Дать обоснование выбора режима термической обработки.
 - 5. Привести результаты экспериментов (табл. 3).
- 6. Дать анализ полученных результатов и сделать вывод по работе.

Таблица 3 Результаты экспериментальных данных термической обработки сплава ВТ6

№ п/п	Исходная твер-	Твердость после	Твердость после
	дость, МПа	закалки, МПа	искусственного
			старения, МПа

Контрольные вопросы

- 1. Охарактеризуйте титан и сплавы на его основе.
- 2. Каково влияние легирующих элементов на свойства титановых сплавов?
 - 3. Дайте характеристику сплаву ВТ6.
- 4. Какими особенностями обладают аналоги сплава ВТ6 для 3D-печати?
 - 5. Какие структурные особенности у титановых сплавов?
 - 6. Что такое нитинол?
- 7. Перечислите виды термообработки для титановых сплавов.
 - 8. Какова цель проведения закалки для титановых сплавов?
- 9. Какие фазовые превращения протекают с титановых сплавами при старении?

Лабораторная работа № 3

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Цель работы: изучить маркировку, применение и влияние термической обработки на структуру и свойства алюминиевых сплавов.

Приборы и материалы: лабораторные камерные электропечи, образцы сплавов алюминия, закалочный бак с водой, щипцы, прибор типа Роквелла ТК-2M, индентор — стальной шарик.

Теоретическая часть.

Алюминий имеет гранецентрированную кубическую решетку (с периодом a=0,40496нм при 20°C), его температура плавления составляет 660,37°C, а плотность – 2,699 г/см³ (при 20°C). Значения теплопроводности и электропроводности составляют примерно 2/3 от соответствующих значений для меди. Алюминиевые сплавы подразделяют на деформируемые, литейные и порошковые, а также на термически упрочняемые и термически неупрочняемые.

Концентрация легирующих элементов в алюминиевых сплавах отражены в табл. 1. Промышленные литейные алюминиевые сплавы согласно ГОСТ 1583-93 маркируют буквой A, за которой следуют буквы, обозначающие легирующий элемент: К – Si, M – Cu, Mг – Mg, Ц – Zn, H – Ni, Кд – Cd. Цифры после обозначения элемента указывают среднее его содержание. Если концентрация элемента не превышает 1,5 %, то после его обозначения цифры не проставляют. Буквы *ч* или *пч* в конце марки (чистый, повышенной чистоты) указывают на пониженное содержание примесей.

Для повышения пластичности литейные алюминиевые сплавы подвергают закалке, а для повышения прочности, кроме того, и старению. Эти состояния обозначают по ГОСТ 1583–93 как Т4 и Т6 (Т5, Т7) соответственно (табл. 2).

Отличительная особенность алюминия заключается в его высокой теплопроводности, в связи с чем проблема прокаливаемости не имеет особой остроты. Склонность алюминия и его сплавов к взаимодействию с газами, составляющими атмосферу печи, невелика. Поэтому до последнего времени не возникало особой необходимости в применении защитных атмосфер при термической обработке алюминиевых сплавов.

Для алюминиевых сплавов наибольшее распространение получили три вида термической обработки: отжиг, закалка и старение.

Таблица 1 Химический и фазовый составы промышленных литейных сплавов (без учета малых добавок и примесей)

Базовая		Содерж	ание, %		Фазовый состав	Фазы-	$T_{\rm E}$,
система	Si	Mg	Cu	Zn	эвтектик	упрочнители*	°C
Al-Si	4,5-13	_	_	_	(Al)+(Si)		577
Al-Si-Mg	6-11	0,1-0,6	_	_	(Al)+(Si)+Mg ₂ Si (β)	β', β"	555
Al–Si–Cu	7-13	_	1,5-5	_	$(A1)+(Si)+AI_2Cu(\theta)$	θ', θ"	525 :
Al-Si-Cu-Mg	4-23	0,2-1,1	0,5-8	_	$(Al)+(Si)+Al_2Cu+$	θ' , θ'' , β' , β'' ,	505
Al-Si-Cu-Mg-Zn	6-10	0,1-0,5	0,3-1,5	5-12	+Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ (Q) (Al)+(Si)+Al ₂ CU+ +Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ (Q)	S (Al ₂ CuMg) θ', θ", β', β", S (Al ₂ CuMg)	505
Al–Cu	_	_	3,5-11	_	$(A1)+A1_2CU$	θ', θ"	548
Al-Mg	_	2,5-12	_	_	$(A1)+A1_8Mg_5$	_	450
Al-Mg-Zn	_	0,5-2,4	_	2,5-6,5	$(A1)+MgZn_2(\eta)+$	η ,η' Τ'	475
Al–Zn–Mg–Cu		1,5-2,5	0,4-1,5	5-8	$+Al_3Mg_2Zn$ (T) (Al)+M+T (Al,Cu,Mg,Zn)	η, η'	470 475
	Al-Si-Cu Al-Si-Cu Al-Si-Cu-Mg Al-Si-Cu-Mg Al-Si-Cu-Mg-Zn Al-Cu Al-Mg Al-Mg Al-Mg	система Si Al-Si 4,5-13 Al-Si-Mg 6-11 Al-Si-Cu 7-13 Al-Si-Cu-Mg 4-23 Al-Si-Cu-Mg-Zn 6-10 Al-Cu - Al-Mg - Al-Mg-Zn -	система Si Mg Al-Si 4,5-13 - Al-Si-Mg 6-11 0,1-0,6 Al-Si-Cu 7-13 - Al-Si-Cu-Mg 4-23 0,2-1,1 Al-Si-Cu-Mg-Zn 6-10 0,1-0,5 Al-Cu - - Al-Mg - 2,5-12 Al-Mg-Zn - 0,5-2,4	система Si Mg Cu Al-Si 4,5-13 — — Al-Si-Mg 6-11 0,1-0,6 — Al-Si-Cu 7-13 — 1,5-5 Al-Si-Cu-Mg 4-23 0,2-1,1 0,5-8 Al-Si-Cu-Mg-Zn 6-10 0,1-0,5 0,3-1,5 Al-Cu — — 3,5-11 Al-Mg — 2,5-12 — Al-Mg-Zn — 0,5-2,4 —	система Si Mg Cu Zn Al-Si 4,5-13 - - - Al-Si-Mg 6-11 0,1-0,6 - - Al-Si-Cu 7-13 - 1,5-5 - Al-Si-Cu-Mg 4-23 0,2-1,1 0,5-8 - Al-Si-Cu-Mg-Zn 6-10 0,1-0,5 0,3-1,5 5-12 Al-Cu - - 3,5-11 - Al-Mg - 2,5-12 - - Al-Mg-Zn - 0,5-2,4 - 2,5-6,5	система Si Mg Cu Zn эвтектик Al-Si 4,5-13 — — — (Al)+(Si) Al-Si-Mg 6-11 0,1-0,6 — — (Al)+(Si)+Mg ₂ Si (β) Al-Si-Cu 7-13 — 1,5-5 — (Al)+(Si)+Al ₂ Cu(θ) Al-Si-Cu-Mg 4-23 0,2-1,1 0,5-8 — (Al)+(Si)+Al ₂ Cu+ Al-Si-Cu-Mg-Zn 6-10 0,1-0,5 0,3-1,5 5-12 (Al)+(Si)+Al ₂ Cu+ +Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ (Q) (Al)+(Si)+Al ₂ Cu+ +Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆ (Q) (Al)+(Si)+Al ₂ Cu+ Al-Cu — 3,5-11 — (Al)+Al ₂ Cu Al-Mg — 2,5-12 — — (Al)+Al ₈ Mg ₅ Al-Mg-Zn — 0,5-2,4 — 2,5-6,5 (Al)+MgZn ₂ (η)+ Al-Zn-Mg-Cu 1,5-2,5 0,4-1,5 5-8 (Al)+M+T	системаSiMgCuZnэвтектикупрочнители*Al-Si $4,5-13$ ———(Al)+(Si)—Al-Si-Mg $6-11$ $0,1-0,6$ ——(Al)+(Si)+Mg2Si (β)β', β"Al-Si-Cu $7-13$ — $1,5-5$ —(Al)+(Si)+Al2Cu(θ)θ', θ"Al-Si-Cu-Mg $4-23$ $0,2-1,1$ $0,5-8$ —(Al)+(Si)+Al2Cu+

Таблица 2 Обозначение видов термообработки для литейных алюминиевых сплавов

Вид термообработки	Обозначение
вид термообработки	Обозначение
Без термообработки	_
Искусственное старение после литья (без закалки)	T1
Отиг	T2
Закалка (плюс естественное старение)	T4
Закалка и неполное искусственное старение	T5
Закалка и старение на максимальную прочность	T6
Закалка и стабилизирующий отпуск (перестаривание)	T7
Закалка и смягчающий отпуск	Т8

Наиболее распространенными алюминиевыми сплавами для получения изделий с помощью методов аддитивных технологий являются AlSi10Mg, AlSi12-A, AlSi7Mg0,6, AlSi9Cu3 и др.

Сплав **AlSi10Mg-0403** является аналогом алюминиевого сплава (аналог АК9ч). Он состоит из алюминиевой основы, легированной кремнием с массовой долей до 10 %, небольшим количеством магния

и железа и другими незначительными элементами (табл. 3). Наличие в составе кремния делает сплав тверже и прочнее, чем чистый алюминий благодаря формированию соединения Mg_2Si .

Таблица 3 Химический состав сплава AlSi10Mg-0403, масс.%

Al Si	Si	Si Ma	Fe	Cu	Mn	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	
Al	51	Mg		не более							
основа	9,0- 11,0	0,2- 0,45	0,55	0,05	0,45	0,05	0,10	0,05	0,05	0,15	

Алюминиевый сплав **AlSi12-A** — это легированный порошок (аналог российской силумина марки AK12) на основе алюминия AlSi12-A LMF. Разработан и протестирован специально для использования в системах TruPrint. Детали, выполненные из данного порошка, по своему составу соответствуют устойчивому к коррозии алюминиевому сплаву 3.2582 (AMr4.5). По химическому составу такие детали отвечают требованиям стандарта DIN EN 1706 и даже превосходят их по прочности и твердости. Данный сплав не является термически упрочняемым. Химический состав приведен в табл. 4.

Таблица 4 Химический состав сплава AlSi12-A, масс.%

Al	Si	Mn	Cu	Zr	Mg	Zn	Ti	остальных примесей
		не более						
84,3-90	10-13	0,5	0,6	0,1	0,1	0,3	0,1	2,7

Этот сплав обладает низким удельным весом, высокой прочностью при литье в кокиль и под давление (157 МПа), достаточной твердость, высокой термостойкостью, но низкой пластичностью (относительное удлинение не более 3%).

Этот сплав плохо обрабатывается резанием и давлением (прокатка), но для него характерна повышенная жидкотекучесть. Ввиду этого, он чрезвычайно востребован в производстве различных деталей, которые способны работать при температуре до 200 градусов. Для их получения используют разнообразные методы: объемная печать, а также литье под давлением, в песок и в металлические формы. В дальнейшем из отливок изготавливают детали для бытовой техни-

ки, горно-металлургической, авиастроительной, машиностроительной отраслей промышленности.

Сплав используется для изготовления картеров, поршней, блоков цилиндров, мясорубок, теплообменников, корпусов помп, трубопроводной арматуры, переходников и др. сложнопрофильных деталей.

AlSi7Mg0,6 (российский аналог **АК7ч или АЛ9)** – сплав на основе алюминия, который часто используется в тех случаях, когда в число требований входят отличная теплопроводность, хорошая коррозионная стойкость и устойчивость к деформации. Применяется в автомобильной и аэрокосмической отрасли, для прототипирования, а также в научных исследованиях. Сплав обладает неплохой прочностью 225МПа, малой усадкой (1%), но низкой пластичностью (1...4%). Химический состав этого сплава приведен в табл. 5.

Таблица 5 Химический состав сплава AlSi7Mg0,6, масс.%

Al	Si	Mg	Fe	Cu	Mn	Ве	Zn	Pb	Sn	остальных примесей
			не более							
89,6- 93,8	6-8	0,2- 0,4	1,5	0,2	0,5	0,1	0,10	0,05	0,01	2

AlSi9Cu3 (российский аналог AK8M3) — сплав на основе алюминия, кремния и меди, который отличается низкой плотностью, хорошей высокотемпературной прочностью и коррозионной стойкостью. Прекрасно подходит для технологии SLM. Сплав применяется для изготовления силовых и герметичных деталей, работающих при температурах до +250 °C. По сравнению со сплавом AlSi7Mg0,6 он имеет повышенный предел прочности порядка 390 МПа и относительное удлинение достигает 5 %. Химический состав этого сплава приведен в табл. 6.

Таблица 6 **Химический состав сплава AlSi9Cu3, масс.%**

Al	Si	Mg	Ti	Cu	Be	Zn	Fe	Zr	Cd	остальных примесей		
								не более				
85,4- 89,65	7- 8,5	0,2- 0,45	0,1- 0,25	2,5 - 3,5	0,05- 0,25	0,5- 1	0,4	0,1 5	0,15	0,6		

Основы термической обработки алюминиевых сплавов. Термическая обработка слитков и деформированных полуфабрикатов является мощным средством воздействия на их структуру и свойства. Большое разнообразие структур, которые могут быть получены в алюминиевых сплавах после различной термообработки результат различной степени отклонения сплавов от термодинамически равновесного состояния при комнатной температуре.

Равновесная структура промышленных алюминиевых сплавов, суммарное содержание легирующих компонентов в которых, за редким исключением, не превышает 15-18%, представляет собой твердый раствор с низким содержанием легирующих компонентов (десятые доли процента) с включениями интерметаллидных фаз Al2Cu, Al2CuMg, MgZn2, Mg2Si и т.д.

При таком фазовом составе сплавы, как правило, обладают низкой прочностью и очень высокой пластичностью. Самой неустойчивой при комнатной температуре структурой в алюминиевых сплавах, имеющих фазовые превращения в твердом состоянии (термически упрочняемых сплавах), является пересыщенный твердый раствор легирующих компонентов в алюминии, концентрация которых может в десятки раз превышать равновесную. При такой структуре алюминиевые сплавы также пластичны, но значительно прочнее, чем в равновесном состоянии.

Для достижения максимальной прочности термически упрочняемых сплавов необходимо за счет регламентированных нагревов получить некоторую промежуточную структуру, которая соответствует начальным стадиям распада пересыщенного твердого раствора.

Для алюминиевых сплавов широкое распространение в металлургическом производстве получили три основных вида термообработки: отжиг, закалка и старение.

Отмиг полуфабрикатов применяется в тех случаях, когда возникшее по тем или иным причинам неравновесное состояние сплава обусловливает появление нежелательных свойств, чаше всего пониженной пластичности.

Применительно к алюминиевым сплавам наиболее распространены три разновидности неравновесных состояний:

1. Неравновесное состояние, свойственное литым сплавам. Скорость охлаждения сплавов при кристаллизации слитков значительно превышает скорости охлаждения, необходимые для равновесной кристаллизации. Особенности литой структуры деформируемых

алюминиевых сплавов, в частности неравновесная эвтектика по границам дендритных ячеек в виде почти непрерывных ободков интерметаллидных фаз, обусловливают пониженную пластичность слитков, особенно из высокопрочных (высоколегированных) сплавов, а отсюда трудности их деформирования.

- **2.** Неравновесное состояние, вызванное пластической деформацией, особенно холодной.
- 3. Неравновесное состояние, являющееся результатом предыдущей упрочняющей обработки (закалки и старения). Основная особенность такого состояния — присутствие в сплаве более или менее пересыщенного (легирующими компонентами) твердого раствора с дисперсными выделениями интерметаллидных фаз. Между этим неравновесным состоянием и двумя выше рассмотренными имеется принципиальное различие: оно может быть получено только в сплавах, претерпевающих фазовые превращения в твердом состоянии, т.е. в термически упрочняемых сплавах, в то время как два других состояния наблюдаются и в сплавах без фазовых превращений в твердом состоянии, и в сплавах с такими превращениями.

В соответствии с тремя рассмотренными выше разновидностями неравновесных состояний, различают три разновидности отжига:

- 1) гомогенизирующий отжиг слитка, или гомогенизация;
- 2) Рекристаллизационный и дорекристаллизационный отжиг деформированных изделий после обработки давлением;
- **3)** гетерогенизационный отжиг, как правило, термически упрочненных полуфабрикатов (дораспад пересыщенного твердого раствора и коагуляция выделившихся интерметаллидов) с целью разупрочнения.

Гомогенизация — разновидность отжига, которая применяется при производстве деформированных полуфабрикатов. Гомогенизация слитка — первая термическая обработка в технологическом процессе.

Рекристаллизационный отжиг наиболее распространен в качестве промежуточной термической обработки между операциями холодной деформации или между горячей и холодной деформацией.

Дорекристаллизационным отжигом является неполный отжиг, который применяют в качестве окончательной термообработки с целью получения полуфабрикатов (обычно листов) с промежуточными свойствами — между свойствами нагартованного состояния (высокая прочность и низкая пластичность) и рекристаллизованного, полностью отожженного (низкая прочность и высокая пластичность).

Гетерогенизационный отжиг термически упрочненных полуфабрикатов с целью их разупрочнения применяют только для сплавов, упрочняемых термообработкой. Он необходим в тех случаях, когда полуфабрикаты, упрочненные закалкой и старением, требуется разупрочнить (например, закаленные листы перед холодной штамповкой).

Цель закалки — получить в сплаве предельно неравновесное фазовое состояние (пересыщенный твердый раствор с максимальным содержанием легирующих элементов). Такое состояние обеспечивает, с одной стороны, непосредственное повышение (по сравнению с равновесным состоянием) твердости и прочности, а с другой стороны, возможность дальнейшего упрочнения при последующем старении.

Закалку применяют для сплавов, претерпевающих фазовые превращения в твердом состоянии. В алюминиевых сплавах, используемых в промышленности, наблюдается лишь один вид фазовых превращений; при нагреве интерметаллидные фазы растворяются в алюминии, а при охлаждении вновь выделяются из твердого раствора

Таким образом, закалка возможна только для алюминиевых сплавов, содержащих компоненты, растворимость которых в твердом алюминии возрастает с температурой (Cu, Mn, Si, Zn, Li), причем в количествах, превышающих растворимость при комнатной температуре.

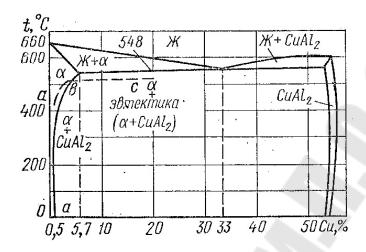
Закалка алюминиевых сплавов заключается в нагреве сплавов до температуры, при которой избыточные интерметаллидные фазы полностью или большей частью растворяются в ствердом растворе, выдержке при данной температуре и быстром охлаждении до комнатной температуры для получения перенасыщенного твердого раствора. На рис. 1 приведена схема диаграммы состояния для системы алюминий—медь, на которой пунктиром показаны зоны нагрева сплавов под закалку.

Время выдержки в печи, необходимое для растворения интерметаллидных фаз, зависит от структуры сплавов, типа печи и толщины изделия и составляет от 10 мин до 3,5 ч. Охлаждение обычно проводят в холодной воде, а фасонных отливок – в подогретой до 50...100 °C.

После закалки изделия подвергают старению естественному или искусственному.

Старение представляет собой выдержку закаленного сплава при некоторых (относительно низких) температурах, при которых начинается распад пересыщенного твердого раствора или в твердом

растворе происходят структурные изменения, являющиеся подготовкой к распаду. *Цель старения* — дополнительное повышение прочности закаленных сплавов.



Puc. 1. Диаграмма состояния Al-Cu

Распадом называют процесс, в результате которого из одной фазы (пересыщенный твердый раствор) образуются две фазы: твердый раствор, обедненный легирующими компонентами и выделения интерметаллидов, отличающиеся от твердого раствора по составу и кристаллической решетке, и отделенные от твердого раствора поверхностью раздела.

Сильная пресыщенность твердого раствора в закаленном сплаве обусловливает его термодинамическую нестабильность. Распад твердого раствора, приближающий фазовое состояние к равновесному, а следовательно, к уменьшению свободной энергии сплава, является самопроизвольно идущим процессом.

Во многих закаленных алюминиевых сплавах подготовительные стадии распада, а иногда и начало собственно распада проходят без специального нагрева, при вылеживании в естественных условиях в цехе, на складе или в другом помещении, в котором хранятся изделия, где температуры обычно находятся в пределах от 0 до 30 °С. В некоторых алюминиевых сплавах (Al-Cu-Mn) подготовка к распаду и начальные стадии распада происходят лишь при нагреве закаленного сплава до температуры 100...200 °С. Смысл этого нагрева - термическая активация диффузионных процессов.

Выдержку закаленных алюминиевых сплавов в естественных условиях (при температуре окружающей среды), которая приводит к

определенным изменениям структуры и свойств (прочность, как правило, повышается), называют *естественным старением*.

Нагрев закаленных алюминиевых сплавов до относительно невысоких температур (обычно в интервале 100...200 °C) и выдержку при этих температурах (в пределах от нескольких часов до нескольких десятков часов) называют *искусственным старением*.

Способность многих алюминиевых сплавов к старению при комнатной температуре обусловила возникновение применительно к алюминиевым сплавам термина "свежезакаленное состояние", т.е. состояние сплава непосредственно после закалки. Свойства алюминиевых сплавов в свежезакаленном состоянии могут значительно отличаться от их свойств спустя определенное время после закалки (в результате естественного старения). Естественное и низкотемпературное искусственное старение связано с тонкими изменениями структуры, которые не обнаруживаются в световом, а в ряде случаев и в электронном микроскопе. И только специальные методы рентгеноструктурного анализа позволили Гинье и независимо от него Престону описать механизм подготовительных стадий распада пересыщенного твердого раствора.

Холодная пластическая деформация закаленных алюминиевых сплавов, которая значительно увеличивает плотность вакансий и дислокаций в решетке, ускоряет распад твердого раствора при прочих равных условиях, поскольку выделение промежуточных фаз предпочтительнее на дефектах кристаллической решетки.

Изменения структуры алюминиевых сплавов при распаде пересыщенных твердых растворов влияют на свойства.

На рис. 2, a схематично показана типичная закономерность изменения прочности закаленных алюминиевых сплавов в зависимости от температуры нагрева при последующей термообработке. Рост прочности связан с первыми стадиями процесса распада пересыщенных твердых растворов образованием зон ГП, с выделением промежуточных метастабильных Θ "- Θ '- Φ 3 (в сплавах Al-Cu). Последующие стадии - нарушение когерентности выделений метастабильных Φ 3, образование и коагуляция стабильных Φ 3 – обусловливают снижение прочности.

Экспериментальные кривые изменения прочности дуралюмина в зависимости от температуры и продолжительности старения показаны на рис. 2, б. Температуру старения алюминиевых сплавов выбирают экспериментально, она обычно соответствует либо образованию

в пересыщенных твердых растворах зон ГП, либо выделению метастабильных когерентных фаз.

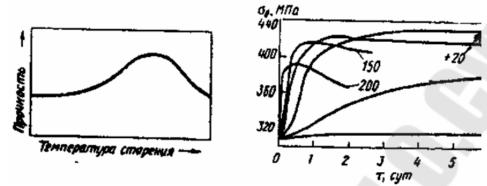


Рис. 2. Типичная закономерность изменения прочности закаленных алюминиевых сплавов в зависимости от температуры старения (а) и кривые изменения прочности дуралюмина в зависимости от продолжительности старения при различных температурах (б), (числа на кривых, t $^{\circ}$ C)

При выборе режима старения (температура и продолжительность), как правило, исходят из условия обеспечения максимальной прочности. Температура старения на максимальною прочность для различных алюминиевых сплавов колеблется от 20 °С (комнатная) до 200 °С. В последнее время, однако, нередки случаи, когда при выборе режима старения определяющими являются другие свойства (например, коррозионная стойкость) и при этом приходится мириться с некоторым снижением прочностных характеристик сплава.

Согласно ГОСТ 4784 — 97* для сплава Д16 рекомендуется цифровое обозначение 1160: первая цифра 1 означает основу сплава - алюминий; вторая цифра 1 - добавка меди и магния; 6 - номер сплава. Последняя цифра 0 - обозначает деформируемый сплав. Химический состав сплава Д16 дан в табл. 7.

Таблица 7 Химический состав сплава Д16, %

		3.6	3.6	Примеси				
Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Sl	Zn	Ti	Ni
Основа	3,8-4,9	1,2-1,8	0,8-0,9	0,5	0,5	0,3	0,1	0,1

Практическая часть

- 1. Познакомиться с химическим составом, структурой, свойствами, термообработкой и применением сплава Д16.
- 2. Познакомиться с технологией и обосновать режимы термической обработки сплава Д16: температура, время выдержки, скорость охлаждения.
 - 3. Измерить твердость HRB сплава Д16 в исходном состоянии.
 - 4. Выполнить закалку с 500°С.
 - 5. Измерить твердость по шкале HRB.
- 6. Выполнить искусственное старение при 150°C в течение 30 мин.
 - 7. Измерить твердость образцов после искусственного старения.
 - 8. Полученные данные свести в таблицу.

Требования к отчету

- 1. Указать цель работы.
- 2. Описать используемое оборудование, инструменты, материалы.
- 3. Привести химический состав, структуру, свойства, применение сплава Д16.
 - 4. Дать обоснование выбора режима термической обработки.
 - 5. Привести результаты экспериментов (табл. 8).
- 6. Дать анализ полученных результатов и сделать вывод по работе.

Таблица 8 Результаты экспериментальных данных термической обработки сплава Д16

№ п/п	Исходная твер- дость, МПа	Твердость после закалки, МПа	Твердость после искусственного		
		,	старения, МПа		
	/				

Контрольные вопросы и задания

1. Охарактеризуйте алюминий и сплавы на его основе.

- 2. Какие легирующие элементы входят в состав алюминиевых сплавов?
 - 3. Дайте характеристику сплаву AlSi10Mg.
 - 4. Отразите особенности сплава AlSi12-A.
 - 5. Какими свойствами обладает сплав AlSi7Mg0,6?
 - 6. Дайте характеристику сплаву AlSi9Cu3.
- 7. Перечислите виды термообработки для алюминиевых сплавов.
- 8. Какова цель проведения закалки для алюминиевых сплавов?
- 9. Какие фазовые превращения протекают с алюминиевыми сплавами при старении?
- 10. Для чего необходимо проведения отжигов для изделий из алюминиевых сплавов?
 - 11. Что такое возврат при старении?

Лабораторная работа № 4

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СПЛАВОВ

Цель работы: знакомство с составом сталей, термической обработкой, структурой и свойствами высокохромистых сплавов.

Оборудование и материалы: образцы высоколегированных сплавов, лабораторная тигельная печь, закалочная ванна, полировально-шлифовальная машина, микроскоп металлографический, реактивы для травления микрошлифов, прессы определения твердости по методам Бринелля и Роквелла.

Теоретическая часть

Высокохромистые стали мартенситного класса. Хром является основным легирующим элементом для получения сталей с особыми химическими свойствами, т. к. под влиянием хрома повышается устойчивость стали против окисления и разъедания различными химическими веществами.

Химические свойства металлов зависят от химического сродства металла к кислороду и от способности пассивироваться, т. е. покрываться тонкой защитной (пассивной) пленкой окислов. Хром легко пассивируется, в первые моменты окисления на его поверхности образуется тончайшая прозрачная плотная пленка окислов, она изолирует металл от коррозионной среды и предохраняет его от дальнейшего химического разрушения При окислении стали, содержащей более 13% Сг, на ее поверхности вместо рыхлой пленки окисла железа появляется плотна» пассивная пленка окислов хрома. Такая сталь получила название "нержавеющей". Хромистые нержавеющие стали, содержащие 0,1...0,4% С и более 13...14% Сг, не поддаются коррозии при воздействии влажного воздуха, воды, некоторых кислот, щелочей и многих других реагентов. Однако находясь в таких кислотах, как фтористая, соляная и тому подобных, эти стали реагируют со средой как обычные углеродистые стали.

Структура и свойства сталей зависят от содержания углерода и хрома. Стали с низким содержанием углерода (менее 0.1%) и повышенным содержанием хрома (более 15%) являются ферритными и не закаливаются. Стали с меньшим количеством хрома и таким же со-

держанием углерода попадают при нагреве в аустениную область, ограниченную "петлей", при охлаждении претерпевают $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение с образованием мартенсита (табл. 1).

Перемещение эвтектоидной точки в сторону меньших содержаний углерода с повышением содержания хрома и уменьшением скорости мартенситного превращения способствуют повышению прокаливаемости хромистых сталей. Полную способность к закалке стали приобретают только после нагрева до более высоких температур, что связано с медленным растворением карбидов хрома при высоких температурах.

Tаблица 1 Химический состав хромистых нержавеющих сталей

Марки	Массовая доля элементов, %							
стали	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	
08X13	0,08	0,6	0,6	11-13	0,6	0,25	0,30	
12X13	0,09- 0,15	0,6	0,6	12-14	0,6	0,25	0,30	
30X13	0,25- 0,34	0,6	0,6	12-14	0,6	0,25	0,30	
40X13	0,35- 0,44	0,6	0,6	12-14	0,6	0,25	0,30	

Так при нагреве до температуры $800...900^{\circ}$ С сталь слабо закаливается, лишь небольшое количество карбидов переходит в твердый раствор. Нагрев до температур выше 900° С вызывает более быстрое растворение карбидов в твердом растворе и при закалке получают сталь большей твердости. В сталях мартенситного класса наличие карбидов задерживает рост зерен при нагреве стали под закалку до тех пор, пока не достигается температура перехода в область δ -феррита. Нагрев стали выше температуры 1050° С уже способствует выделению из аустенита δ -фазы (феррита). Полный переход в δ -ферритную область при нагреве наблюдается в интервале температур более $1200...1350^{\circ}$ С.

Структура стали после закалки на воздухе или в масле полностью мартенситная, твердость и прочность этих сталей увеличивается с повышением содержания углерода. Однако при высоком содержании углерода в структуре стали после закалки могут присутствовать карбиды.

После закалки на воздухе или в масле в стали появляются большие внутренние напряжения, которые способны вызвать саморастрескивание. В связи с чем закаленные образцы рекомендуют сразу после закалки подвергать отпуску. Низкотемпературный отпуск способствует снятию внутренних напряжений. Повышение температуры отпуска может принести к снижению твердости (особенно при температуре 500-550°C) и падению ударной вязкости, а также ухудшению коррозионной стойкости. Отпуск в интервале температур 400...600°C и 450...550°C не рекомендуется.

Кроме твердых α - и γ -растворов в структуре железохромистых сталей при температуре ниже 850° С присутствует σ -фаза (FeCr). В свободном состоянии эта фаза очень хрупкая, твердая и немагнитная.

Скорость образования о-фазы зависит от содержания хрома, температуры, длительности нагрева и состояния материала перед ее выделением (наличие наклепа, величины зерна). Чем выше температура в области образования о-фазы, сильнее наклеп и ниже температура конца прокатки, тем больше скорость ее образования. При нагреве стали выше температуры образования офазы, она полностью переходит в твердый раствор. Медленное охлаждение или длительные выдержки при пониженных температурах способствуют ее выделению. При быстром охлаждении о-фаза не образуется. Выделение офазы сопровождается большими объемными изменениями и является причиной высокой хрупкости стали. В большинстве хромистых сталей скорость образования а - фазы настолько мала, что при сварке и обработке металлов давлением она практически не образуется. При исследовании микроструктуры α-фаза имеет вид белой или желтоватой составляющей и выявляется специальным травителем. От карбидов о-фазу можно отличить путем окислительного нагрева ее до цветов побежалости: о-фаза имеет более высокое содержание хрома и тускнеет меньше, чем карбиды.

У хромистых сталей различают несколько видов хрупкости.

Xладноломкость — хрупкость при низких температурах. Проявляется у ферритных сталей в чувствительности к надрезу и падения ударной вязкости при температуре -100...+100 °C. Поэтому детали, подвергающиеся нагреву и охлаждению до низких температур, т.е. воздействию теплосмен и напряжений, не должны иметь резких переходов в сечениях.

Хрупкость при низком отпуске (475°C) – появляется в результате длительного нагрева или медленного охлаждения стали в интерва-

ле температур 400...540°С и проявляется в резком снижении ударной вязкости и повышении пластичности. Эту хрупкость можно снять нагревом стали до более высоких температур. Однако чтобы избежать выделение σ-фазы, нагрев не должен быть длительным. Для сталей, содержащих не более 20 % хрома, рекомендуется кратковременный нагрев в течение 0,5...1 ч при температурах 760...800°С Отпускная хрупкость у хромистых сталей, особенно в массивных деталях, может появляться в результате сварки - поэтому такие детали рекомендуется подвергать высокому отпуску при 600°С.

Xрупкость при повышенном отпуске — возникает при длительном нагреве стали при температурах 540...580°C и связана с образованием σ -фазы.

Высокотемпературная хрупкость – появляется в результате высокого нагрева стали до температур порядка 1100...1200°C. В этом температурном интервале возможно выделение δ-феррита, что и способствует охрупчиванию стали. При высокотемпературном нагреве ферритных и полуферритных сталей увеличивается растворимость карбидных и интерметаллидных фаз в твердом растворе. Одновременно растет зерно. При быстром охлаждении пересыщенный раствор распадается с выделением этих фаз в самих кристаллах и, особенно, по границам зерен, сообщая стали высокую хрупкость. Отжиг при температурах 730...780°C способствует образованию и коагуляции карбидов, а тем самым снятию напряжений с кристаллической решетки феррита. Это устраняет хрупкость и повышает коррозионную стойкость стали. Уменьшение содержания углерода до 0,003% и выплавка хромистых сталей в вакууме исключает высокотемпературную хрупкость. У мартенситных сталей эта хрупкость появляется при температурах 1150...1200°C, у полуферритных – при температурах 1000...1100°C.

Сталь марки 20X13 имеет более высокую твердость и применяется для деталей, подвергающихся ударным нагрузкам, от которых требуется повышенная пластичность (лопатки паровых турбин, клапаны гидравлических прессов, арматура крекинг-установок, работающих при повышенных температурах). При отпуске стали при температуре 450...550°C наблюдается снижение ударной вязкости и коррозионной стойкости. Для деталей изготовленных из стали 20X13, применяют термическую обработку, состоящую из закалки при температуре 1000...1020°C на воздухе или в масле и высокого отпуска (температуре 720...750°C с охлаждением на воздухе).

Стали марок 30X13 и 40X13 обладают свойствами, близкими к инструментальным сталям, и их применяют в тех случаях, когда от материала требуется высокая твердость и коррозионная стойкость (режущий и хирургический инструмент, пружины, шариковые подшипники).

Сталь марки 30X13 используют для валов, крекинг-насосов, пружин, болтов, гаек и других деталей, работающих до температуры 400...450° С в условиях высоких напряжений и агрессивной среды. Из стали марки 40X13 изготавливают пружины, подшипники, режущий и мерительный инструмент.

Стали претерпевают мартенситное превращение при температуре 225°C. Температура закалки выше 1050°C не рекомендуется, так как увеличивается количество остаточного аустенита. Для стали марки 40X13 уменьшается твердость после закалки. Наилучший режим для закалки стали при температуре 980...1050°C, выдержка 15...20 мин и охлаждение в подогретом масле или на воздухе (твердость 53...56 HRCэ). Сразу же после закалки во избежание самопроизвольного растрескивания изделия подвергают отпуску.

StainlessSteel GP1 — это легированная нержавеющая сталь в виде порошка. Этот вид стали отличается высокой коррозионной устойчивостью и механическими свойствами, в частности пластичностью, и применяется в инженерных целях. Этот материал отлично подходит для 3D-печати прототипов, мелкой серии изделий, запасных частей и различных индивидуальных изделий.

Детали, выращенные на 3D-принтере из StainlessSteel GP1, можно подвергать различной финишной обработке: на электроэрозионном станке, дробеструйной обработке, полировке и т.д..

Применяется сплав StainlessSteel GP1:

- для решения инженерных задач: создание функциональных прототипов, индивидуализированных изделий, запасных частей:
 - изготовления изделий с высокой устойчивостью к коррозии;
- изготовления деталей с повышенной жесткостью и пластичностью.

Химический состав сплава StainlessSteel GP1 приведен в табл. 2.

Таблица 3

Химический состав сплава StainlessSteel GP1, ма

Fe	Cr	Cu	Ni	С	C Mo Mn			Nb		
	CI	Cu	111	не более						
основа	15-17.5	3-5	3-5	0.07	0.5	1	1	0.45		

Нержавеющая сталь StainlessSteel PH1 характеризуется хорошей коррозионной стойкостью и отличными механическими характеристиками. Более того, путем дополнительной термической обработки достигается еще более высокая прочность (так называемого явление

термического старения при 1038 °C). Материал прочно обосновался в

таких областях как медицина, самолетостроение, прототипирование деталей. Детали, изготовленные из нержавеющий стали РН1, могут быть впоследствии обработаны на механических, пескоструйных и электроэрозионных станках, сварены, отполированы или покрыты другим материалом.

Химический состав сплава StainlessSteel РН1 приведен в табл. 3.

Химический состав сплава StainlessSteel PH1, масс.%

Fe	Cr	Cu	Ni	Ni Nb+Ta C P			Mn	Si	S
		Cu	111	NU+1a	не более				
основа	15	3,5	4,5	0,3	0,07	0,04	1	1	0,03

Высокохромистые стали аустенитного класса. Аустенитная хромоникелевая сталь широко применяется в технике, благодаря хорошей коррозионной стойкости от низких до повышенных температур. Это один из основных коррозионностойких и жаропрочных материалов.

Основные легирующие элементы этих сталей – Сг и Ni. Эти элементы входят в состав стали в определенном количестве. Они влияют на структурные составляющие стали, соответственно своему содержанию в ней и взаимодействию между собой и другими элементами.

Хром является элементов замыкающим γ-область и значительно повышающим коррозионную стойкость. Введение в сталь, содержащую 18% хрома, никеля увеличивает γ-область. Увеличение содержания никеля влияет на микроструктуру и фазовый состав стали, а именно: повышает количество аустенита при температурах нагрева под закалку, при низком содержании никеля он (аустенит) полностью превращается в мартенсит или частично, никель снижает температуру мартенситного превращения (М_Н — понижается). Точка начала мартенситного превращения в стали, содержащей 8% никеля несколько ниже комнатной температуры. Сталь с 18% хрома и 8% никеля считается аустенитной, хотя и может содержать небольшое количество δферрита. В присутствии 0,1% С сталь 18-8 % при температурах более 900°С полностью аустенитная. Аустенит превращается в мартенсит либо при обработке холодом, либо при холодной пластической деформации.

Из этого следует, что:

- а) при малом содержании хрома углерод действует как астенитобразующий элемент.
- б) для стали с 18% хрома требуется минимальное количество никеля для получения полностью аустенитной структуры.
- в) при содержании хрома > 18% преобладает его ферритообразующая способность и для получения аустенита требуется введение большого количества никеля.

Термическая обработка аустенитных сталей заключается в закалке их от 1100...1050°С в воде. После такой обработки сталь имеет высокую пластичность и вязкость, которая сохраняется до низких температур (-160°С) и может быть использована до температур >600°С. В связи с этим, данные стали применяют для ответственных деталей машин и аппаратов, работающих при особо низких температурах.

При комнатной температуре скорость диффузии углерода и хрома очень мала. С повышением температуры более 400°С увеличивается подвижность атомов и их способность к диффузии, что приводит к образованию и выделению карбидов из перенасыщенного твер-

дого раствора. Выделение карбидов начинается при 400...500°С, но вследствие малой скорости диффузии в этом интервале температур процесс образования карбидов идет очень медленно и преимущественно по границам зерен. При 600...700° С скорость диффузии увеличивается, карбиды выделяются быстрее, в большом количестве и более крупные. При 800...900°С образование карбидов происходит еще быстрее, сопровождается усиленной коагуляцией, поэтому число карбидов уменьшается, а размеры их увеличиваются. При температуре выше 900°С наряду с коагуляцией начинается обратный процесс перехода карбидов в твердый раствор с образованием однофазной аустенитной структуры.

Изучение фазового состава аустенитных хромоникелевых сталей после различных режимов термической обработки позволило установить, что при умеренных температурах выделяются преимущественно карбиды хрома типа $Cr_{23}C_6$. Выделение карбидов хрома из аустенита при отпуске сталей 18-8 % приводит к появлению межкристаллитной коррозии.

Согласно существующим в настоящее время представлениям межкристаллитная коррозия связана с особенностями перераспределения углерода при различной термической обработке.

При выделении карбидов хрома на границах зерен вследствие недостатка времени для выравнивания состава аустенита происходит обеднение приграничных участков хрома. Когда концентрация хрома в этих участках станет ниже 12% (концентрации, обеспечивающей устойчивость стали против коррозии) коррозия будет распространятся по границам зерен аустенита. Существенное влияние оказывает и наружный слой карбидов. Как показывают электронномикроскопические исследования в стали 18-8% при температурах и выдержках, вызывающих появление чувствительности к межкриталлитной коррозии, карбиды $Cr_{23}C_6$ выделяются в тонкодисперсном виде.

При температурах выше 500° С в хромоникелевых аустенитных сталях может выделяться σ -фаза, которая образуется очень медленно. Выделение σ -фазы ускоряется приложением растягивающей нагрузки или предварительной холодной деформацией. σ -фаза представляет собой твердый раствор хрома в железе с концентрацией >45% хрома (с тетрагональной решеткой), растворимость углерода в нем небольшая и составляет менее 0,016% при 600° С.

В σ-фазе растворяются кремний, никель, марганец, молибден. Титан, ниобий или ванадий не предотвращают выделение σ-фазы.

Образование ее сопровождается уменьшением объема. При повторном нагреве выше 800° С σ -фаза снова растворяется в аустените. Вследствие твердости и хрупкости этой фазы ее выделение ухудшает прочностные свойства стали. На коррозионную стойкость σ -фаза не влияет. Образованию σ -фазы обычно предшествует выделение карбида $Me_{23}C_6$, обогащенного хромом. Возможно, что $Me_{23}C_6$ является промежуточной фазой по отношению к σ -фазе, которая также обогащена хромом.

Для улучшения свойств стали 18-8 % необходимо в первую очередь стабилизировать ее карбиды. Если карбиды будут стойкими, т.е. в меньшей степени будут растворяться и выделяться из раствора в процессе термической обработки, то тем самым будет стабилизирован весь состав стали, так как обеднение твердого раствора хромом происходит, главным образом, за счет образования его карбидов. Кроме этого, стабильные карбиды будут располагаться по всему объему зерна, а не только по границам. С этой целью сталь дополнительно легируют ниобием, титаном, вольфрамом. Наша промышленность выпускает кислостойкую сталь 12X18H10T с добавлением 0,5...0,7% титана (табл. 4).

Таблица 4 Химический состав стали 12X18H9T, масс.%

Ī	C	Si Mn Cr Ni Ti		T;	S	P		
	C	31	IVIII	CI	INI	11	не б	олее
	0,12	0,8	1-2	17-19	8-9,5	0,5-0,7	0,020	0,035

Титан образует инертные карбиды, располагающиеся по всему объему зерна и мало влияющие на механические свойства стали. Стойкость против межкристаллитной коррозии значительно повышается. Остаточный титан входит в твердый раствор и упрочняет его. При отношении содержания титана к углероду равному 4 весь углерод связывается в карбиды, где он и остается при нагреве до высоких температур. При закалке твердость стали высокая и не увеличивается после отпуска. Если же отношение титан-углерод больше 4, то избыток титана переходит в раствор; твердость после закалки также низкая, но повышается при отпуске за счет дисперсионного твердения при выделении титанидов железа.

При больших содержаниях титана (>3%) в аустенитных нержавеющих сталях после закалки и отпуска при 500°С эффект дисперси-

онного твердения увеличивается и твердость стали повышается до >500 HB, что дает возможность использовать ее для режущего инструмента, например, хирургического.

Титан повышает теплоустойчивость стали, так как его карбид, как упрочняющая фаза, стоек при высоких температурах и медленно коагулирует. Титан увеличивает стойкость против водородной хрупкости, трещин, флокенов, которые образуются от воздействия водорода при высоких температурах и давлениях. Чтобы это влияние титана проявилось в полной мере, необходимо связать весь углерод в карбиды.

EOS MaragingSteel MS1 — это легированная ультра-прочная сталь в виде мелкой пудры. Эта сталь обладает очень хорошими механическими свойствами и поддается термообработке при помощи упрочнения старением. Благодаря этому изделие имеет отличные показатели по жесткости и прочности. Этот материал подходит для применения в сфере инструментальной оснастки. Например, для литья под давлением, литья из легких металлических сплавов, штамповки, экструзии и так далее. MaragingSteel MS1 также подходит для создания изделий с высокими прочностными характеристиками, например, для аэрокосмической промышленности и других изделий, работающих при температурах до 400°C.

Стандартные параметры 3D-печати металлом MaragingSteel MS1 применяют полное плавление по всей геометрии изделия, обычная толщина слоя в этом режиме 40 мкм, но также можно использовать режим "Skin&Core", чтобы увеличить скорость выращивания. При 3D-печати со стандартными параметрами механические свойства распределяются по изделию однородно. Детали, напечатанные из металла MaragingSteel MS1, легко поддаются механической обработке, их прочность может быть увеличена путем упрочнения при старении в течение 6 часов при температуре 490 °C. Как просто после 3D-печати, так и после искусственного старения детали можно подвергать различным видам постобработки: на электроэрозионном станке, сварке, обдувание микродробью, грунтовка, полировка и так далее. Химический состав MaragingSteel MS1 приведен в табл. 5.

Применение MaragingSteel MS1: создание пресс-форм для тяжелых условий эксплуатации; создание закладных для литья обычных термопластиков, увеличивающих срок жизни форм; для создания форм для литья легких сплавов под давлением; функциональные про-

тотипы; мелкие серии изделий; запчасти; продукты с индивидуальными параметрами.

Таблица 5 Химический состав сплава MaragingSteel MS1, масс.%

Fe	Co	Mo	Ni	Α1	Тi	Cr	C	Mn, Si	P, S
	Co		111	Al	11		не бо	лее	
основа	8,5-9,5	4,5-5,2	17-19	0,05- 0,15	0,6-0,8	0,5	0,03	0,1	0,01

StainlessSteel 316L (российский аналог 03X16H15M3). Этот сплав идеально подходит для создания изделий бытового потребительского назначения (часы, украшения, оправы для очков, функциональные изделия, аксессуары), применения в автотранспортной и отраслевой промышленности, применение в аэрокосмической промышленности, при создании турбин. Изделия, выращенные при помощи 3D-печати из материала StainlessSteel 316L, могут подвергаться постобработке: обдувка дробью, полировка и т.д. Химический состав сплава StainlessSteel 316L приведен в табл. 6.

Таблица 6 Химический состав сплава StainlessSteel 316L, масс.%

Fe	Cr	Mo	Ni	C	Cu	Mn	P	Si	N				
	Fe	Cr	IVIO	Ni	не более								
	основа	17-19	2,25-3	13-15	0,03	0,5	2,0	0,025	0,75	0,1			

Практическая часть

- 1. Определить режим термической обработки для стали 40X13 (температуру, время выдержки, скорость охлаждения, вид термической обработки, охлаждающую среду).
 - 2. Провести термическую обработку по выбранному режиму.
 - 3. Сделать шлифы и изучить структуру стали под микроскопом.
- 4. Травление шлифов проводится реактивом Марбле: 4 г сульфата меди, 20 мл HCl, 20 мл дистиллированной воды.
- 5. Термически обработанные образцы зачистить и замерить твердость по шкале HRC (на приборе Роквелла).

6. Изучить влияние температуры отпуска при часовом нагреве (200, 500 и 800°С) на микроструктуру и твердость стали.

Контрольные вопросы

- 1. Какие стали называются нержавеющими?
- 2. Какие из коррозионностойких сталей относятся к сталям аустенитного класса?
- 3. Какие из коррозионностойких сталей относятся к сталям ферритного и мартенситного класса?
 - 4. Почему сталь становится нержавеющей?
 - 5. Какими свойствами обладает сталь MaragingSteel MS1?
 - 6. Расскажите о стали StainlessSteel GP1.
 - 7. Охарактеризуйте сталь StainlessSteel PH1.
 - 8. Pасскажите о сплаве StainlessSteel 316L.
- 9. Какая термическая обработка предполагается для сталей мартенситного класса?
- 10. В чем сущность термообработки для сталей аустенитного класса?
 - 11. Какие бывают виды хрупкости у хромистых сталей?

Лабораторная работа № 5

СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Цель работы: ознакомить студентов с классификацией, свойствами и применением никеля и его сплавов.

Оборудование и материалы: образцы никелевых сплавов, полировально-шлифовальная машина, микроскоп металлографический, реактивы для травления микрошлифов, прессы определения твердости по методам Бринелля и Роквелла.

Теоретическая часть

Никель - мономорфный металл серебристого цвета, параметр его ГЦК решетки a=0,35238 нм, плавится при температуре 1455°C. Довольно высокая температура плавления сочетается с модулем норблизким Юнга мальной упругости, К модулю железа E_{Ni} =193...215ГПа, его плотность 8,897 г/см³ почти такая же, как у меди, т.е. он относится к тяжелым металлам. По электросопротивлению никель находится в начале второго десятка металлов по возрастанию этого параметра, его удельное электросопротивление 0,069мкОм·м, что выше, чем у вольфрама, молибдена и цинка, и более чем в 4 раза превосходит электросопротивление меди (0,01694мкОм·м). Поэтому никель - основа сплавов с высоким электросопротивлением для нагревательных элементов. Предел прочности отожженного никеля при 20°С в зависимости от чистоты находится в интервале 340...560 МПа, а относительное удлинение 30...42 %.

Никель в атмосферных условиях – коррозионно-стойкий металл, он практически не корродирует в пресной воде и достаточно устойчив в морской, поэтому широко ис пользуется для защитных покрытий. Коррозионная стойкость никеля в атмосфере воздуха объясняется возникновением на его поверхности тонкой и прочной пленки оксида. Точечную коррозию никеля вызывает растворенный в воде углекислый газ и ионы хлора. Растворы кислых солей и особенно минеральные кислоты, такие как азотная, соляная, фосфорная, вызывают сильное коррозионное разрушение никеля. Органические кислоты, а также щелочные и нейтральные растворы незначительно влияют на никель.

Металлургические заводы поставляют никель в виде катодов, слитков и гранул шести марок (ГОСТ 849 - 97), состав которых приведен ниже (табл. 1):

Таблица 1 **Марки никеля**

Марка никеля	H-0	H-1y	H-1	H-2	H-3	H-4
Ni+ Co, %, не менее	99,99	99,95	99,93	99,8	98,6	97,6

Наиболее часто встречающимися в никеле примесями являются кобальт, железо, медь, кремний, углерод, кислород, сера. Образующие твердые растворы кобальт, железо, медь и кремний как примеси слабо влияют на свойства никеля, немного повышая только его электросопротивление. Углерод в никеле является раскислителем, но при содержании его >0,1 % во время охлаждения после отжига может выделяться в виде графита по границам зерен, что приводит к хладноломкости никеля. Наиболее вредная примесь – это сера, которая образует в никеле сульфидную эвтектику, плавящуюся при 644°C, и является причиной горячеломкости во время горячей обработки давлением при содержании серы > 0.015%, а при содержании серы > 0.002%никель малопластичен в холодном состоянии. Примеси свинца, висмута и селена также образуют легкоплавкие эвтектики и вызывают горячеломкость, поэтому их содержание должно быть < 0,002%. Марганец и магний, образуя сравнительно тугоплавкие сульфиды, устраняют горячеломкость никеля. Кислород, растворяясь в никеле в десятых долях процента, не влияет на низкотемпературную пластичность, но при нагреве в восстановительной атмосфере приводит к возникновению трещин по границам зерен («водородная болезнь»). Мышьяк, фосфор и кадмий, растворяясь в никеле, образуют по границам зерен хрупкие фазы, ухудшающие обрабатываемость давлением и снижающие механические свойства. Их содержание в никеле марок Н0 и Н1, который идет на изготовление сплавов с особыми свойствами, ограничивают до 0,0003...0,001% соответственно. Никель Н2 применяется для изготовления высоконикелевых сталей и сплавов, а марки НЗ и Н4 используют для производства легированных сталей и медных сплавов.

Сплав НМЖМц28-2,5-1,5 называют монель-металлом, он прочен и коррозионностоек, технологичен при обработке давлением, из него получают разнообразные полуфабрикаты: листы, ленты, трубки,

проволоку, прутки. Монель-металл применяют в химическом машиностроении, приборостроении и для изготовления медицинского инструмента.

Сплавы НХ9,5 (хромель) и НМцАК2-2-1 (алюмель) являются электродами широко используемой хромель-алюмелевой термопары, которая позволяет измерять температуру от –100 до 1100 °C длительно и кратковременно до 1300 °C. Хромель – положительный электрод, а алюмель – отрицательный и в отличие от хромеля ферромагнитный. Для хромель-алюмелевой термопары характерно постоянное и сравнительно высокое значение ЭДС в интервале температур 200–1100°С (4 мВ на каждые 100°С). Эти термопарные сплавы хорошо работают в окислительной среде, но непригодны для восстановительной.

Никелевые сплавы, у которых баланс состава до 100% восполняется железом, маркируются как легированные стали, поскольку выпускаются предприятиями черной металлургии. Эта группа сплавов никеля, у которой основная добавка — хром (их называют нихромами) применяется для нагревательных элементов, сопротивлений и реостатов. Нихром X20H80 имеет удельное электрическое сопротивление почти в 70 раз выше, чем у меди, и может длительно поддерживать в печи температуру до 1000°С благодаря высокой жаростойкости. Следует учесть, что обычно температура на нагревателе на 100°С выше, чем в печи. Нихром X20H80 имеет небольшой интервал кристаллизации (20...30 °С), поэтому из него получают литые детали печной арматуры. Ферронихром X15H60 соответствует максимуму удельного электросопротивления в системе Ni—Fe—Cr. Он дешевле, чем X20H80, так как содержит меньше никеля, но уступает по жаростойкости, используется до 800...900°С.

Последние сплавы — представители многочисленной группы магнитомягких материалов на основе никеля, используемые в электротехнике и электронике в качестве сердечников прецизионных трансформаторов, дросселей, устройств магнитной памяти и т.п. Это также сплавы — твердые растворы на основе системы Ni-Fe. Сплав 79НМ (супермаллой) обладает максимальной магнитной проницаемостью в сочетании с малой коэрцитивной силой, а сплав 65НП сочетает высокую магнитную проницаемость с прямоугольной петлей гистерезиса, что отмечено в марке буквой П. Эти и другие подобные сплавы — твердые растворы — дополнительно легируют W, Mo, V, Cr и другими элементами для получения особых сочетаний магнитных, электри-

ческих и механических свойств. Выпускаются они в виде лент, листов, фольги, проволоки и т.п.

Жаропрочные сплавы на основе никеля — это вторая многочисленная группа никелевых сплавов после сплавов со специальными свойствами. Потребность в жаропрочных сплавах возникла одновременно в разных странах в конце Второй мировой войны из-за появления газотурбинных авиационных двигателей на смену поршневым. Газотурбинные двигатели (ГТД) постепенно завоевали пространство в военной, затем в гражданской авиации. Они нашли применение в морском судостроении, в частности на торпедных катерах, в танкостроении, на автобусах дальнего следования, используются как стационарные двигатели тепловых электростанций. При столь широком разнообразии применения у них широкий диапазон рабочих температур — от 700 до 1050°С (0,7—0,85 Тпл), а время службы в деталях такого двигателя — от сотен часов форсированного режима в военной авиации и тысяч часов в гражданской авиации до десятков и сотен тысяч часов в стационарных турбинах теплоэлектроэнергетики.

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) нашли широкое применение из-за удачного сочетания предела прочности и предела текучести при комнатной температуре с высокотемпературными свойствами - пределом ползучести и пределом длительной прочности, жаростойкостью, сопротивлением усталости при удовлетворительной технологичности, хотя плотность их высока и возрастает при сложном легировании до 9,3...9,5 г/см 3 . Достигнутый уровень характеристик жаропрочности составляет σ_{100}^{1000} =80...120 МПа для деформируемых сплавов и σ_{100}^{1000} =150...200МПа у литейных сплавов. Из деформируемых ЖНС производят диски турбин, рабочие и направляющие лопатки, камеры сгорания, крепежные элементы. Литейные сплавы используют для рабочих и сопловых лопаток, цельнолитых роторов в форсированных двигателях. Стремление повысить рабочие температуры до 1100°C и выше заставляет исследователей искать и разрабатывать дисперсноупрочненные композиционные материалы на никелевой основе, в том числе механически легированные, сплавы на основе интерметаллидов или на основе Cr, Nb и других тугоплавких металлов.

В современных газотурбинных двигателях до 55...65 % массы – детали из ЖНС и до 30 % – из титановых сплавов. Последние – в основном детали передней компрессорной части двигателя, где забортный воздух сжимается до 15...25 атм (1,5...2,5 МПа) и впрыскивается

вместе с топливом в камеры сгорания, расположенные концентрично вокруг оси двигателя. Внутри этих камер при сгорании топлива образуется большой объем газовых продуктов сгорания и может развиваться температура до 1650°C. Поэтому часть сжатого воздуха используется для охлаждения стенок камер сгорания до рабочих температур сплава, из которого они сделаны. Далее весь объем газов с температурой 1100...1315 °C выбрасывается из сопла, создавая реактивную тягу в турбореактивных двигателях. Часть кинетической энергии газов при этом тратится на вращение ротора с лопатками, который, находясь на одной оси, вращает компрессор. У турбовинтовых двигателей угол атаки лопаток ротора выбран таким, что почти вся энергия газового потока затрачивается на вращение ротора, так как на одной оси с ним, кроме компрессора, находится и тяговый винт (пропеллер). Современные ГТД имеют гак называемую двухконтурную конструкцию – вентилятор компрессора к реактивной тяге добавляет свою часть как пропеллер.

Как у всех сплавов сложного состава с множеством легирующих компонентов, литье ЖНС вызывает трудности. Из-за низкой теплопроводности скорость охлаждения крупных слитков большого веса обычно низкая, и поэтому возникают все проблемы качества слитков – дендритная и зональная ликвации, поры, раковины, кристаллизационные трещины. Поэтому для слитков деформируемых сплавов всегда осуществляют двойной переплав: вакуумно-дуговая плавка и вакуумно-дуговой переплав, вакуумно-дуговая плавка и электрошлаковый переплав, вакуумно-индукционная плавка и электроннолучевой переплав. Детали из литейных сплавов отливают по выплавляемым моделям в керамические оболочки.

Технология фасонного литья по выплавляемым моделям позволяет осуществить кристаллизацию, например турбинных лопаток, при которой направленный теплоотвод обеспечивает рост дендритов — столбчатых кристаллов в одном направлении. Их ориентируют вдоль максимальных напряжений в лопатке, в результате чего нет поперечных границ, ослабляющих ее, что дает повышение сопротивления межкристаллитному излому, повышает жаропрочность. Выращивают столбчатые кристаллы выгодной ориентации, дающей лучшие свойства. Для никеля это направления от <110> до <111>. Используя специальные затравки, таким же способом выращивают монокристальные лопатки, у которых нет ослабляющих границ зерен.

Деформируемые ЖНС под названием нимоники появились в результате легирования нихромов Ті и А1. В соответствии с ГОСТ 5632–93 в марках деформируемых сплавов используются те же обозначения элементов, что и в марках легированных сталей, но так как ЖНС содержат много добавок, в марке обозначают цифрами только содержание никеля, остальные буквы даются без указания содержания тех компонентов, которые они отображают. Чаще используют условные обозначения сплавов, начинающиеся с букв «ЭИ», «ЭП» и т. п.

Первый отечественный нимоник ЭИ437 (ХН77ТЮ, содержащий 2,5% Ті и 0,75 % А1) до сих пор применяется, как и его модификации, – с более узкими интервалами по содержанию добавок ЭИ437А и с добавкой бора (до 0,008 %) ЭИ437Б. Эти нимоники пластичные, вязкие, хорошо обрабатываются давлением, но имеют не высокую жаропрочность. Используют их для изготовления рабочих лопаток, колец и других деталей газовых турбин с рабочей температурой до 750°С.

Литейные сплавы имеют ряд преимуществ:

- выше жаропрочность благодаря возможности более сложного, чем у деформируемых сплавов, легирования и особенностям структуры литого состояния;
- выше коэффициент использования металла в результате применения точного литья (до 0,8 вместо 0,15...0,25);
- в 3...4 раза меньше трудоемкость изготовления из-за резкого снижения объема обработки резанием;
- возможность изготовления литьем лопаток с внутренними каналами для охлаждения, с направленно выращенными столбчатыми кристаллами, и монокристальных лопаток.

Но у литейных сплавов низкая пластичность во всех интервалах температур. Литейные сплавы легированы теми же элементами, что и деформируемые, и содержат те же фазы, но содержание γ '-фазы может превышать 60 %, приближаясь к 80 %. Отечественные литейные ЖНС маркируют буквами «ЖС» и порядковым номером.

Первый литейный отечественный сплав ЖС3 имел довольно сложный состав - Ni-Cr-Mo-W-Ti-Al. Следующий сплав – ЖС6 – отличался повышенным содержанием легирующих компонентов, но, чтобы сохранить высокий солидус, в нем понижено содержание Cr. Затем был добавлен кобальт – сплав ЖС6К, что повысило пластичность, поэтому в сочетании с улучшенной технологией выплавки

сплав с кобальтом используется и как деформируемый под маркой ЖС6КП (П – для прессования).

На следующем этапе был разработан сплав ЖС6У. В нем больше W (9–11 %) и меньше Мо (1,2–2,4 %), в результате повысилась жаропрочность. Самый жаропроч ныйсплав — ЖС6Ф с добавкой гафния. Он пластичнее, чем ЖС6У, имеет сфероидальную форму карбидов, а первичная γ '-фаза мельче, поэтому в интервале темпера тур 900...1050°C его характеристики жаропрочности выше, чем у ЖС6У.

Среди зарубежных аналогов никелевых сплавов отечественным присутствуют марки Inconel 600, Inconel 625, Inconel 690, Inconel 718, Inconel X-750, Inconel 751, Inconel MA758, Inconel 939. Однако для 3D-печати на данный момент применяют только Inconel 625 и Inconel 718. Их химический состав приведен в табл. 2.

Таблица 2 Химический состав никелевых сплавов, масс.%

Марка	Ni	Cr	Mo	Nb	Mn	C	Si	S	Al	Ti	P	Co	Fe	
сплава	111	Cr	IVIO	מאו		не более								
Inconel 625	>58	20-23	8-10	3,15- 4,15	0,5	0,1	0,5	0,015	0,4	0,4	0,015	1	5	
Inconel 718	55-59	19- 22,5	7-9,5	2,75- 4	0,35	0,03	0,2	0,01	0,35	1-1,7	0,015	-	осталь ное	

Inconel 625 (российский аналог ХН75МБТЮ) входит в группу никель-хромовых сплавов с введением добавок — ниобия и молибдена. Такой сложный конструкционный состав способствует существенному повышению прочности сплава, без необходимости его упрочнения термическим способом.

Изделия из сплава 625 способны работать в широких температурных режимах — от минусовых до высоких, достигающих 980°С. Кроме того, Inconel Alloy 625 обладает уникальной стойкостью к эксплуатации в коррозионных средах, особенно при прямом контакте с кислотами. Характеризуется большой сопротивляемостью к газовым коррозионным повреждениям (при высоких температурах). Сплав легко поддаётся сварке любого типа.

По положениям стандарта ANSI/NACE MR0175 Inconel 625 регламентирован как тип 4d — отожженные и холоднодеформированные материалы, в основе которых — никель. И является твёрдым сплавом, предназначенным для использования в широких сферах производства

оборудования, узлов и деталей. Благодаря своему составу Inconel 625 UNS N06625 востребован и незаменим в современном производстве нефтегазовой, химической отрасли, авиа-, судо-, приборостроении, при создании частей реакторов в атомной индустрии. Усовершенствованной модификацией Инконель 625 является Inconel alloy 625LCF UNS N06626, основной уникальной характеристикой которого является усталостная прочность при влиянии цикличных температурных перепадов, достигающих 650 °C. Материал Inconel 625 LCF выпускают в виде пластин, фитингов и лент. Также в прокат из этого сплава входят проволока Inconel 625, лист Inconel 625 и пр.

Оптимальная коррозийная стойкость наблюдается только тогда, когда материал предоставляется для использования в чистом состоянии с металлическим блеском. Nicrofer® 6020 hMo проявляет чрезвычайную коррозийную стойкость против большого количества сред; отличная стойкость против точечной и щелевой коррозии в содержащих хлорид средах; отличная стойкость против вызываемого хлоридами коррозионного растрескивания; высокая стойкость против возникновения коррозии от минеральных кислот, таких как, азотная, фосфорная, серная и соляная; также от высокой концентрации щелочей и органических кислот, а также в окислительных и восстановительных условиях; очень хорошая стойкость в морской и солоноватой воде, также при повышенных температурах; высокая стойкость против межкристаллической коррозии после отжига и сварки; высокая стойкость против эрозионной коррозии.

Вариант с повышенным содержанием углерода устойчив против многих коррозийных газовых атмосфер. Он имеет: хорошую стойкость против науглероживания и образования окалины в статичных и переменчивых условиях, пригоден для использования на воздухе до 1000°С; стойкость против азотирования; хорошую стойкость против галогенов и хлористого водорода.

Материал Nicrofer 6020 hMo можно сваривать всеми традиционными способами сварки: сварка неплавящимся, плавящимся электродом, разогретым электродом, плазменная, в активном газе, под флюсом и электродуговая сварка.

Основные особенности и преимущества сплава:

- чрезвычайная стойкость против точечной, щелевой, эрозионной и межкристаллической коррозии;
- нечувствительность к вызванному хлоридами коррозионному растрескиванию от растяжения;

- хорошая стойкость против минеральных кислот, таких как азотная, фосфорная, серная и соляная кислота;
 - хорошая стойкость против щелочей и органических кислот;
 - хорошие механические свойства.

Основные области использования:

- установки для производства суперфосфорной кислоты; установки для обогащения радиоактивных отходов;
- газовые трубопроводы; производственные трубные системы и подъемные трубы при добыче нефти;
 - прибрежная промышленность;
- судостроение трубопроводы морской воды; компенсаторы, устойчивые против коррозии растрескивания;
 - мокрый очиститель дымовых газов;
 - трубы факелов для сжигания на нефтеперегонных заводах;
 - компенсаторы для горячих отработанных газов;
 - котельные трубы в мусоросжигательных учтановках;
 - порошки для 3D-печати.

Inonel Alloy 718 (российский аналог ХН45МВТЮБР) — жаропрочный высококачественный сплав, был разработан и создан конкретно для эксплуатации при температурных режимах, достигающих 980 °C. Практически сразу же после выпуска, он стал пользоваться огромным спросом, и на его долю уже в 70-е годы прошлого века в США приходилось более 50 % всего валового производства промышленных термопрочных сплавов. По сей день Инконель 718 считается одним из самых востребованных материалов группы Инконель, патент на него сегодня принадлежит концерну Special Metals Corporation.

Уникальный состав Inconel 718 определяет повышенную прочностную и коррозионную стойкость, в сочетании с простой обрабатываемостью и лёгкой свариваемостью. Среди его основных достоинств – неподверженность коррозионным повреждениям на участках сварных швов и большая прочность на разрыв при температурных режимах, достигающих 700 °C.

Плотность сплава Inconel 718 составляет $8,19 \, \text{г/см}^3$.

По стандарту NACE MR0175 сплав alloy 718 регламентирован, как тип 4d, что даёт возможность использовать его при воздействии разных комбинаций хлоридов, сероводорода с различными концентрациями (но, при пределе текучести в 1034 МПа).

Первым назначением данного сплава было изготовление специального материала для обшивки сверхзвуковых самолётов.

В современном производстве сплав активно применяют для изготовления частей газовых турбин, элементов и узлов ракетных и авиационных двигателей (компрессорные лопатки), космических аппаратов. Inconel alloy 718 незаменим при создании атомных реакторов, активно востребован в нефтехимической и газонефтяной отрасли.

Усовершенствованной модификацией Инконель 718 является Inconel alloy 718SPFTM, наделённый высокой пластичностью (UNS N0771).

Вследствие высокого содержания хрома и молибдена Nicrofer 5219 Nb обладает во многих средах отличной стойкостью против локальной коррозии, такой как точечная коррозия, как в области высоких так и низких температур. Вследствие высокого содержания хрома Nicrofer 5219 Nb имеет также высокую стойкость против коррозионного растрескивания, что делает его одним из выдающихся материалов для применения в средах, применяющихся в нефтедобыче, в средах кислого газа, содержащих H_2S и морской технике.

Nicrofer 5219 Nb применяется главным образом при температурах до 700°C. Его коррозионная стойкость до 1000°C примечательна в сравнении с таковой других упрочненных γ-фазами суперсплавов.

Материал Nicrofer 5219 Nb можно сваривать всеми традиционными способами сварки: сварка неплавящимся, плавящимся электродом, разогретым электродом, плазменная, в активном газе, под флюсом и электродуговая сварка. Если применяется газоэлектрическая сварка, предпочтительна импульсная техника.

Основные особенности и преимущества сплава:

- хорошие технологические свойства в состоянии диффузионного отжига;
- хорошие механические кратковременные и длительные свойства и высокая прочность;
 - хорошее сопротивление ползучести при 700°C;
 - хорошая коррозионная стойкость до 1000°C;
 - отличные механические свойства при низких температурах;
- отличная коррозионная стойкость при высоких и низких температурах, а также хорошая стойкость против коррозионного растрескивания и точечной коррозии;
- хорошая свариваемость при применении дуговой и контактной сварки без предрасположенности к растрескиванию к сварке.

Благодаря высокотемпературной прочности до 700°C, великолепной коррозионной стойкости и хорошей обрабатываемости Nicrofer 5219 Nb имеет широкую сферу применения. Изначально его применяли для рабочих колес турбины в реактивных двигателях самолетов, где решающее значение имеют предел ползучести и усталостная прочность.

По причине его свойств, хорошей обрабатываемости и рентабельности, материал находит широкое применение в самых различных сферах применения:

- находящиеся под большим напряжением вращающиеся и не вращающиеся компоненты в газовых турбинах и ракетных двигателях;
- высокопрочные винты, шпонки и крепежные детали, компоненты в ядерных реакторах и космических кораблях;
 - жаропрочных инструментах для трубопрутковых прессов.

В качестве важных новых областей применения следует упомянуть о валах насосов и других деталях, находящихся под большим напряжением компонентах для бурильных установок в прибрежной области и в морской технике. Особенно этот сплав оказался пригоден для буровых установок кислого газа (H_2S , CO_2 и хлориды) при добыче нефти и газа.

Контрольные вопросы

- 1. Перечислите достоинства никеля?
- 2. Приведите пример и расшифруйте марки никеля.
- 3. Назовите основной легирующий элемент в никеле и как он влияет на его свойства?
- 4. Какие еще примеси бывают в никеле и как они влияют на его свойства?
- 5. Охарактеризуйте сплав, который называется «монельметалл».
 - 6. Для чего применяются сплавы хромель и алюмель?
 - 7. Какие сплавы называют нихром и ферронихром?
 - 8. Расскажите про сплав супермаллой.
- 9. Приведите примеры и область применения жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС).

- 10. Что такое нимоники и где они применяются?
- 11. Приведите примеры зарубежных никелевых сплавов и расскажите про их особенности.

Лабораторная работа № 6

ПОРОШКОВЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ «Co-Cr»

Цель работы: изучить химический состав, свойства и области применения порошковых материалов на основе «Co-Cr».

Приборы и материалы: образцы порошковых материалов на основе «Co-Cr», микроскоп металлографический, фотоаппарат, компьютер.

Теоретическая часть

Кобальт (Co, Cobaltum) – химический элемент VIII группы в периодической системе химических элементов с атомным номером 27, твердый вязкий блестящий голубовато-серый металл, относится к тяжелым металлам. Плотность равна 8,9 г/см³, $t_{\rm пл}$ =1493 °C, $t_{\rm кип}$ =2957°C. В земной коре содержание Со равно $4\cdot10^{-3}\%$ по массе. Данный металл входит в состав более 30 минералов. К ним относятся каролит $CuCo_2S_4$, линнеит Co_3S_4 , кобальтин CoAsS, сферокобальтит $CoCO_3$, смальтит $CoAs_2$ и другие. В морской воде приблизительно (1-7)· $10^{-10}\%$ Co.

Кобальт является износостойким жаропрочным металлом, что определяет его применение в качестве легирующей добавки к сталям и сплавам с целью улучшения их свойств, а также материала для нанесения износостойких покрытий. Помимо этого данный металл используется в постоянных магнитах благодаря высокому сопротивлению размагничиванию.

Современная промышленность выпускает несколько марок данного металла:

К0, К1Ау, К1А, К1, К2 – металлический кобальт, содержание Со составляет не менее 99,98% для марки К0 и не менее 98,3% для К2. Указанные марки выпускаются в виде слитков, катодных листов, полос и пластин. В качестве способа производства применяется электролиз или рафинирование.

ПК-1у — металлический кобальт с содержанием указанного химического элемента Со не менее 99,35%. Данная марка выпускается в виде порошка, полученного с помощью электролиза.

Достоинства кобальта:

• обладает хорошей жаропрочностью;

- имеет высокую износостойкость и твердость, в том числе и при высоких температурах;
- обладает высокой стойкостью к размагничиванию даже при повышенных температурах и механических нагрузках.

Недостаток кобальта:

• имеет высокую стоимость.

Кобальт в виде порошка используют в основном в качестве добавки к сталям. При этом повышается жаропрочность стали, улучшаются ее механические свойства (твердость и износоустойчивость при повышенных температурах). Данный металл входит в состав твердых сплавов, из которых изготовляется быстрорежущий инструмент. Один из основных компонентов твердого сплава — карбид вольфрама или титана — спекается в смеси с порошком металлического кобальта. Именно Со улучшает вязкость сплава и уменьшает его чувствительность к толчкам и ударам. Так, например, резец из суперкобальтовой стали (18% Co) оказался самым износоустойчивым и с лучшими режущими свойствами по сравнению с резцами из ванадиевой стали (0% Co) и кобальтовой стали (6% Co). Также кобальтовый сплав может использоваться для защиты от износа поверхностей деталей, подверженных большим нагрузкам. Твердый сплав способен увеличить срок службы стальной детали в 4...8 раз.

Также стоит отметить магнитные свойства кобальта. Данный металл способен сохранять эти свойства после однократного намагничивания. Магниты должны иметь высокое сопротивление к размагничиванию, быть устойчивыми по отношению к температуре и вибрациям, легко поддаваться механической обработке. Добавление кобальта в стали позволяет им сохранять магнитные свойства при высоких температурах и вибрациях, а также увеличивает сопротивление размагничиванию. Так, например, японская сталь, содержащая до 60% Со, имеет большую коэрцитивную силу (сопротивление размагничиванию) и всего лишь на 2...3,5% теряет магнитные свойства при вибрациях. Магнитные сплавы на основе кобальта применяют при производстве сердечников электромоторов, трансформаторов и в других электротехнических устройствах.

Стоит отметить, что кобальт также нашел применение в авиационной и космической промышленности. Кобальтовые сплавы постепенно начинают конкурировать с никелевыми, которые хорошо зарекомендовали себя и давно используются в данной отрасли промышленности. Сплавы, содержащие Со, используются в двигателях, где

достигается достаточно высокая температура, в конструкциях авиационных турбин. Никелевые сплавы при высоких температурах теряют свою прочность (при температурах от 1038°C) и тем самым проигрывают кобальтовым.

В последнее время кобальт и его сплавы стали применяться при изготовлении ферритов, в производстве «печатных схем» в радиотехнической промышленности, при изготовлении квантовых генераторов и усилителей. Кобальтат лития применяется в качестве высокоэффективного положительного электрода для производства литиевых аккумуляторов. Силицид кобальта отличный термоэлектрический материал и позволяет производить термоэлектрогенераторы с высоким КПД. Соединения Со, введенные в стекла при их варке, обеспечивают красивый синий (кобальтовый) цвет стеклянных изделий.

Современная промышленность выпускает разнообразную продукцию из кобальта. Наиболее распространены кобальтовый порошок, слитки и пластины. Для специальных целей также производится кобальтовая проволока. Указанная продукция применяется в случаях, когда необходим материал, имеющий высокие показатели износостойкости и жаропрочности или высокое сопротивление размагничиванию.

Кобальт-хромовые сплавы традиционно применяются в медицине при изготовлении зубных и суставных протезов.

Эти сплавы обычно содержат кобальт (55...65%) и хром (до 30%). Другие основные легирующие элементы — молибден (4...5%) и реже титан (5%). Кобальт и хром формируют твердый раствор с содержанием хрома до 30%, что является пределом растворимости хрома в кобальте; избыток хрома образует вторую хрупкую фазу.

В целом, чем выше содержание хрома, тем устойчивее сплав к коррозии. Поэтому производители стараются максимально увеличить количество хрома, не допуская образования второй хрупкой фазы. Молибден вводят для образования мелкозернистой структуры материала путем создания большего количества центров кристаллизации во время процесса затвердевания. Это имеет дополнительное преимущество, так как молибден вместе с железом дают существенное упрочнение твердого раствора. Тем не менее, зерна имеют довольно большие размеры, хотя их границы очень трудно определить из-за грубой дендритной структуры сплава. Углерод, присутствующий только в небольших количествах, является чрезвычайно важным компонентом сплава, поскольку незначительные изменения в его количе-

ственном содержании могут существенно изменить прочность, твердость и пластичность сплава.

Углерод может сочетаться с любым другим легирующим элементом с образованием карбидов. Тонкий слой карбидов в структуре может значительно повысить прочность и твердость сплава. Однако слишком большое количество карбидов может привести к чрезмерной хрупкости сплава. Это представляет проблему для зубного техника, которому необходимо гарантировать, что во время плавки и литья сплав не абсорбировал излишнее количество углерода. Распределение карбидов также зависит от температуры литья и степени охлаждения, т.к. единичные кристаллы карбидов по границам зерен лучше, чем их сплошной слой вокруг зерна (скелетообразное строение). На рис. 1 приведена диаграмма состояния сплавов системы «Со-Сг».

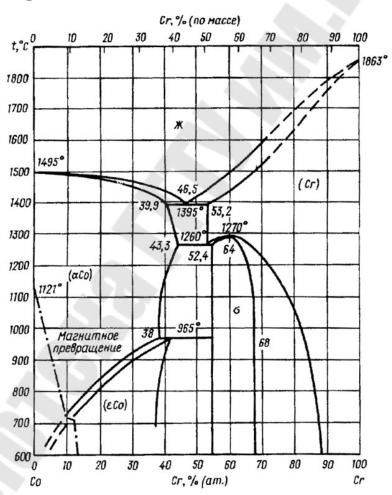


Рис. 1. Диаграмма состояния системы кобальт-хром

Для зубного техника работа с этими сплавами труднее, чем с золотосодержащими сплавами, поскольку перед литьем, их нужно нагреть до очень высоких температур. Температура литья этих сплавов в пределах 1500...1550°С, а связанная с ней литейная усадка равна примерно 2%. Эту проблему в основном решили с появлением оборудования для индукционного литья и огнеупорных формовочных материалов на фосфатной основе.

Точность отливки страдает при таких высоких температурах, что значительно ограничивает использование этих сплавов, в основном для изготовления частичных зубных протезов. Эти сплавы трудно полировать обычным механическим способом из-за их высокой твердости. Для внутренних поверхностей протезов, непосредственно прилегающих к тканям полости рта, применяется метод электролитической полировки, чтобы не снизить качество прилегания протеза, но внешние поверхности приходится полировать механическим способом.

Преимущество такого способа в том, что чисто отполированная поверхность сохраняется более длительное время, что является существенным достоинством для съемных зубных протезов.

Недостаток пластичности, усугубляемый включениями углерода, представляет собой особую проблему, и в частности потому, что эти сплавы склонны к образованию пор при литье. При сочетании эти недостатки могут приводить к поломкам кламмеров съемных протезов. Тем не менее, существует несколько свойств этих сплавов, которые делают их почти идеальными для изготовления каркасов частичных зубных протезов.

Модуль упругости «Со–Ст» сплава равен 250 ГПа. Такой высокий модуль упругости имеет преимущество в том, что протез, и особенно плечи кламмера, могут быть изготовлены с более тонким поперечным сечением, сохраняя при этом необходимую жесткость. Сочетание такого высокого показателя модуля упругости с плотностью, которая приблизительно вполовину ниже, чем у золотосодержащих сплавов, значительно облегчают вес отливок. Это, несомненно, большое преимущество для комфортности пациента.

Добавление хрома обеспечивает получение коррозионностойких сплавов, которые применяют для изготовления многих имплантатов, включая бедренные и коленные суставы. Поэтому можно с уверенностью утверждать, что эти сплавы обладают высокой степенью биосовместимости.

Некоторые сплавы также содержат никель, который добавляют производители при получении сплава для усиления вязкости и снижения твердости. Однако никель известный аллерген, и его применение может вызывать аллергические реакции слизистой полости рта.

CobaltChrome MP1 — это смесь металлической пудры, из которой при помощи металлической 3D-печати производятся детали из высоколегированного сплава кобальта, хрома и молибдена. Этот сплав характеризуется отличными механическими свойствами (прочность, жесткость и т. д.), устойчивостью к коррозии и термостойкостью. Подобные сплавы обычно применяют в биомедицинской сфере для создания имплантов (гораздо чаще в Северной Америке, нежели в Европе), а также, например, в аэрокосмической отрасли, когда детали должны выдерживать очень высокие температуры. В табл. 1 приведен химический состав сплава CobaltChrome MP1.

Таблица 1 Химический состав сплава CobaltChrome MP1, масс.%

Co	Cr	Mo	Si	Mn	Fe	С	Ni			
Co	CI	IVIO	не более							
60-65	26-30	5-7	1,0	1,0	0,75	0,16	0,1			

Удельная плотность при стандартных параметрах примерно 100%, плотность при стандартных настройках 8.3 г/см³.

Детали, выращенные из этого металлического порошка, не содержат никель, стерилизуемы и подходят для биомедицинского применения. Они также отличаются мелкой равномерной кристаллической зернистостью поверхности. Этот металлический порошок для 3D-печати подходит для различных применений, например, для создания функциональных металлических прототипов, малых серий изделий, индивидуализированных изделий и запчастей. При 3D-печати на стандартных настройках изделия будут обладать изотропностью свойств. Изделия, механических напечатанные порошка CobaltChrome MP1, можно подвергать механической обработке, электроэрозийной, сварке, обдувать микродробью, полировать и грунтовать при необходимости.

Применение CobaltChrome MP1:

- разование биомедицинских имплантов, например, спинальный, коленный, тазовых костей, пальцев, зубных (это использование возможно только после прохождения соответствия в стране, где планируется изготовление имплантов);
- ▶ для изготовления деталей, которые будут использоваться в условиях высокой температуры (500...1000 °C) и будут обладать высокими антикоррозийными свойствами (лопатки турбореактивных и газотурбинных двигателей);
- жие стенки, шпильки и т.д., которые требуют особо высокую прочность и жесткость.

Механические свойства деталей:

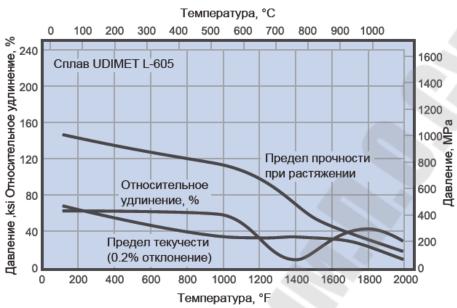
- Предел прочности на разрыв 1200 МПа;
- Относительное удлинение 8...20%;
- Модуль упругости 190 ГПа;
- Твердость 35...45 HRC.

Сплав UDIMET L-605 отличается хорошей формоизменяемостью, высокой прочностью до 816°C и хорошей стойкостью к окислению при температурах до 1093 °C. Сплав также обладает высокой стойкостью к сульфидированию и износостойкостью. Используется для изготовления термостойких элементов авиационных и газовых турбин, гильз двигателя внутреннего сгорания, промышленных муфельных печах, печах для обжига и сушки, а также для других изделий, которые работают при средних нагрузках в условиях окисления при высоких температурах. Плотность сплава составляет 9,13 г/см³, интервал плавления 1330...1410 °C. Химический состав сплава приведен в табл. 2.

Таблица 2 Химический состав сплава UDIMET L-605, масс.%

Co	W	Cr	Ni	C	Fe	Mn	Si	S
Со	VV	CI	N1	C	лее			
основа	14-16	19-21	9-11	0,05-0,15	3	2	0,4	0,03

На рис. 2 приведены основные механические свойства сплава UDIMET L-605 в зависимости от температуры испытаний.



Puc. 2. Механические свойства сплава UDIMET L-605 в зависимости от температуры.

Сплавы на основе кобальт-хром имеет следующие *преимущества*:

- ✓ в процессе изготовления в его структуре не происходит изменений. Сырье не подвержено загрязнению в процессе плавления;
- ✓ не происходит потеря физико-химических свойств из-за отсутствия значительного термического воздействия. В процессе изготовления исключается перегрев заготовки и инструментария;
- ✓ изделия практически не дают усадки, что исключает появление микротрещин. Материал обладает сопротивляемостью, исключая развитие коррозии и процессов окисления;
- ✓ состав сплава не тускнеет в течение длительного времени, и имеет небольшой вес в сравнении с конструкциями из платины или золота. Изделия хорошо штампуются и паяются между собой;
- ✓ небольшая стоимость дает возможность протезироваться людям с различным материальным достатком.

К недостаткам изделий из хрома и кобальта относят:

✓ возможность развития гальванического синдрома. В этом случае у пациента появляется привкус кислого во рту, возникают дискомфортные ощущения при принятии пищи. Устранить данную симптоматику можно только путем снятия протеза;

- ✓ низкий эстетический показатель. Изделия не используются при протезировании резцов фронтального ряда;
- ✓ длительное ношение может стать причиной изменение цвета десневой поверхности (приобретает синий оттенок), которая соприкасается с установленной коронкой или мостовидным протезом.

Практическая часть

- 1. Получить у преподавателя образцы пороков на основе «Co-Cr».
- 2. При помощи микроскопа установить дисперсность и морфологию полученных порошков.
 - 3. Оформить отчет с описанием полученных фотографий.
 - 4. Сделать вывод о морфологии и размерах частиц.

Контрольные вопросы

- 1. Расскажите об основных сведениях о кобальте.
- 2. Какими основными свойствами обладает кобальт?
- 3. Какие марки кобальта выпускает промышленность? Какая продукция из него выпускается?
 - 4. Перечислите достоинства и недостатки кобальта.
 - 5. Для каких целей служит кобальт?
 - 6. Какие существуют сплавы на основе кобальта?
- 7. Какие легирующие элементы добавляют в кобальтовые сплавы? Каково их назначение?
- 8. Какие фазы присутствуют на диаграмме состояния системы кобальт-хром?
- 9. Какими свойствами обладает сплав CobaltChrome MP1? Какие в нем легирующие элементы? Область применения этого сплава.
 - 10. Расскажите о сплаве UDIMET L-605.
- 11. Какими достоинствами и недостатками обладают сплавы «Co-Cr»?

Лабораторная работа № 7

ПОРОШКОВЫЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Цель работы: изучить маркировку, области применения и влияние легирующих элементов на характеристики инструментальных сплавов.

Приборы и материалы: образцы инструментальных сплавов, металлографический микроскоп, травитель для инструментальных сплавов, фильтровальная бумага.

Теоретическая часть.

Разработанные в настоящее время инструментальные материалы, в определенной степени отвечающие механическим, технологическим и эксплуатационным требованиям, подразделяются на следующие группы: углеродистые и низколегированные инструментальные стали; средне и высоколегированные штамповые стал; быстрорежущие стали; твердые сплавы (металлокерамика); минералокерамика и керметы; синтетические и природные алмазы; синтетические композиции из нитрида бора. Однако не все из этих перечисленных материалов изготавливаются методами порошковой металлургии. К порошковым инструментальным сплавам относятся твердые сплавы, минералокерамика и керметы, а также некоторые штамповые и быстрорежущие стали.

Твердые (металлокерамические) сплавы — это инструментальные сплавы, состоящие из карбидов вольфрама, титана и тантала, связанные кобальтом. Это не стали, так как в них нет железа. Свое название они получили из-за высокой твердости карбидов и материала в целом и по первоначальной технологии получения на основе расплавления компонентов с последующей отливкой. В дальнейшем технологию заменили на другую (порошковую металлургию), но название «сплав» сохранилось.

Различают три основные группы твердых сплавов: однокарбидные, или вольфрамокобальтовые (группа ВК), длительное время называемые «победитами», двухкарбидные (группа ТК), или титановольфрамовые, и трехкарбидные, или вольфрамотитанотанталокобальтовые (группаТТК). Карбиды, т.е. химические соединения с углеродом WC, TiC, TaC, придают твердость, износо- и теплостойкость

сплаву, но повышают хрупкость, а кобальт уменьшает твердость, износостойкость и допускаемую температуру резания, однако делает сплав более прочным и противостоящим ударным нагрузкам. Твердость этих сплавов выше твердости быстрорежущей стали на 11...12% и составляет по шкале А Роквелла 87...92 единицы. Теплостойкость однокарбидных сплавов равна 900...927°C, двухкарбидных – 1000...1027 °C, трехкарбидных – 750 °C. Кратковременно двухкарбидные сплавы могут работать при нагреве до 1250 °C и обрабатывать даже закаленные стали.

Предел прочности при сжатии у твердых сплавов примерно того же уровня, что и у быстрорежущей стали, но на изгиб они работают хуже в 1,5...2 раза. Однокарбидные сплавы менее хрупки, чем двух-карбидные, но зато двухкарбидные меньше склонны к наростообразованию, что позволяет обрабатывать материалы, дающие сливную стружку.

Наиболее распространенными марками твердых сплавов группы ВК являются ВК3, ВК3М, ВК4, ВК4В, ВК6, ВК6-ОМ, ВК6М, ВК6В, ВК8, ВК8В, ВК8К, ВК10, ВК10М, ВК10-ОМ.

Сплав ВК3, например, содержит 3% Со и 97% карбидов вольфрама (WC). Индексы в конце марок сплавов указывают на зернистость порошков вольфрама:

B — крупнозернистые с величиной зерна 3...5 мкм; M — мелкозернистые (1,5 мкм); OM — особомелкозернистые (менее 1 мкм); При отсутствии индекса — 1...2 мкм.

Эта группа обладает значительной вязкостью и высокой износостойкостью при обработке хрупких материалов, дающих стружку надлома (чугуны, цветные металлы и их сплавы, пластмассы и др.). Сплавы с малым содержанием кобальта ВК2 и ВК3, ВК3М предназначены для чистовых работ, ВК6, ВК8 – для черновых работ при переменных нагрузках, мелкозернистые сплавы ВК3М, ВК6М – для обработки хрупких материалов значительной твердости (отбеленных чугунов, бронзы, стекла, фарфора), так как хорошо точатся и имеют острую кромку.

Сплавы группы ТК характеризуются меньшим сопротивлением изгибу, но высокой износостойкостью при обработке вязких материалов, дающих при обработке сливную стружку. Например, чистовое и получистовое точение сталей, нарезание резьб, зенкерование, чистовое фрезерование рекомендуется проводить инструментами из материала Т15К6, содержащего 15% ТіС, 6% Со и 79% WC. При пониже-

нии в твердом сплаве содержания карбидов титана и повышении в нем кобальта снижается твердость инструментального материала, но возрастает сопротивление изгибу (σ_{u}).

В связи с этим сплавы марок Т5К10 могут работать с ударными нагрузками, а Т14К8 – при черновом точении с переменными нагрузками, а также строгании и фрезеровании.

Сплавы группы ТК имеют низкую теплопроводность. Это приводит к образованию трещин при быстром нагреве. Следовательно, при заточке инструмент следует обильно охлаждать.

Сплавы группы ТТК по своим физико-механическим свойствам являются промежуточными между вольфрамовыми и титановольфрамовыми сплавами. Они имеют более высокую прочность и вязкость, чем сплавы группы ТК, но уступают им по твердости и теплостойкости. Благодаря высокой износостойкости и эксплуатационной прочности ударным нагрузкам и вибрациям сплавы группы ТТК эффективны при черновой обработке сталей и сплавов. Они широко применяются в тяжелом машиностроении.

Нашли применение следующие высокоэффективные марки твердого сплава группы ТТК: ТТ8К6, ТТ21К9 и ТТ20К9А. Стойкость сплава ТТ8К6 в 2...2,5 раза выше стойкости сплава ВК6М при чистовой и получистовой обработке легированных сталей. Сплав ТТ21К9 обладает в 3 раза большей стойкостью по сравнению со сплавом ТТ7К9 при черновом и получистовом фрезеровании легированных сталей; стойкость сплава ТТ20К9А в 2...2,5 раза превышает стойкость сплава Т14К8 при фрезеровании сталей.

Пример расшифровки сплава ТТ8К6 – 6% Co, 8% карбидов титана и тантала ТiC+TaC и 76% карбидов вольфрама WC.

Теплостойкость сплавов группы ТТК составляет 800°C.

Безфольфрамовые твердые сплавы (БВТС) — это сплавы на основе карбида (TiC) и карбонитрида (TiN) титана, связанных никелемолибденовой связкой (Ni+Mo).

Разработка БВТС вызвана возрастающим дефицитом на вольфрамовую руду и кобальт, используемых в производстве обычных твердых сплавов. Безвольфрамовые твердые сплавы по сравнению с вольфрамовыми сплавами имеют меньшую прочность на изгиб, но отличаются повышенной температуростойкостью (до 1000° С) и низкой схватываемостью с обрабатываемыми материалами. Благодаря высокой плотности БВТС при заточке режущих инструментов можно получить острую кромку, что особенно ценно для инструмента, пред-

назначенного для чистовой обработки. Инструменты из этих сплавов работают по сталям практически без наростообразования. Эти свойства и предопределили область их применения — чистовое и получистовое точение и фрезерование конструкционных и малоуглеродистых сталей, чугунов и некоторых цветных металлов. Сплавы БВТС обеспечивают меньшую шероховатость поверхности по сравнению с твердым сплавом, что дает возможность заменять шлифование точением и способствует повышению производительности труда в 2...2,5 раза. Износостойкость БВТС в 1,2...1,5 раза выше износостой-кости сплавов группы ТК.

БВТС изготавливаются следующих марок: ТМ1; ТМ3; КТН12; КТН16; КТН20; ТН20; КХН10; КХН15 и др.

Наибольшее распространение из них получили КТН16 (TiN-74%; Ni-19,5%; Mo-6,5%) и TH20 (TiC-79%; Ni-15%; Mo-6%).

Минералокерамические материалы (ГОСТ 26630-85) обладают твердостью (92...94 HRA) И теплостойкостью высокой (1100...1400°С), а также износостойкостью. Они делятся на два основных вида: оксидную белую керамику, содержащую до 99,7 % окиси алюминия (Al₂O₃) и оксидно-карбидную черную керамику, сои одинарного карбида титана стоящую окиси алюми-ния ИЗ (Al₂O₃+TiC) или сложных карбидов титана, вольфрама, молибдена (до 40 %).

Керамика первого вида, например марки ЦМ 332, ВО13, имеет низкую прочность на изгиб 300...400 МПа и используется на получистовых и чистовых операциях нетермообработанных сталей, серых чугунов с высокими скоростями резания (до 800...1000 м/мин) на виброустойчивом оборудовании без охлаждения. Недостатком оксидной минералокерамики является ее низкая прочность и хрупкость. Ей не рекомендуется обрабатывать цветные металлы и их сплавы.

Повышенной (примерно в два раза) прочностью на изгиб (до 600...700 МПа) обладают керамические материалы второго вида, например ВОК-60, ВОК-63, В-3 и др. Эти материалы выпускаются в виде пластин, которые крепятся к корпусам различных инструментов.

Применяется также оксидно-нитридная керамика (картинит), например марки OHT-20 (состоит из (Al_2O_3+TiN) , и керамика на основе нитрида кремния, например марки силинит-Р твердостью 94...96HRA, прочностью на изгиб 650...750 МПа (цвет коричневый). Стойкость инструмента с минералокерамикой в 5...10 раз выше стой-

кости инструмента, оснащенного сплавами групп ВК и ТК, при увеличении производительности в 2 раза.

Оксидно-карбидная (смешанная, черная) керамика (ВОК-60, ВОК-63, В-3, картинит ОНТ-20) предназначена для чистовой, получистовой и прерывистой обработки ковких, высокопрочных, отбеленных, модифицированных чугунов, сталей, закаленных до 30...55HRСэ и 56...65HRСэ. Кроме того, керамика В-3 и ОНТ-20 рекомендуется для обработки цветных металлов на основе меди.

Легированные инструментальные стали. Они содержат один или несколько специальных легирующих элементов: хром (X), вольфрам (B), ванадий (Φ) , молибден (M), кремний (C), марганец (Γ) .

Быстрорежущие стали. Количество вольфрама, который входит в состав многих марок быстрорежущих сталей, колеблется от 5,5 до 19,5%, углерода – от 0,6 до 1,55%, хрома – от 3,0 до 4,6%.

Вольфрам, взаимодействуя с углеродом, образует карбиды вольфрама, благодаря этому сталь приобретает высокую твердость, температуростойкость и износостойкость, при этом теплопроводность стали несколько уменьшается.

Хром — обязательный легирующий элемент быстрорежущей стали, обеспечивает повышенную ее закаливаемость и прокаливаемость. Он способствует получению однородной мартенситной структуры одинаковой твердости по всему поперечному сечению инструмента. Его количество во всех вольфрамсодержащих быстрорежущих сталях содержится около 4%, поэтому он не отображается в маркировке стали.

Ванадий повышает твердость, сопротивление пластической деформации и теплостойкость. В процессе термообработки ванадий способствует образованию мелкозернистой мартенситной структуры и несколько снижает хрупкость. Поэтому ванадиевые быстрорежущие стали успешно работают при обработке материалов повышенной прочности и твердости, хотя с ограниченными скоростями резания. Недостатком ванадиевых быстрорежущих сталей является склонность к появлению прижогов при шлифовании и заточке.

Молибден повышает прочность и вязкость быстрорежущей стали, что позволяет уменьшить содержание в ней дефицитного вольфрама (1% W=1,5% Mo). Присутствие молибдена способствует повышению теплопроводных свойств сталей и тем самым снижению температуры лезвий инструментов. Его содержание в быстрорежущих сталях не превышает 5%, так как сталь становится склонной к обезуг-

лероживанию и окислению, что требует тщательного предохранения от прижогов при заточке.

Кобальт повышает теплостойкость, твердость, шлифуемость и теплопроводность быстрорежущей стали, снижая вместе с тем ее прочность и вязкость, усиливая обезуглероживание при термообработке.

Наиболее распространенные быстрорежущие стали – P6M5, P6M5K5, P9, P12, P18, P9M4K8, P8M3, P9Ф5, P12Ф3, P14Ф4, P18Ф2 и др.

Порошковые быстрорежущие стали характеризуются повышенной шлифуемостью и пластичностью при холодной и горячей деформации, обладают повышенной (на 500...700МПа) прочностью при изгибе и в 1,5...2,5 раза более высокой стойкостью по сравнению с быстрорежущими сталями аналогичного состава обычного производства. Высокая прочность сталей при изгибе позволяет работать на повышенных подачах с сохранением заданных характеристик.

Порошковые быстрорежущие стали Р9М4К8-МП и Р10М6К8-МП обладают повышенной красностойкостью, хорошо шлифуются; предназначены для обработки материалов повышенной твердости до 38...42 HRСэ и нашли применение в инструментах для станков с ЧПУ. Стойкость режущих инструментов из этих сталей в 1,5...2 раза выше, чем из сталей Р6М5 и Р18.

Порошковые быстрорежущие стали Р6М5Ф3-МП, Р6М5К5-МП, Р6М5Ф2К8-МП и 13Р6М5Ф3-МП при обработке труднообрабатываемых материалов обеспечивают по сравнению со сталями обычного производства аналогичного состава повышение стойкости до 4 раз, хорошо подаются шлифованию. Их применяют для изготовления различных, в том числе и крупногабаритных, инструментов сложной формы с большим объемом шлифования (зуборезный инструмент, червячные фрезы, протяжки, пуансоны холодного выдавливания и т.д.).

В настоящее время имеются отдельные инструментальные сплавы в области аддитивного производства: 1.2343, 1.2367 и 1.2714.

Сплав *1.2343* (российский аналог 4X5МФС) применяется для производства поковок, различных деталей общего машиностроения; пресс-форм для литья под давлением алюминиевых, а также цинковых и магниевых сплавов; мелких молотовых штампов; крупных (толщиной или диаметром более 200 мм) молотовых и прессовых вставок при горячем деформировании конструкционных сталей и

цветных сплавов в условиях крупносерийного массового производства. Химический состав сплава указан в табл. 1.

Таблица 1 Химический состав инструментальных сплавов, масс.%

Марка	C	Mn	Si	Cr	Ni	W	Mo	V	Р	S
сплава		14111	51	CI	1 11	• •	1710			5
1.2343	0,32-	0,2-	0,9-	4,5-	0,35		1,2-	0,3-	0,03	0,03
(4X5MΦC)	0,40	0,5	1,2	5,5	0,55	-	1,5	0,5	0,03	0,03
1.2367	0,27-	0,2-	0,1-	2,8-	0.40		2,5-	0,4-	0.02	0,03
(3X3M3Ф)	0,34	0,5	0,4	3,5	0,40	-	3,0	0,6	0,03	0,03
1.2714	0,5-	0,5-	0.25	0,5-	1,4-	0,4-		1	0.02	0.02
(5XHB)	0,6	0,8	0,35	0,8	1,8	0,6	1	, ,	0,03	0,03

Сталь 4X5МФС (ближайший аналог 4X5МФ1С) благодаря комплексному легированию хромом, ванадием, молибденом и кремнием, относятся к группе сталей повышенной вязкости и средней теплостойкости. Сталь 4X5МФС сохраняет удовлетворительный уровень прочности при длительном нагреве не выше 590°С. Она характеризуется высокотемпературной вязкостью – свойством, которое позволяет избежать горячего растрескивания, т.е. трещин, возникающих вследствие напряжений, которые в первую очередь развиваются в инструментах с глубокими полостями на внутренних углах и на ребрах, и распространяются в глубину (в противоположность разгарной сетки).

Присутствие хрома и ванадия обеспечивают хорошую окалиностойкость и износостойкость. Эта сталь предназначена для инструментов высокоскоростной штамповки при резком изменении температур процесса. Круги, квадраты и поковки из стали 4X5МФС могут использоваться для изготовления пресс-форм литья под давлением, испытывающих периодический нагрев и охлаждение поверхности и действие расплавленного металла. Изделия из стали 4X5МФС обладают высокой стойкостью к коррозии, что обусловлено повышенным содержанием в стали 4X5МФС хрома, который увеличивает защитные свойства поверхностных оксидных пленок, препятствующих окислению металла, а также легированием стали кремнием, который придает стабильность структуры решетки за счет снижения диффузионной подвижности внешних окислов. Легирование молибденом способствует повышению предела прочности стали, а также микропрочности поверхностного слоя в сочетании с его азотированием. Повы-

шенные вязкость, прочность и антикоррозионные свойства стали обуславливает популярность применения материала 4X5MФС в крупносерийном массовом производстве.

Сталь 4X5МФС склонна к вторичному твердению. Максимум твердости (50HRС) достигается при температуре отпуска 500°С. Вторичное твердение возникает за счет выделения карбидов легирующих элементов. Наиболее карбидообразующими элементами являются ванадий, молибден и хром. Вторичное твердение карбидным упрочнением сопряжено как с повышением прочностных характеристик стали, так и с понижением ударной вязкости.

Сталь **1.2367** (российские аналоги 4X5M3Ф, 3X3M3Ф). Повышенное содержание молибдена приводит к увеличению её вязкости и повышения прокаливаемости, но снижает окалиностойкость. Сталь относятся к группе сталей повышенной вязкости и повышенной теплостойкости. Химический состав стали приведен в табл. 1.

Из этих сплавов изготавливают инструмент горячего деформирования на кривошипных прессах и горизонтально-ковочных машинах, подвергающийся в процессе работы интенсивному охлаждению (как правило, для мелкого инструмента), пресс-формы литья под давлением медных сплавов, ножи для горячей резки, охлаждаемые водой.

Сплав 1.2714 (российские аналоги 5XHB, 5XHM). Эти стали применяются: для изготовления поковок деталей общего машиностроения; молотовых штампов паровоздушных и пневматических молотов массой падающих частей свыше 3 т; прессовых штампов и штампов машинной скоростной штамповки при горячем деформировании легких цветных сплавов; блоков матриц для вставок горизонтальных ковочных машин; цельнокатаных колец различного назначения. Сталь 5XHB по стойкости равноценна стали 5XHM, но имеет меньшую прокаливаемость, так как вольфрам повышает ее слабее, чем молибден.

Практическая часть

- 1. Познакомиться с химическим составом, свойствами, термической обработкой и применением инструментальных сплавов.
- 2. Получить у преподавателя образцы инструментальных сплавов для изучения микроструктуры.

- 3. Сфотографировать полученные микроструктуры.
- 4. Оформить отчет с описанием фаз, присутствующих в микроструктурах инструментальных сплавов.

Контрольные вопросы

- 1. Какие сплавы относятся к инструментальным?
- 2. На какие группы подразделяются твердые сплавы?
- 3. Дайте характеристику однокарбидным сплавам.
- 4. Отразите особенности двухкарбидных сплавов.
- 5. Какими свойствами обладают вольфрамокобальтовые сплавы?
- 6. Перечислите достоинства и область применения безвольфрамовых твердых сплавов.
- 7. Перечислите виды минералокерамических твердых материалов. Какие их особенности?
- 8. Какие стали изготавливаются методами порошковой металлургии?
 - 9. В чем особенность быстрорежущих сталей?
- 10. Какие области применения имеют штамповые порошковые материалы? Охарактеризуйте один из них.

Лабораторная работа № 8

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА УГЛЕРОДА И ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Цель работы: ознакомить студентов с влиянием количества углерода, постоянных примесей и легирующих элементов на свойства сталей.

Оборудование и материалы: образцы углеродистых и легированных конструкционных сталей, лабораторная тигельная печь, закалочная ванна, полировально-шлифовальная машина, микроскоп металлографический, реактивы для травления микрошлифов, прессы определения твердости по методам Бринелля и Роквелла.

Теоретическая часть

Стали — сложные по составу железо-углеродистые сплавы. Кроме железа и углерода — основных компонентов, а также возможных легирующих элементов, стали содержат некоторое количество постоянных и случайных примесей, влияющих на их свойства.

Углерод, концентрация которого в конструкционных сталях в основном достигает 0,8 %, оказывает определяющее влияние на их свойства. Степень его влияния зависит от структурного состояния стали и ее термической обработки.

После отжига углеродистые конструкционные стали имеют ферритно-перлитную структуру, состоящую из двух фаз — феррита и цементита. Количество цементита, который отличается высокой твердостью и хрупкостью, увеличивается пропорционально концентрации углерода. В связи с этим, по мере повышения содержания углерода, возрастают прочность и твердость, но снижаются пластичность и вязкость (рис. 1).

Кроме того, углерод заметно повышает верхний порог хладноломкости, расширяя тем самым температурный интервал перехода стали в хрупкое состояние (рис. 2). Каждая 0,1%С повышает верхнюю границу этого перехода примерно на 20 °C. При 0,4%С порог хладноломкости равен 0°C, при большей концентрации углерода эта температура достигает 20°C; такие стали менее надежны в работе.

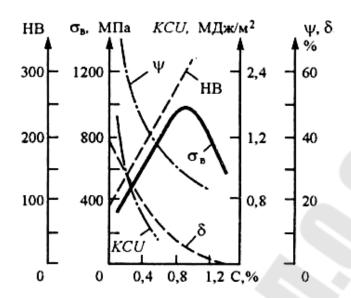


Рис. 1. Влияние углерода на механические свойства сталей

Влияние углерода еще более значительно при неравновесной структуре стали. После закалки на мартенсит временное сопротивление сталей интенсивно возрастет по мере увеличения содержания углерода и достигает максимума при 0,4 % С. При низком отпуске механические свойства сталей полностью определяются концентрацией углерода в твердом растворе.

Углерод изменяет и технологические свойства стали. При увеличении его содержания снижается способность сталей деформироваться в горячем и, особенно, в холодном состояниях, затрудняется свариваемость.

Постоянные примеси в стали: Mn, Si, S, P, а также газы O_2 , N_2 , H_2 .

Марганец — полезная примесь; вводится в сталь для раскисления и остается в ней в количестве 0,3...0,8 %. Марганец уменьшает вредное влияние серы и кислорода.

Кремний — полезная примесь; вводится в сталь в качестве активного раскислителя и остается в ней в количестве до 0,4%, оказывая упрочняющее действие.

Сера — вредная примесь, вызывающая красноломкость стали — хрупкость при горячей обработке давлением. В стали она находится в виде сульфидов. Красноломкость связана с наличием сульфидов FeS, которые образуют с железом эвтектику, отличающуюся низкой температурой плавления (988°С) и располагающуюся по границам зерен. При горячей деформации границы зерен оплавляются, и сталь хрупко разрушается.

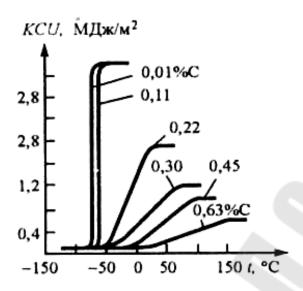


Рис. 2. Влияние содержания углерода на хладноломкость сталей

От красноломкости сталь предохраняет марганец, который связывает серу в сульфид MnS, исключающий образование легкоплавкой эвтектики.

Устраняя красноломкость, сульфид MnS, так же как и другие неметаллические включения (оксиды, нитриды и т.п.), служат концентраторами напряжений, снижают пластичность и вязкость сталей. Содержание серы в стали строго ограничивают. Положительное влияние серы проявляется лишь в улучшении обрабатываемости резанием.

Фосфор – вредная примесь. Он растворяется в феррите, упрочняет его, но вызывает хладноломкость – снижение вязкости по мере понижения температуры. Сильное охрупчивающее действие фосфора выражается в повышении порога хладноломкости (рис. 3). Каждая 0,01 % Р повышает порог хладноломкости на 25 °С. Хрупкость стали, вызываемая фосфором, тем выше, чем больше в ней углерода.

Фосфор – крайне нежелательная примесь в конструкционных сталях. Современные методы выплавки и переплавки не обеспечивают его полного удаления, поэтому основной путь его снижения – повышение качества шихты.

Кислород, азот и водород – вредные скрытые примеси. Их влияние наиболее сильно проявляется в снижении пластичности и повышении склонности стали к хрупкому разрушению.

Кислород и азот растворяются в феррите в ничтожно малом количестве и загрязняют сталь неметаллическими включениями (окси-

дами, нитридами). Кислородные включении способствуют красно- и хладноломкости, снижают прочность. Повышенное содержание азота вызывает деформационное старение. Атомы азота в холодно деформированной стали скапливаются на дислокациях, образуя атмосферы Коттрелла, которые блокируют дислокации. Сталь упрочняется, становится малопластичной. Старение особенно нежелательно для листовой стали (< 0,1 % C), предназначенной для холодной штамповки. Последствия старения — разрывы при штамповке или образование на поверхности листов полос скольжения, затрудняющих их отделку.

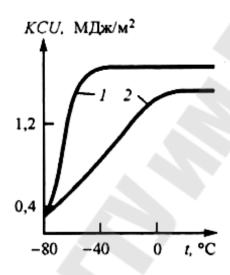


Рис. 3. Влияние фосфора на хладноломкость стали: I - 0.008 % P; 2 - 0.06 % P

Водород находится в твердом растворе или скапливается в порах и на дислокациях. Хрупкость, обусловленная водородом, проявляется тем резче, чем выше прочность материала и меньше его растворимость в кристаллической решетке. Наиболее сильное охрупчивание наблюдается в закаленных сталях с мартенситной структурой и совсем отсутствует в аустенитных сталях.

Повышенное содержание водорода при выплавке стали может приводить к флокенам. Флокенами называют внутренние надрывы, образующиеся в результате высоких давлений, которые развивает водород, выделяющийся при охлаждении в поры вследствие понижения растворимости. Флокены в изломе имеют вид белых пятен, а на поверхности – мелких трещин. Этот дефект обычно встречается в крупных поковках хромистых и хромоникелевых сталей. Для его предупреждения стали после горячей деформации медленно охлаждают

или длительно выдерживают при 250°С. При этих условиях водород, имеющий большую скорость диффузии, не скапливается в порах, а удаляется из стали.

Наводороживание и охрупчивание стали возможны при травлении в кислотах, нанесении гальванических покрытий и работе в водородсодержащих газовых средах.

Случайные примеси — элементы, попадающие в сталь из вторичного сырья или руд отдельных месторождений. Из скрапа в стали попадает сурьма, олово и ряд других цветных металлов. Стали, выплавленные из уральских руд, содержат медь, из керченских — мышьяк. Случайные примеси в большинстве случаев оказывают отрицательное влияние на вязкость и пластичность сталей.

Практическая часть

- 1. Получить у преподавателя образцы из углеродистых и легированных сталей.
- 2. В соответствии с порядком выполнения работы провести необходимые исследования и эксперименты.
 - 3. Оформить отчет. Занести результаты исследований в табл. 1.

Таблица 1 Результаты эксперимента

Magnes	Изменение структуры и свойств материала					
Марка стали	Структура		Твердость НВ (HRC)			
	До ТО	После ТО	До ТО	После ТО		

4. Сделать вывод о влиянии количества углерода и легирующих элементов на структуру и свойства исследованных образцов из сплавов чугуна.

Контрольные вопросы

- 1. Как влияет углерод на механические свойства железоуглеродистых сплавов?
- 2. Как влияет количество углерода в стали на надежность детали и почему?
- 3. Что такое хладно- и красноломкость? Какие элементы на них влияют?
- 4. Каково влияние кислорода, азота и водорода на свойства сталей?
- 5. Как влияют углерод и легирующие элементы на закаливаемость стали?
- 6. Как влияют углерод и легирующие элементы на прокаливаемость стали?

Лабораторная работа № 9

СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Цель работы: изучить структуру, свойства и области применения термопластичных полимеров.

Приборы и материалы: термопластичные полимеры, копер.

Теоретическая часть

Термопластичные пластмассы (термопласты) в отличие от термореактивных нашли более широкое применение и производятся в больших количествах.

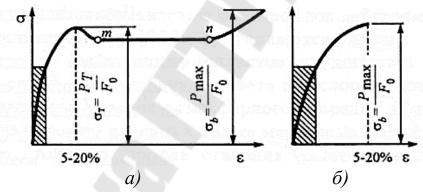
Под нагрузкой полимеры ведут себя как вязкоупругие вещества, а их деформация складывается из трех составляющих: упругой, высокоэластичной и деформации вязкого течения. Соотношения между составными частями деформации непостоянны и зависят как от структуры полимера, так и от условий деформирования и температуры.

Поведение пластмассы под нагрузкой имеет очень сложный характер. Стандартные испытания на растяжение и удар дают приближенную оценку их свойств. Изменения внешних условий и скоростей деформирования, которые совсем не отражаются на механических свойствах металлических сплавов, резко изменяют механические свойства термопластичных полимеров и пластмасс. Чувствительность механических свойств термопластов к скорости деформирования, времени действия нагрузки, температуре, структуре является их типичной особенностью.

Стеклообразные термопласты при растяжении, как правило, сильно вытягиваются. При разрыве остаточная деформация составляет десятки и сотни процентов. Эта деформация называется вынужденной высокоэластичной; она возникает в результате вытягивания скрученных макромолекул под действием нагрузки. При растяжении материал начинает течь, в образце появляется шейка. Пластическое течение образца на участке *mn* (рис. 1, *a*) есть не что иное, как постепенное распространение шейки на весь образец. При разрыве образца вынужденная высокоэластичная деформация не падает до нуля, так как в стеклообразном состоянии растянутые макромолекулы не могут скручиваться и сохраняют полученную вытяжку. Чем больше моле-

кулярная масса полимера, тем больше общая деформация перед разрывом.

Сходная картина наблюдается при растяжении кристаллических полимеров. При пластическом течении кристаллического полимера исходная кристаллическая структура заменяется новой, в которой кристаллы имеют другую форму и преимущественно одинаковую ориентацию. Этот процесс называется *рекристаллизацией*. Рекристаллизация состоит из трех последовательных этапов: разрушения кристаллов под действием напряжения; вытягивания молекул по направлению растягивающей силы на участке с разрушенными кристаллами; появления новых кристаллов между параллельно расположенными макромолекулами. Новые кристаллы закрепляют полученную высокоэластичную деформацию, поэтому вытяжка сохраняется после снятия нагрузки. Термопластичные пластмассы с ориентированной молекулярной структурой при растяжении вдоль направления ориентации не обнаруживают пластического течения. В этом случае диаграмма растяжения имеет вид, показанный на рис. $1, \delta$.



Puc.1. Диаграммы растяжения пластмасс: a — вязкие аморфные и кристаллические термопласты; δ — хрупкие термопласты; термопласты с молекулами, ориентированными вдоль направления растяжения, и реактопласты; заштрихованная область - допустимые нагрузки и удлинения

Под нагрузкой в изделиях из термопластов развивается вынужденная высокоэластичная деформация и размеры изделий искажаются. При нагреве выше 20...25°C ускоряется ползучесть, растет остаточная деформация. У термопластов с низкими $t_{\rm cr}$ и $t_{\rm kp}$ при приближении к этим температурам вообще теряется способность воспринимать нагрузку, например, у поливинилхлорида или полиэтилена это происходит уже при температуре выше 50°C.

 Φ торопласт-4 является кристаллическим полимером с $t_{\rm kp}$ =327°C. Несмотря на преобладание в его структуре кристаллов, при 20...25°C он склонен к высокоэластичной деформации. Из-за этого приходится уменьшать допустимые напряжения.

Для снижения ползучести термопластов вводят наполнители, уменьшают содержание пластификаторов, а иногда применяют специальную обработку деталей для образования поперечных связей между молекулами (в частности, изделия из полиэтилена облучают потоком электронов).

При температурах ниже 20...25°C прочность термопластов повышается, однако снижается ударная вязкость и увеличивается чувствительность к надрезу (рис. 2). При отрицательных температурах возможно хрупкое разрушение полимеров (у поливинилхлорида уже при 0°C). Для предупреждения этого разрушения в полимеры добавляют пластификаторы, синтетические каучуки, хотя при этом прочность материала понижается.

С увеличением скорости деформирования возрастает жесткость пластмасс (так как не успевает развиваться высокоэластичная деформация), повышается склонность к хрупкому разрушению.

В кристаллических полимерах механические свойства зависят от степени кристаллизации. Чем она больше, тем выше прочность и жесткость. У некоторых полимеров при увеличении степени кристаллизации свыше 85% проявляется хрупкость.

Модули упругости термопластичных полимеров и пластмасс в 10...100 раз меньше, чем у металлов и керамики. Наиболее жесткие полистирол и органическое стекло при 25° С имеют модули упругости соответственно 3,5 и $3,3\Gamma\Pi a$, а. наименее жесткий полиэтилен — всего $1,8\Gamma\Pi a$, да и то при -50° С.

Прочность термопластов находится в пределах 10...100МПа. Этого вполне достаточно для многих целей, несмотря на то, что допускаемые напряжения не превышают 10МПа. Термопластичные пластмассы хорошо сопротивляются усталости (σ_{-1} =0,2...0,3 $\sigma_{\rm B}$), а долговечность пластмасс выше, чем у многих сталей и сплавов. Однако, когда нагрузка изменяется с частотой выше 20Гц, пластмассы разрушаются быстро из-за поглощения энергии, разогрева и уменьшения прочности.

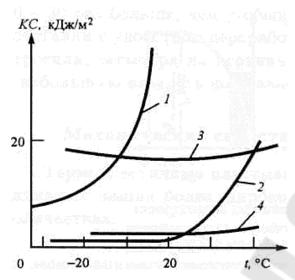


Рис. 2. Зависимость ударной вязкости от температуры и остроты надреза: I – поливинилхлорид, r=2 мм; 2 – органическое стекло без надреза; 3 – поливинилхлорид, r=0,25 мм; 4 – органическое стекло, r=0,25 мм

Механические свойства термопластов улучшаются при использовании в качестве наполнителя стеклянного волокна в количестве 20...30%. При этом сохраняется возможность переработки термопластов с использованием литья под давлением и экструзии. Наполненные пластмассы отличаются высокой стабильностью размеров под действием нагрузки, повышенной прочностью, но хуже сопротивляются ударам.

Механические свойства термопластов ухудшаются под влиянием окружающей среды — под действием света и кислорода воздуха при изменении температуры. Условия атмосферного старения типичны для многих изделий из волокон, пленки, а также массивных изделий.

Хорошую стойкость против старения имеет органическое стекло, большинство термопластов также достаточно устойчивы, хотя их прочность и уменьшается. Полиэтилен наименее стоек — за два-три года он сильно разрушается, особенно на солнечном свету под действием ультрафиолетовых лучей. Для замедления старения полиэтилена применяют особые противостарители. Их используют для сохранения естественного цвета и светопрозрачности материала. Добавки сажи (2...3 %) также замедляют скорость старения примерно в 30 раз, преобразуя жесткое ультрафиолетовое излучение в неопасное тепловое.

Термопласты, как правило, не взаимодействуют с водой. Исключением являются полиамиды, способные поглотить от 3 до 10 % H_2O . Для них вода является своеобразным пластификатором, снижающим прочность и увеличивающим сопротивление удару (табл. 1).

Таблица 1 Свойства термопластичных пластмасс

Материал	σ _в , МПа	δ, %	КС*, кДж/м²	Максимальная температура эксплуатации, °C
Полиэтилен: низкой плотности (< 0,94 т/м ³)	10-18	300-1000	не ломается	60-75
высокой плотности $(>0.94 \text{ T/M}^3)$	18-32	100-600	5-20	70-80
Полипропилен	26-38	700-800	3-15	100
Полистирол	40-60	3-4	2	50-70
Ацетобутиратстирол	30-55	15-30	8-40	75-85
Поливинилхлорид:				
жесткий	50-65	20-50	2-4	65-85
пластикат	10-40	50-350	не ломается	50-55
Фторопласт-4	20-40	250-500	16	250
Фторопласт-3	37	160-190	8-10	150
Органическое стекло	80	5-6	2	65-90
Поликарбонат:				
без наполнителя	60-65	80-120	20-30	135
с 30% волокон	90	3,5	8	145
Капрон:)			
сухой	75-85	50-130	3-10	80-100
насыщенный водой	35-50	160-250	45	-
сухой + 30% волокна	180	3	12	100-130
насыщенный водой +				
+ 30% волокна	100-125	4	18	-
Эпоксидный пластик	60	4	1,8	-
То же + 65% стеклянной	,			
* По ГОСТ 1447 90	500	2,5	-	130

^{*} По ГОСТ 1447-80.

В своем большинстве термопласты нечувствительны к топливу и смазочным материалам и в контакте с ними прочность не снижают.

Пластмассы с ориентированной молекулярной структурой анизотропны. Вытяжка термопластов в 2...4 раза вдвое увеличивает их прочность вдоль ориентированных вытянутых молекул. Однако в поперечном направлении прочность при этом уменьшается. Ориентация молекул — одна из причин растрескивания изделий, особенно под влиянием некоторых растворителей и других активных сред.

В изделиях из термопластов структура, сформировавшаяся при их изготовлении и последующем охлаждении, обычно является неравновесной. Отжиг при температурах ниже $t_{\rm cr}$ (или $t_{\rm kp}$) частично устраняет отклонение от равновесия, но ориентация полимерных молекул в изделии при таком отжиге не устраняется. Отжиг изделий при температурах выше $t_{\rm cr}$ (или $t_{\rm kp}$) невозможен из-за полной утраты изделием формы либо больших ее искажений. Сохранение ориентации молекул является причиной неоднородности механических свойств изделия.

Наряду с известными термопластами за последние 30 лет в машиностроении нашли массовое применение новые материалы, лучше обеспечивающие постоянство размеров нагруженных деталей. Эти полимерные материалы имеют высокие значения $t_{\rm cr}$ (или $t_{\rm kp}$), что предопределяет их малую склонность к ползучести. Наиболее известны пять групп теплостойких термопластов: полиамиды (табл. 2); поликарбонаты; ацетали (полиформальдегид и др.); полифениленоксид и насыщенные полиэфиры (полиэтилентерефталат и др.). Производство материалов каждой группы превышает 100 тыс. т/год. К ним можно добавить более теплостойкие, но и более дорогие полиимиды.

Кроме чистых полимеров используют более дешевые сополимеры, а также пластмассы повышенной прочности, наполненные стеклянным (25...30 %) и углеродным (~ 40 %) волокном (табл. 3). Каждая группа помимо высокой прочности и жесткости отличается особыми свойствами.

Полиамиды имеют $t_{\rm kp}$ >200°C, а допустимые температуры продолжительной эксплуатации изделий из них достигают 150°C. Повышенная прочность и сопротивление абразивному изнашиванию объясняются сильным межмолекулярным взаимодействием благодаря водородным связям. Эти связи возникают между амидными группами (-CO-NH-) в соседних молекулах. Полиамиды имеют малый коэффициент трения в паре со сталью и по комплексу свойств нашли применение как антифрикционные материалы узлов трения. Полиамиды, содержащие в молекулах бензольные кольца, имеют повышенную жесткость.

Таблица 2 Свойства теплостойких полимеров

	Температура, °С			σ _в ,		Ε,
Полимер	кристал-	стекло-			δ, %	г., ГПа
	лизации	вания	рабочая	МПа		
Полиформальдегид	175	-60	140	70	50	3,6
То же + 30% стеклянного волокна	170	-60	140	120	2,5	8,4
Поликарбонат	260	150	140-145	66	110	2,4
То же + 30% стек- лянного волокна	260	150	140-145	135	3	9,1
То же + 40% углеродного волокна	260	150	140-145	155	3	10,5
Полифениленоксид	260	230	200	80	15	2,5
То же + 10% полистирола	-	200	130	56	60	2,5
То же + 30% стек- лянного волокна	-	170		70	50	2,4
То же + 30% углеродного волокна	-	200	120	120	3	8,4
Полиимид	-	335	300	100	8	2,1
То же + 40% углеродного волокна	-	365	300	150	3	-
Полиамидоимид	-	275	240-260	150	7,6	4,55
То же + 30% стек- лянного волокна	- 4	275	240-260	220	2,3	14,7
То же + 30% углеродного волокна	-	275	240-260	260	1,2	25
Полиэфирамид	300	225	240-300	100	60	3,3
То же + 10% стек- лянного волокна	300	225	240-300	110	5	4,55
То же + 40% стеклянного волокна	300	225	240-300	190	2,5	12

Ацетали и их сополимеры без наполнителей выделяются повышенной прочностью и жесткостью. Эти полимеры стойки против растрескивания и изнашивания. Они достаточно технологичны для производства отливок и экструдированных изделий. Полиформальдегид в паре со сталью имеет коэффициент трения 0,33, который почти не изменяется при нагреве до 100 °C.

Свойства полиамидов

Полимер	t _{κp} , °C	σ _в , МПа	δ, %	Е, ГПа	КС, кДж/м²	Δm, %*
ПА66	260	105	100	2,8	100	1,2
То же + 30% стеклянного волокна	260	200	200	9,8	200	1,0
ПА612	205	50	50	1,75	120	1,0
Капрон	215	85	85	2,45	100-160	2,0
То же + 30% стеклянного волокна	215	140	140	7,0	12	1,3
ПА11	190	55	55	1,3	200	0,3
ПА12	180	50	50	1,05	90-100	0,25

При производстве изделий и их эксплуатации полиформальдегид нельзя нагревать выше 218°C, так как в противном случае наступает быстрое разложение полимера, сопровождающееся выделением формальдегида.

Поликарбонаты уникальны своим высоким сопротивлением удару. Их ударная вязкость (250...500 кДж/м²) близка ударной вязкости среднеуглеродистых сталей. Недостатком поликарбонатов является склонность к растрескиванию, чему способствуют растворители (даже их пары) и напряжения. При 20...25°С критическое напряжение равно 14МПа при постоянной нагрузке и 28МПа в случаях, когда нагрузка действует периодически.

Полифениленоксид хорошо совмещается с полистиролом, поэтому для облегчения переработки используется в виде смесей с ним. Температура стеклования смеси имеет промежуточное значение между $t_{\rm ct}$ полистирола (100 °C) и $t_{\rm ct}$ полифениленоксида (208°C).

Полиимиды выделяются высокой теплостойкостью и по сравнению с теплостойкими кремнийорганическими полимерами имеют прочность, почти вдвое превышающую прочность таких, например, термопластов, как поливинилхлорид и полистирол.

Практическая часть

- 1. Ознакомиться со свойствами и применением термопластичных полимеров.
 - 2. Изготовить образцы на ударную вязкость.
- 3. При помощи копра провести испытание полученных образцов на ударную вязкость.

4. Оформить отчет с описанием особенностей разрушения испытанных образцов. Отметить механические свойства.

Контрольные вопросы

- 1. Какие полимеры называются термопластичными?
- 2. Как ведут себя вязкие аморфные и кристаллические термопласты при растяжении?
- 3. В чем отличительная особенность хрупких термопластов при растяжении?
 - 4. Что понимается под рекристаллизацией полимеров?
- 5. От каких факторов могут улучшаться или ухудшаться свойства теромпластов?
 - 6. Какими свойствами обладает фторопласт-4?
 - 7. От чего зависит структура термопластов?
- 8. Перечислите пять основных групп теплостойких полимеров. Приведите примеры.
- 9. Чем отличаются полиамиды от чистых полимеров? Приведите примеры полиамодов.
 - 10. Что такое ацетали?
 - 11. Приведите достоинства и недостатки поликарбонатов.
 - 12. Каковы свойства полифениленоксида и полиимидов?

Лабораторная работа № 10

СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК PLA-ПЛАСТИКА И ABS-ПЛАСТИКА ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Цель работы: изучить химическое строение, свойства и области применения полимеров PLA-пластика и ABS-пластика.

Приборы и материалы: образцы на растяжение из полимеров PLA-пластика и ABS-пластика, разрывная машина, 3D-принтер.

Теоретическая часть

Одни из самых популярных пластиков для 3D-печати с помощью FDM (Fused Deposition Modeling) технологии — это ABS и PLA. Оба являются термопластиками. Это означает, что они становятся податливыми при нагреве — таким образом можно придавать им форму, а при охлаждении они ее сохранят. Оба материала изготавливливаются в виде прутка, называемого филамент, который подается в экструдер 3D-принтера. PLA пластик — безусловный король в условиях домашней печати. Его часто сравнивают с ABS — второй по популярности — но все равно PLA значительно обгоняет ABS.

РLА-пластик (полилактид, ПЛА) — биоразлагаемый, биосовместимый, термопластичный, алифатический полиэфир, мономером которого является молочная кислота. Сырьем для производства служат ежегодно возобновляемые ресурсы, такие как кукуруза и сахарный тростник. Используется для производства изделий с коротким сроком службы (пищевая упаковка, одноразовая посуда, пакеты, различная тара), а также в медицине — для производства хирургических нитей и штифтов.

Существует два способа синтеза полилактида: поликонденсация молочной кислоты и полимеризация лактида (рис. 1). В промышленности используется их комбинация. Поликонденсацией молочной кислоты можно получать только низкомолекулярный полилактид, так как в процессе выделяется побочный продукт — вода, отвести которую из реакции сложно, и поэтому растущая полимерная цепь разрушается. Получившийся низкомолекулярный полилактид деполимеризуют до димера молочной кислоты, лактида. Полученный лактид полимеризуют при высокой температуре с добавлением катализатора октаноата олова, получая высокомолекулярный полилактид.

$$H_3C$$
 CH_3
 CH_3

Рис. 1. Полимеризация лактида с раскрытием цикла

И молочная кислота, и лактид проявляют оптическую активность, то есть существуют в виде двух L- и D-стереоизомеров, являющихся зеркальным отображением друг друга. Варьируя относительное содержание этих форм в полилактиде, можно задавать свойства получаемого полимера, а также получать различные классы полилактидных материалов. Полилактид из 100 % L-лактида (L-ПЛА) имеет высокую степень стереорегулярности, что придает ему кристалличность. Температура стеклования L-ПЛА: 54...58 °C, температура плавления 170...180°C, скачок теплоёмкости 100% аморфного ПЛА 0,54Дж/(г·К). Используя при полимеризации смесь D- и L-форм лактида, получают аморфный полилактид (L,D-ПЛА), температура стеклования которого составляет 50...53 °C, плавление отсутствует, так как нет кристаллической фазы.

Самая высокая температура плавления у стереокомплекса, состоящего из чистого L-ПЛА и чистого D-ПЛА. Две цепочки сплетаются, и образующиеся дополнительные взаимодействия между ними ведут к повышению температуры плавления (до 220 °C).

Основные механические свойства. Прочность на изгиб ПЛА составляет 55,3 МПа, прочность на разрыв – 57,8 МПа, относительное удлинение – 3,8%, модуль упругости – 2,3...3,3 ГПа, температура стеклования – 60...65 °C, плотность – 1,23...1,25 г/см³, минимальная толщина стенок печати – 1 мм, размер мельчайших деталей – 0,3 мм, точность печати $\pm 0,1$ %, влагопоглощение до 50%, усадка отсутствует.

Полилактид применяется для производства экологически чистой биоразлагаемой упаковки, одноразовой посуды, средств личной гигиены. Биоразлагаемые пакеты из полилактида используются в таких крупных торговых сетях как Wal-Mart Stores и Kmart. Ввиду своей биосовместимости, полилактид широко применяется в медицине, для

производства хирургических нитей и штифтов, а также в системах доставки лекарств.

АБС-пластик (акрилонитрил бутадиен стирол, химическая формула $(C_8H_8)_x\cdot(C_4H_6)_y\cdot(C_3H_3N)_z)$ – ударопрочная техническая термопластическая смола на основе сополимера акрилонитрила с бутадиеном и стиролом (название пластика образовано из начальных букв наименований мономеров). Пропорции могут варьироваться в пределах: 15–35 % акрилонитрила, 5–30 % бутадиена и 40–60% стирола. Строение молекулы АБС-пластика приведено на рис. 2.

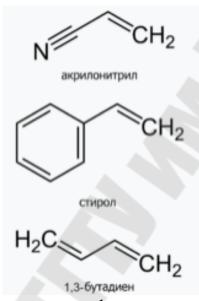


Рис. 2. Химические формулы мономеров, из которых производится АБС-пластик

Некоторые виды АБС могут разрушаться под воздействием солнечного света. Это стало причиной одного из самых обширных и дорогостоящих отзывов автомобилей в истории США. Он может быть повторно переработан.

АБС-пластик обладает следующими свойствами:

- непрозрачный (хотя есть и прозрачная модификация MABS) материал желтоватого оттенка. Окрашивается в различные цвета;
 - нетоксичность в нормальных условиях;
- долговечность в отсутствии прямых солнечных лучей и ультрафиолета;
 - стойкость к щелочам и моющим средствам;
 - влагостойкость;

- маслостойкость;
- кислотостойкость;
- теплостойкость 103°C (до 113 °C у модифицированных марок);
- широкий диапазон эксплуатационных температур (от -40 °C до +90 °C);
- растворяется в сложных эфирах, кетонах, 1,2-дихлорэтане, ацетоне, этилацетате;
 - плотность 1,02...1,06 г/см³.

АБС-пластик широко используется для изготовления различных деталей, как промышленного назначения, так и изделий домашнего обихода:

- крупных деталей автомобилей (приборных щитков, элементов ручного управления, радиаторной решётки);
- корпусов крупной бытовой техники, радио- и телеаппаратуры, деталей электроосветительных и электронных приборов, пылесосов, кофеварок, пультов управления, телефонов, факсовых аппаратов, компьютеров, мониторов, принтеров, калькуляторов, другой бытовой и оргтехники;
 - корпусов промышленных аккумуляторов;
 - спортинвентаря, деталей оружия;
 - лодок;
 - мебели;
 - изделий сантехники;
 - выключателей, переключателей;
 - канцелярских изделий;
 - музыкальных инструментов;
 - настольных принадлежностей;
 - игрушек, детских конструкторов;
 - чемоданов, контейнеров;
- деталей медицинского оборудования, медицинских принадлежностей (гамма-стерилизация);
 - смарт-карт;
- как добавка, повышающая теплостойкость и улучшающая перерабатываемость композиций на основе ПВХ, ударопрочность полистирола, снижающая цену поликарбонатов.

Растворяется АБС пластик исключительно в ограниченном числе жидкостей: ацетон, бензол, анилин, эфир, анизол.

Превосходная пластичность и устойчивость к механическим повреждениям - то, что сразу же характеризует данный материал и существенно расширяет сферу его использования. Если говорить о механической прочности и термоустойчивости, то уже известный нам АБС пластик в несколько раз по своим показателям превосходит все известные сополимеры стирола. Также он обладает высокой износостойкостью, размеренной стабильностью. Благодаря последней удается внедрять АБС пластик в литьевое производство особой точности. Данный материал неплохо поддается сварке. Говоря о недостатках столь инновационного материала, хочется упомянуть не достаточно высокие электроизоляционные характеристики, опять же если сравнивать с другими материалами, как, например, полистирол. Кроме того, АБС пластик совершенно не переносит воздействия прямых солнечных лучей, то есть ультрафиолета. Под его воздействияем он постепенно утрачивает те свойства, благодаря которым и получил свое распространение и известность.

Также АБС популярен в любительских экструзионных 3D-принтерах благодаря своей температуре стеклования — достаточно высокой, чтобы не возникало деформаций при небольшом нагреве в бытовых условиях, но достаточно низкой для безопасной экструзии с помощью стандартных инструментов.

Реальная опасность, которую может представлять АБС-пластик для человека, может возникнуть в нескольких случаях:

- ▶ нагрев (образуются пары ядовитого акрилонитрила) материала во время производства (литьё, экструзия). Необходимы закрытые специальные боксы с мощными вытяжками и дистанционное управление процессом. Но вред от использования АБС-пластика при изготовлении прототипов по технологии 3D-печати, часто преувеличивается. При печати происходит единовременный расплав очень небольшого количества пластика. В свою очередь, ПДК акрилонитрила всего 0,5мг/м³, добиться такой концентрации при помощи одного работающего принтера в негерметичном помещении сложно;
- ▶ использование для пищи, в лучшем случае, только холодные продукты (не нагревать). Недопустим алкоголь – так как вещества вступают во взаимодействие по аналогии с нагреванием, и выделяется стирол;
- использование при взаимодействии с биоматериалом (в медицине).

Процесс печати при использовании ABS и PLA очень похож. Несмотря на кажущееся сходство, ABS и PLA отличаются. Некоторые 3D-принтеры вообще могут печатать только PLA пластиком.

В табл. 1 приведены основные характеристики PLA и ABS пластиков.

 $\it T$ аблица $\it l$ Сравнительные характеристики PLA и ABS пластиков

Папамотр	Вид материала			
Параметр	PLA	ABS		
Melt Flow Index (MFI)	10,3 см ³	9,7 cm ³		
за 10 мин	10,5 CM	9,7 CM		
Температура стеклования	60-65°C	110-125°C		
Температура застывания	70-80°C	110-125°C		
Температура плавления	160-190°C	210-240°C		
Температура 3D печати	190-220°C	230-250°C		
Dorson out Hyong Tong Tong Tong	50-70°С (не обя-	80-120°С (обя-		
Рекомендуемая температура	зательно подог-	зательно подог-		
стола для печати	ревать)	ревать)		

Что значит каждая из приведенных характеристик?

- Melt flow index характеризует легкость потока расплавленного полимера. Измеряется в количестве материала, которое проходит сквозь капилляр определенного диаметра и длины за 10 минут;
- температура стеклования точка, в которой твердый и хрупкий материал переходит в расплавленное или эластичное состояние при увеличении температуры. Это важная характеристика, если вы печатаете модель, которая будет взаимодействовать с горячей водой или напитками: например, кружка для кофе из PLA не очень хорошая идея. ABS пластик в этом случае тоже плохой вариант;
- температура застывания характеризует предел сопротивления нагреву: при температурах выше этой, объект будет искривляться. Если ваш 3D принтер оснащен столом с подогревом, температура этого стола должна быть ниже этой температуры; в противном случае, объект деформируется во время 3D печати;
- температура плавления (или точка плавления) температура, при которой материал начинает плавиться;

– температура 3D печати – обычно выше чем температура плавления, так как пластик должен быть расплавленным (а не только начинал плавиться) при подаче сквозь сопло экструдера.

Механические и физические свойства. PLA более хрупкий, имеет большую твердость поверхности. Более подвержен поломкам при изгибе. Обработка ацетоном (для повышения гладкости поверхности) невозможна.

Если печатать с рекомендуемыми производителем температурами, детали из ABS пластика будут гораздо тверже и обладать большим сопротивлением внешнему воздействию и нагрузкам, чем PLA. То есть, ABS подходит лучше для печати механических узлов и деталей и объектов с большим сопротивлением агрессивной окружающей среде. Кроме того, детали из ABS более гибкие и скорее гнутся, чем ломаются под внешним давлением. ABS более податливый, соответственно, постобработка проще. Напечатанные модели можно шлифовать, покрывать краской. Их можно обработать ацетоном, чтобы получить гладкую блестящую поверхность.

В целом, PLA лучше для начинающих увлекаться 3D печатью. ABS пластик более подвержен стандартной проблеме 3D печати – усадке (то есть, когда первые слои остывают слишком быстро и начинают загибаться по краям, что вызывает отрыв модели от стола по углам). Печать ABS пластиком потребует экспериментов, чтобы найти оптимальные настройки.

У РLА другой недочет — склонность засорять сопло экструдера, так как он более липкий и сильнее расширяется при плавлении. Чтобы избежать засорения сопла, рекомендуется следовать указаниям производителя. Слои ложатся хорошо и вряд ли будут загибаться по краям. Напечатанное изделие проще отделить от стола, чем аналогичные из ABS пластика. Подогрев стола не обязателен (но при правильных режимах может улучшить качество печати). 3D принтер не обязательно держать в закрытом корпусе (но опять таки, если использовать корпус результат может быть лучше). Для повышения адгезии стола рекомендуется использовать специальный скотч или клей для 3D печати.

ABS склонен к усадке больше чем PLA. Печать ABS пластиком происходит при более высоких температурах, чем PLA, что значительно снижает вероятность засорения сопла. Кроме того, требуется меньшее усилие для подачи материала в сопло. Так как ABS ужимается при охлаждении, деталь может оторваться от стола (особенно во

время 3D-печати высоких моделей). Чтобы этого избежать, необходимо использовать стол с подогревом. Желательно, чтобы у принтера был корпус. Так как сцепление со столом хуже, чем у PLA, могут возникать разные проблемы. Для улучшения сцепления со столом, рекомендуется использовать каптоновый скотч (выдерживает температуру до 400°С) или специальный клей. Правда, стоит скотч дорого, так что есть альтернативный вариант – распылить лак для волос на стол перед началом печати.

Оба пластика впитывают влагу из воздуха. Чтобы этого избежать, воздух выкачивается при упаковке. Производители материалов для 3D-печати рекомендуют использовать бобины как можно быстрее, так как со временем начинает страдать качество. Распакованный материал рекомендуется хранить в сухом месте. Если PLA долго хранится, вы можете заметить появления пузырьков во время 3D печати. Это может привести к засорению сопла и ухудшению качества поверхности напечатанного изделия. Хотя влажный PLA можно высушить под потоком теплого воздуха, нагрев может нарушить структуру материала и изменить термические свойства, что повлияет на температуру печати. Во время печати влажным ABS, также могут возникать пузырьки. Если высушить его теплым (но не чересчур) воздухом, то термические свойства пластика не изменятся.

Во время 3D-печати полимерами (PLA/ABS) чувствуется запах. Запах зависит от используемого материала и температуры печати. PLA пахнет почти приятно, некоторые сравниваю этот запах с разогретыми вафлями или конфетами. ABS при нагреве пахнет плохо. Некоторые жалуются на головную боль и даже тошноту из-за 3D-печати. Если печать происходит в помещении, то рекомендуется организовать хорошую вентиляцию.

PLA разлагается — он изготавливается из растительных материалов. Так как для разложения ему нужен небольшой нагрев, можете спокойно выкидывать его в контейнеры с мусором. ABS не разлагается, но может быть переработан. Оба материала (PLA/ABS) разлагаются под воздействием солнечных лучей и влаги. ABS более стабильный и обладает большим сопротивлением к химическим воздействиям чем PLA.

Сферы применения филамента из PLA и AБС пластиков:

РLА широко используется в 3D-печати, например, для бытовых предметов, гаджетов и игрушек. Он отлично подходит, если гибкость не является основным требованием. В этом он уступает

- ABS. С другой стороны, он биосовместим и может смело использоваться в аксессуарах, которые взаимодействуют с кожей и для посуды;
- ➤ из-за относительно низкой температуры плавления, PLA не подходит для объектов, которые подвергаются нагреву. При нагреве более 60°С изделия из PLA пластика начинают терять свою форму. Не стоит использовать PLA в объектах, которые подвергаются солнечному облучению на протяжении длительного времени или находятся в машинах;
- ➤ ABS подходит лучше для объектов, которые подвергаются воздействию высоких температур, могут падать или воспринимать нагрузки на изгиб. ABS можно использовать для моделей, подверженных механическим ударам;
- АВЅ небезопасный для пищевых изделий: особенно когда материал вступает в контакт с горячими жидкостями или теплой едой. Если вы все-таки хотите использовать ABЅ для контакта в питьевой водой, едой, необходимо использовать специальные методики полировки или покрыть его специальной краской.

Практическая часть

- 1. Познакомиться с химическим составом, свойствами и применением PLA и AБС пластиков.
 - 2. С помощью 3D-принтера изготовить образцы на растяжение.
- 3. При помощи разрывной машины провести испытание полученных образцов на растяжение.
- 4. Оформить отчет с описанием особенностей разрушения испытанных образцов. Отметить механические свойства.

Контрольные вопросы

- 1. Расскажите о свойствах и области применения PLAпластика.
 - 2. Какие существуют способы получения PLA-пластика?
- 3. Что такое АБС-пластик? Какими свойствами он обладает? Где применяется?
 - 4. Какой опасностью для человека обладает АБС-пластик?
- 5. Какие характеристики необходимо учитывать при создании изделий на 3D-принтере?

- 6. Сравните механические свойства PLA и АБС пластиков.
- 7. Перечислите расхождения в технологических характеристиках PLA и AБС пластиков.
- 8. Какие условия хранения и подготовки к печати необходимо осуществлять в отношении PLA и AБС пластиков?
- 9. Какие сферы применения подразумевают использование филаментов из PLA и AБС пластиков?

Лабораторная работа № 11

СВОЙСТВА ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПЛАСТМАСС

Цель работы: изучить структуру, свойства и области применения реактопластов.

Приборы и материалы: эпоксидная смола, отвердитель, набор армирующих материалов, копер.

Теоретическая часть

Термореактивные пластмассы (реактопласты) получают на основе эпоксидных, полиэфирных, полиуретановых, фенолоформальдегидных и кремнийорганических полимеров. Пластмассы применяют в отвержденном виде; они имеют сетчатую структуру и поэтому при нагреве не плавятся, устойчивы против старения и не взаимодействуют с топливом и смазочными материалами. Термореактивные пластмассы способны лишь набухать в отдельных растворителях, водостойки и поглощают не более 0,1...0,5 % H₂O.

Все полимеры при отверждении дают усадку; она минимальна у эпоксидных полимеров (0,5...2 %) и особенно велика у полиэфиров (~10 %). Для уменьшения усадки и повышения прочности используют наполнители и регулируют условия отверждения. Отверждение эпоксидных и полиэфирных пластмасс не связано с выделением побочных веществ, поэтому при изготовлении изделий нет надобности в больших давлениях. Эти пластмассы пригодны для изделий больших размеров. Если при отверждении выделяются низкомолекулярные вещества (например, у фенопластов), то изделия получают под давлением во избежание образования вредной пористости и других дефектов. При переработке фенолоформальдегидных и некоторых других пластмасс необходимые давления велики – в пределах 10...100 МПа, поэтому размеры изделий ограничены техническими возможностями прессового оборудования. Все термореактивные полимеры после отверждения имеют низкую ударную вязкость и поэтому используются с наполнителями.

Преимуществом наполненных термореактивных пластмасс является большая стабильность механических свойств и относительно малая зависимость от температуры, скорости деформирования и длительности действия нагрузки. Они более надежны, чем термопласты.

При испытаниях на растяжение материалы разрушаются без пластического течения и образования шейки. Верхняя граница рабочих температур реактопластов определяется термической устойчивостью полимера или наполнителя (меньшей из двух). Несмотря на понижение прочности и жесткости при нагреве, термореактивные пластмассы имеют лучшую несущую способность в рабочем интервале температур, и допустимые напряжения (15...40 МПа) для них выше, чем для термопластов. Важными преимуществами термореактивных пластмасс являются высокая удельная жесткость Е/(рд) и удельная прочность $\sigma_{B}/(\rho g)$. По этим показателям механических свойств реактопласты со стеклянным волокном или тканями превосходят многие стали, сплавы титана и сплавы алюминия. Термореактивные порошковые пластмассы наиболее однородны по свойствам. Такие пластмассы хорошо прессуются и применяются для наиболее сложных по форме изделий. Недостаток порошковых пластмасс – пониженная ударная вязкость (табл. 1).

Таблица 1 Свойства термореактивных пластмасс

Материал	σ _в , MIIa	δ, %	КС, кДж/м²	Максимальная температура экс- плуатации, °С
Термореактивные полимеры				
без наполнителей:				
фенолформальдегидные	15-35	1-5	<1	200
полиэфирные	42-70	2	<1	95-120
эпоксидные	28-70	3-6	<1	150-175
кремнийорганические	22-42	5-10	<1	350
Порошковые пластмассы	30-60	1-3	0,5-5	100-200
Волокниты	30-90	1-3	10-20	120-140
Гетинаксы	60-70	-	4-5	125
Текстолиты	65-100	1-3	20-35	90-105
Стеклотекстолиты	200-600	1-3	50-200	200-400
Пористые пластмассы	0,5-2,5	-	1	-

Волокниты – это пластмассы, в которых наполнителем являются волокна. Они отличаются повышенной прочностью, а главное – ударной вязкостью. Благодаря волокнам ударная вязкость превышает $10\kappa Дж/м^2$, а при использовании стеклянного волокна достигает $20...30\kappa Дж/м^2$. Волокниты, наполненные асбестовым волокном, сочетают теплостойкость (до 200°C) с высоким коэффициентом трения в

паре со сталью и поэтому применяются в тормозных устройствах для обкладок и колодок. Изделия из волокнитов прессуют при повышенных давлениях. Из-за низкой текучести материала применение волокнитов ограничено изделиями простой формы.

Особую группу волокнитов образуют материалы с параллельно расположенными волокнами наполнителя. Такую структуру имеют изделия, полученные намоткой стеклянного волокна. Ориентация волокон служит причиной анизотропии. Вдоль волокон прочность максимальна, а в поперечном направлении — минимальна.

Слоистые пластики представляют собой группу самых прочных и универсальных по применению конструкционных пластмасс. Листовые наполнители, уложенные слоями, придают материалам анизотропность.

Свойства слоистых пластиков зависят от вида полимера, наполнителя, способа укладки листов и объемного соотношения между полимером и наполнителем. По виду наполнителя слоистые пластики разделяются на следующие виды: *текстолиты* – с хлопчатобумажными тканями; *гетинаксы* – с бумагой; *древеснослоистые пластики* – с древесным шпоном; *стеклотекстолиты* – с тканями из стеклянного волокна. Наименее прочными являются гетинаксы, максимальную прочность имеют стеклотекстолиты. Из всех слоистых пластиков текстолиты отличаются самым прочным сцеплением между полимером и наполнителем и лучше поглощают вибрацию.

Обычно слоистый пластик содержит около 50 % полимера; при меньшем его содержании материал более экономичен, но зато неводостоек и менее прочен.

Способ укладки листов в слоистой пластмассе особенно важен, когда сами листы наполнителя неоднородны по структуре и свойствам. Для древесного шпона различие в прочности вдоль и поперек волокон общеизвестно. В тканях наибольшую однородность свойств обеспечивает полотняное переплетение. Здесь нити основы и нити утка равномерно переплетены между собой. В кордной ткани, напротив, прочность максимальна вдоль нитей основы, а нити утка расположены редко и предназначены только для сплетения основы.

Стеклянное волокно не так эластично, как полимерное или хлопчатобумажное. Стеклоткань полотняного переплетения в стеклотекстолитах обеспечивает минимальную прочность, так как при частых перегибах волокна получается больше обрывов. Наивысшая прочность (правда, в одном направлении) получается при укладке

слоев стеклянного волокна в соотношении 10 : 1, т.е. в 10 слоях волокна имеют одинаковое направление, а в одиннадцатом — направление волокон изменяется на 90°. Временное сопротивление такого материала 850...950 МПа. При укладке такого же наполнителя в соотношении 1 : 1, т.е. направления волокон в соседних слоях перекрещиваются под углом 90°, прочность уменьшается вдвое. При любом способе укладки волокна или ткани материалы анизотропны и степень анизотропии составляет 2...10.

Гетинаксы в зависимости от свойств составляющих применяются как электроизоляционные или строительно-декоративные материалы для облицовки производственных помещений, салонов самолетов и т.п. Текстолит используют для разнообразных средненагруженных трущихся деталей, включая зубчатые колеса и кулачки. Среди досто-инств текстолита — сопротивление износу, отсутствие схватывания со стальными деталями.

Стеклотекстолиты сочетают малую плотность (1,6...1,9 г/см³) с высокой прочностью и жесткостью. Наивысшую прочность обеспечивает эпоксидная связка, а минимальную – кремнийорганические полимеры. Стеклотекстолиты по способности поглощать вибрации превосходят стали, сплавы титана и сплавы алюминия и поэтому имеют хорошую выносливость при переменных нагрузках. По тепловому расширению эти материалы близки к сталям.

При нагреве полимерная связка разупрочняется быстрее волокна, поэтому предел прочности при сжатии или сдвиге снижается быстрее, чем временное сопротивление.

Слоистые пластики со стеклянным или полимерным волокном в течение десятков секунд выдерживают температуру свыше 3000°С. В поверхностных слоях разрушается полимер, оплавляется наполнитель и образуется тугоплавкий кокс, который защищает более глубокие слои материала. Эта особенность лежит в основе применения пластмасс в качестве теплозащитных материалов.

Термореактивные полимеры используют при изготовлении оболочковых форм для отливок, различной технологической оснастки, абразивного инструмента.

Практическая часть

- 1. Ознакомиться со свойствами и применением реактопластов.
- 2. Изготовить образцы с использованием эпоксидной смолы.

- 3. Провести испытание изготовленных образцов.
- 4. Оформить отчет с описанием особенностей разрушения испытанных образцов. Отметить механические свойства.

Контрольные вопросы

- 1. Какие полимеры называются термореактивными?
- 2. Расскажите про механические свойства реактопластов?
- 3. Какими достоинствами обладают термореактивные пластмассы?
- 4. Что такое волокниты и какими свойствами они обладают? Какие бывают волокниты?
 - 5. Перечислите виды слоистых пластиков.
- 6. Какими свойствами обладают стеклонаполненные пластики?
 - 7. Для каких целей применяется гетинакс и текстолит?
- 8. Какой отличительной особенностью обладают слоистые пластики?

Лабораторная работа № 12

ФОТОПОЛИМЕРНЫЕ СМОЛЫ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Цель работы: изучить свойства и области применения фотополимеров для технологий аддитивного синтеза.

Приборы и материалы: образцы на растяжение и ударную вязкость из фотополимеров, разрывная машина, копер, 3D-принтер.

Теоретическая часть

Особое место в области аддитивного производства занимают фотополимерные смолы. Фотополимерные материалы используются в 3D-принтерах, работающих по технологиям MJM, SLA и PolyJet. В эту группу объединены вещества, которые послойно отверждаются под действием ультрафиолетового излучения или лазера.

Основные характеристики фотополимерных материалов:

- высокая точность и детализация;
- гладкие поверхности готовых изделий;
- наличие выжигаемых материалов;
- относительная хрупкость (за исключением нескольких материалов);
- низкая температура размягчения и деформации у большинства материалов.

В зависимости от типа материала, применяемой технологии и оборудования, фотополимерные материалы могут решать широкий круг производственных, творческих и научных задач:

- печать мастер-моделей для литья в силикон;
- печать выжигаемых литейных мастер-моделей;
- быстрое прототипирование для различных целей;
- печать образцов для проверки собираемости;
- производство тестовых образцов продукции;
- печать пресс-форм для небольших серий.

Различают фотополимеры для профессиональных и промышленных 3D-принтеров.

Фотополимеры для *профессиональных 3D-принтеров*. К этой группе относятся вещества, используемые для построения в большинстве 3D-принтеров серии ProJet компании 3D Systems и 3D-принтерах серии Objet компании Stratasys:

- фотополимеры VisiJet серий M3, M5 и FTX применяются в 3D-принтерах ProJet. Общее количество около 20. Каждый из материалов обладает одним характерным свойством (например, повышенная прочность, выжигаемость, прозрачность и пр.);
- фотополимеры серий Vera и Tanga применяются в 3D-принтерах Objet. Каждый материал (также как и в случае с VisiJet) отличается характерными свойствами, прозрачностью или цветом. Подробнее с характеристиками каждого из материалов вы можете ознакомиться здесь.

Фотополимеры для промышленных 3D-принтеров:

- материалы серии VisiJet SL используются в промышленных SLA-машинах ProJet 6000/7000 компании 3D Systems. Включают в себя максимальный выбор физических свойств;
- фотополимеры серии Somos применяются в 3D-принтерах компании Uniontech. Есть водостойкие, термостойкие, высокопрочные, прозрачные и другие материалы.

Более подробно о фотополимерах для *профессиональных 3D-принтеров*.

Компания 3D Systems производит широкую линейку материалов для серии профессиональных 3D-принтеров ProJet: фотополимеры, пластик, воск.

VisiJet M3 Black — очень прочный материал черного цвета. Схож по качеству поверхности изделиями, изготовленными с помощью прямого отлива. Используется в сферах, где необходима высокая прочность и качество поверхностей. Обеспечивает потрясающую детализацию. Материал VisiJet M3/M5 Black обладает прекрасными физическими свойствами. Он применяется в функциональном тестировании, производстве инструментов и изготовлении конечных деталей. VisiJet M3 Black используется там, где необходима быстрая и качественная печать очень прочных и гибких изделий: в промышленности, автомобилестроении, производстве корпусов электроприборов, сантехнических изделий и других отраслях.

VisiJet M3 Crystal – полупрозрачный и очень прочный пластик. Прекрасно подходит для проверки фунциональности, производства готовой продукции и прототипов. Обладает шестым классом биосовместимости, благодаря чему может применяться в медицине. Материал VisiJet M3 Crystal применяется также в промышленности и дизайне. Из него изготавливают очень прочные детали и сложные конструкции с определенной степенью прозрачности, когда необходим

визуальный доступ внутрь изделия. Технические характеристики фотополимера VisiJet M3 Crystal приведены в табл. 1

Таблица 1
Технические характеристики фотополимера VisiJet M3 Crystal

Показатель	Значение		
Плотность при 80°C, г/см ³	1,02		
Прочность на разрыв, МПа	42,4		
Модуль упругости при растяжении, МПа	1463		
Относительное удлинение при разрыве, %	6,83		
Прочность на изгиб, МПа	49		
Термическая деформация, °С	56		

 $VisiJet\ M3\ Navy\ -$ универсальный материал, предназначенный для изготовления пластиковых моделей различной формы и сфер применения. Обеспечивает высокую детализацию и качество поверхностей. Этот материал применяют для производства выжигаемых мастер-моделей, по которым изготавливаются литейные формы. Сферы применения: промышленность, медицина, ювелирное производство, металлургия, автомобилестроение, приборостроение (рис. 4.22). Зольность -0.01%.

VisiJet M3 Procast — этот материал обеспечивает наилучшее качество моделей для точного литья. Идеально подходит для высокоточного производства: тонких медицинских инструментов, ювелирных изделий, микроэлектроники, металлических деталей. Зольность — 0,01%. Также VisiJet M3 Procast используется для создания высокоточных выжигаемых мастер-моделей. Прототипы, созданные с использованием этого материала, обеспечивают высокую детализацию и качество поверхностей. Сферы применения: микроэлектроника, медицина, стоматология, ювелирное производство, автомобилестроение, приборостроение.

VisiJet M3 Proplast — это экономичный полупрозрачный материал для построения самого широкого спектра моделей. VisiJet M3 Proplast используется для печати широкого спектра изделий в самых разных сферах. Кроме того, он может использоваться для производства выжигаемых моделей для точного литья.

VisiJet M3 Techplast — серый пластиковый материал, обеспечивающий экономичную 3D-печать моделей для самых разных сфер. VisiJet M3 Techplast применяется для печати широкого спектра изде-

лий в самых разных сферах: производство, дизайн, металлургия, машиностроение, медицина и другие (рис. 1). Этот материал может применяться для производства выжигаемых мастер-моделей.



Puc. 1. Изделие, напечатанное на 3D-принтере из VisiJet M3 Navy

VisiJet M3/M5-X — полимерный материал, полностью имитирующий свойства ABS-пластика. Идеален для быстрого прототипирования, проверки формы, дизайна, функциональности. Очень прочный и устойчивый к воздействию высоких температур. VisiJet M3/M5-X применяется для печати широкого спектра изделий в самых разных сферах: производство, дизайн, металлургия, машиностроение, медицина и других. Его используют везде, где необходимы очень прочные модели с заранее известными характеристиками.

VisiJet M5 MX — специальный инженерный материал, по своим свойствам и внешнему виду максимально близкий к промышленному пластику. Используется для функционального тестирования, оценки формы и дизайна, быстрого изготовления готовой продукции. Имеет полупрозрачный янтарный цвет. Применяется для быстрого прототипирования широкого спектра изделий в самых разных сферах: производство, дизайн, металлургия, машиностроение, медицина и других.

VeroClear — фотополимерный материал, с помощью которого вы сможете создавать как совершенно прозрачные, так и тонированные изделия с разной степенью прозрачности. Он демонстрирует прекрасную стабильность формы и прочность, имитируя полупрозрачную пластмассу. С его помощью изготавливают различные изделия: от очков и светопроницаемых элементов до медицинских устройств. В сочетании с материалами другого цвета, можно получать уникальные изделия с узорами и сложной окраской. Объединение VeroClear с эластичными материалами позволит печатать модели с нужными физическими свойствами.

Rigur — это фотополимер нового поколения, имитирующий свойства полипропилена. Он эластичен, обладает улучшенной ударной вязкостью, прекрасно держит форму и обеспечивает гладкую поверхность изделий. Материал Rigur обычно используется для быстрого создания моделей, испытания соответствия, формы и функциональности для изделий точной подгонки, подвижных и гибких изделий, упаковок и другой продукции.

RGD720 — универсальный полимерный материал, имитирующий стандартную прозрачную пластмассу. Сочетает гладкость поверхности и прекрасную формоустойчивость. Благодаря сочетанию прозрачности, формоустойчивости и гладкости поверхности, прозрачный фотополимер RGD720 позволяет создавать прозрачные и цветные полупрозрачные модели изделий: от очков и светопроницаемых покрытий до медицинских устройств.

VeroWhite — жидкий полимер, который затвердевает под действием ультрафиолета. Однотонный белый материал VeroWhitePlus может применяться для создания прототипов, для которых особенно важен визуальный (зрительный) анализ формы. Именно белый цвет позволяет точнее всего воспринимать форму. Семейство материалов Vero включает в себя не только белый, но и черный, голубой и серый цвета и позволяет пользователям принтеров Eden изготавливать непрозрачные модели, которые имеют максимальное сходство с конечным изделием. Материалы обладают высокими механическими свойствами и способностью выдерживать нагрузки на изгиб.

DurusWhite — материал, специально разработанный для 3D-принтеров Objet, использующих технологию PolyJet. Однотонный белый материал DurusWhite, аналогичный полипропилену, может применяться для создания элементов типа защелок, которые будут использоваться многократно.

TangoGray и TangoBlack — жидкие полимеры, которые затвердевают под действием ультрафиолета. Это резиноподобные гибкие материалы. Модели из этих материалов получаются очень похожими на конечные изделия, особенно по тактильным ощущениям. Использование таких материалов открывает новые возможности для систем печати Eden.

RGD525 — термостойкий материал, обладающий прекрасной формостойкостью. Деформационная теплостойкость 63...67 °C. Термальная обработка в программируемой печи может увеличить этот показатель до 80 °C.

Термостойкий материал имитирует температурные характеристики стандартной пластмассы, что идеально подходит для температурных испытаний статических деталей: испытание соответствия и функциональное температурное исследование статических деталей; детали высокой четкости, требующие превосходного качества поверхности; модели для выставки в условиях очень яркой освещенности; термоустойчивые монтажные и крепежные элементы; постобработка методами окрашивания, оклеивания или металлизации; модели для перевозки; краны, трубы и бытовая техника; испытания горячим воздухом или водой.

RGD525 может сочетаться с эластичным материалом и создавать гибкий ряд материалов с регулируемыми свойствами.

Биосовместимый фотополимер *MED610* обладает отличной прозрачночтью, жесткостью, биосовместимостью, сохранением формы в течение долгого времени. Он применяется в медицине и стоматологии для изготовления стоматологических капп, ортодонтических приспособлений и хирургических ортопедических гид.

Фотополимеры для *промышленных 3D-принтеров*. Материалы линейки VisiJet SL позволяет создавать модели самой высокой сложности и самого высокого качества для удовлетворения широкого спектра коммерческих и производственных задач. Ниже представлены основные отличительные особенности и преимущества каждого фотополимера.

VisiJet SL Flex. Имеет свойства полипропилена, белый (непрозрачный), обладает высокой гибкостью и сохранением формы, высоким разрешением и точностью деталей, отлично подходит для защелкивающихся устройств.

VisiJet SL Clear. Обладает свойствами поликарбоната, кристальной прозрачностью, твердостью, долговечностью, биосовместимостью. Подходит для печати выставочных экземпляров, а также для получения изделий методом QuickCast.

VisiJet SL Tough. Имеет свойства полипропилена и ABS-пластика. Серый и непрозрачный, прочный, ударостойкий. Применяется в дизайне и для изготовления силиконовых пресс-форм.

VisiJet SL Impact. Также обладает свойствами полипропилена и ABS-пластика. Белый и непрозрачный, прочный, ударостойкий. Применяется для изготвления различных приспособлений в сборочном производстве.

VisiJet SL Black. Имеет свойства ABS-пластика. Черного цвета, прочный и ударостойкий. Применяется для изготовления разнообразных деталей в автомобилестроении и товаров народного потребленя. Идеален для изготовления электронных корпусов.

VisiJet SL e-Stone — заменитель зуботехнического гипса. Медицинский материал, применяемый для создания рабочих моделей для зубных протезов, для реставрации коронок и зубных мостов, используется в процессе ортодонтической термоформовки.

 $VisiJet\ SL\ HiTemp.$ Этот полупрозрачный фотополимер обладает температуростойкостью до $+130^{\circ}$ C, влаго- и химстойкостью. Подходит для изготовления различных изделий в различных отраслях машиностроения, приборостроения и др.

VisiJet SL Jewel. Данный фотополимер синего цвета обладает низкой усадкой, высокой точностью при построении изделий ювелирного назначения, низкой стоимостью.

Для промышленного использования также разработана целая серия фотополимерных смол марки Accura.

Accura 25 Plastic – белый и непрозрачный мягкий, высокоточный материал со свойствами, близкими к полипропилену и ABS-пластику. Для материала характерны гибкость и эластичность.

Обладает рядом преимуществ: внешний вид и свойства, повторяющие свойства литого полипропилена; высокая гибкость и способность принимать исходную форму после деформаций; превосходная точность; расширенные возможности для моделирования; позволяет создавать надежные и прочные функциональные прототипы; используется для создания мастер-моделей для литья; максимальное качество и надежность.

Сферы применения: полноценные функциональные узлы и элементы конструкций для автомобильной промышленности, бытовой электроники, игрушек, предметов с защелкивающимися корпусами; мастер-модели для литья в силикон; для ускорения производства путем замены технологий ЧПУ-обработки ABS-пластика и полипропилена на 3D-печать; концептуальные и маркетинговые модели.

Accura Amethyst — специальный материал, предназначенный для ювелирного производства. Позволяет создавать максимально точные мастер-модели с высочайшим разрешением.

Преимущества материала: высочайшая точность; исключительная детализация; параметры материала обеспечивают высокую теплостойкость; детали контрастного пурпурного цвета легко отличимы от

других материалов в технологии формовки; материал может использоваться для непосредственного литья.

Сферы применения: печать мастер-моделей, используемых для создания резиновых литейных форм в ювелрном деле; концептуальные модели высокого разрешения.

Accura Bluestone — жесткий и прочный нано-композит для наиболее требовательных задач, требующих высочайшего качества материала.

Преимущества материала: исключительная жесткость; устойчивость к высоким температурам; высочайшая точность и влагостойкость; высокое сопротивление к деформациям даже при больших нагрузках; выдерживают температуру 250°С; детали сохраняют свойства в течение долгого времени; отличные механические свойства материала сохраняются даже на длинных и вытянутых деталях.

Сферы применения: тестирование аэродинамики моделей в сфере автоспорта и авиации; элементы осветительных приборов, подвергающихся нагреву от электрических компонентов; корпуса электрических и механических компонентов; ёмкости, взаимодействующие с водой и другими жидкостями; детали для силовых агрегатов автомобилей; корпуса и контейнеры, требующие высокой жесткости и прочности; изоляционные компоненты, разъемы, адаптеры, розетки. В ряде случаев может заменять керамические элементы, использующиеся в электронике.

Accura CastPro – точно дозируемый материал, разработанный для осуществления высококачественного литья по технологии QuickCast.

Преимущества: совместим со многими металлами; устойчивость к высокой влажности и жидкостям; улучшенный показатель теплового расширения; высокая точность и стабильность моделей; устойчивость к горению; материал повышает эффективность литья.

Сферы применения: литье по выплавляемым моделям; создание форм и шаблонов QuickCas; прототипы литых изделий.

Accura CeraMAX Composite — жесткий керамический армированный композитный материал с высочайшими тепло-, влаго- и износостойкостью.

Преимущества материала: обладает физическими свойствами пластика и керамики; высокая термостойкость; влагостойкость и жесткость; выдерживают температуру до 220 °C; модели очень стойки к

износу при интенсивном применении; детали сохраняют свойства и размеры в течение длительного периода.

Сферы применения: элементы конструкций, требующие высокой тепло- и износостойкости; жесткие конструкции и функциональные прототипы; композитные компоненты со свойствами, присущими керамическим; модели произведений искусства и архивных моделей; влагоустойчивые модели; автомобильная и аэрокосмическая промышленность.

Accura ClearVue – полностью прозрачный пластик, имитирующий свойства и внешний вид поликарбоната и ABS-пластика.

Преимущества: высокая четкость и прозрачность; прочность и жесткость; влагостойкость.

Сферы применения: создание прототипов общего назначения; модели, требующие исключительной прозрачности материала; фары и линзы; модели для наблюдения потока жидкости внутри различных узлов; прозрачные конструкции; сложные конструкции с защелкивающимися элементами; медицинское оборудование.

Accura e-Stone — точный и прочный материал для создания стоматологических моделей. Материал имитирует традиционные гипсовые модели для создания слепков. Применяется для изготовления стоматологических моделей с применением цифровых технологий; создания учебных и рабочих моделей коронок и мостов; ортодонтических рабочих и учебных моделей.

Преимущества: адаптирован к стандартной стоматологической лабораторной практике; повышенная детализации моделей; возможность повторного использования.

Accura Peak — жесткий, высокоточный пластик с отличной теплостойкостью и влагостойкостью. Применяется для изделий, находящихся в условиях высоких температур; создания оборудования, работающего с водой и другими жидкостями; получения моделей для тестирования аэродинамики; изготовления светильников, датчиков, чайников и прочих подобных приборов (рис. 2).



Puc. 2. Корпуса электрочайников из фотополимера *Accura Peak*

Accura Xtreme White 200 – сверхжесткий и прочный пластик, напоминающий по свойствам полипропилен или ABS-пластик.

Преимущества: исключительно жесткий и прочный; непревзойденная прочность и сопротивляемость ударам; подходит для сборки корпусов и функционального тестирования; идеален для создания литьевых мастер-моделей.

Сферы применения: прототипирование; защелкивающиеся конструкции; прочные корпуса; компоненты бытовой электроники; мастер-модели для силиконовых формовок.

Практическая часть

- 1. Познакомиться видами, свойствами и применением фотополимерных смол.
- 2. С помощью 3D-принтера изготовить образцы на растяжение и ударную вязкость.
- 3. При помощи разрывной машины провести испытание полученных образцов на растяжение.
- 4. При помощи копра провести испытание полученных образцов на ударную вязкость.
- 5. Оформить отчет с описанием особенностей разрушения испытанных образцов. Отметить механические свойства.

Контрольные вопросы

- 1. Какие материалы относятся к фотополимерным смолам?
- 2. Какими характеристиками обладают фотополимеры?

- 3. На какие виды подразделяются фотополимеры?
- 4. Какие фотополимеры предназначены для профессиональных принтеров? Приведите несколько из них и опишите свойства.
- 5. Какие фотополимеры предназначены для промышленных принтеров? Приведите несколько из них и опишите свойства.

Лабораторная работа № 13

СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Цель работы: изучить состав, свойства и области применения дисперсно-упрочненных композиционных материалов.

Приборы и материалы: набор образцов дисперсноупрочненных композиционных материалов, металлографический микроскоп, фотоаппарат, компьютер.

Теоретическая часть

В дисперсно-упрочненных КМ наполнителями служат дисперсные частицы тугоплавких фаз-оксидов, нитридов, боридов, карбидов (Al_2O_3 , SiO_2 , BN, SiC и др.). К достоинствам тугоплавких соединений относятся высокие значения модуля упругости, низкая плотность, пассивность к взаимодействию с материалами матриц, а таких, как оксиды алюминия и кремния, — большая распространенность в природе и невысокая стоимость образующих их элементов.

Дисперсно-упрочненные КМ в основном получают порошковой технологией, но существуют и другие способы, например метод непосредственного введения наполнителей в жидкий металл или сплав перед разливкой. В последнем случае для очистки от жировых и других загрязнений, улучшения смачиваемости частиц жидким металлом и равномерного распределения их в матрице применяют ультразвуковую обработку жидкого расплава.

В дисперсно-упрочненных КМ основную нагрузку воспринимает матрица, а дисперсные частицы упрочнителя оказывают сопротивление движению дислокаций при нагружении материала, мешают развитию пластической деформации. Чем больше это сопротивление, тем выше прочность. Поэтому прочность зависит также от дислокационной структуры, формирующейся в процессе пластической деформации при изготовлении изделий из КМ. Кроме того, дисперсные частицы наполнителя оказывают «косвенное» упрочняющее действие, способствующее образованию структуры с большой степенью неравноосности зерен (волокнистой). Такая структура формируется при сочетании пластической деформации и отжигов. При этом дисперсные

включения частично или полностью препятствуют рекристаллизационным процессам.

Уровень прочности зависит от объемного содержания упрочняющей фазы, равномерности ее распределения, степени дисперсности и расстояния между частицами. Согласно формуле Орована, сопротивление сдвигу увеличивается с уменьшением расстояния между частицами:

 $\sigma = Gb/l,$ (1)

где G – модуль сдвига;

b – межатомное расстояние;

l – расстояние между частицами.

Большое упрочнение достигается при размере частиц 0,01...0,1мкм и расстоянии между ними 0,05...0,5 мкм. Объемное содержание частиц зависит от схемы армирования.

Преимущество дисперсно-упрочненных КМ по сравнению с волокнистыми — изотропность свойств. К дисперсно-упрочненным КМ на алюминиевой основе, нашедшим промышленное применение, относится материал из спеченной алюминиевой пудры (САП); на никелевой основе известны композиции, упрочненные частицами оксидов тория, иттрия, гафния и др.

Материал САП характеризуется высокой прочностью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью и термической стабильностью свойств. Он состоит из алюминия и его оксида. Получают САП путем последовательного брикетирования, спекания и прессования окисленной с поверхности алюминиевой пудры.

Исходным материалом при получении пудры служит порошок – *пульверизат*, который изготовляют распылением расплавленного алюминия А6 (ГОСТ 11069-74). Порошок размельчают в шаровых мельницах в атмосфере азота с добавлением 2...3 % кислорода и 0,25...1,2 % стеариновой кислоты. Кислород используют для окисления вновь образованных поверхностей пудры, стеарин – для облегчения скольжения и препятствия свариванию частиц пудры. Частицы пудры имеют форму чешуек толщиной менее 1 мкм. Длина и ширина частиц одного порядка, толщина оксидной пленки составляет 0,01...0,1 мкм. Размер частиц зависит от длительности размола: чем продолжительнее время размола, тем мельче частицы пудры, больше их общая поверхность и, следовательно, выше содержание оксида алюминия. Например, пудра марки АПС-1 с размером частиц 30...50мкм содержит 6...8 % Al₂O₃, а пудра АПС-2, имеющая размер

частиц 10...15 мкм, -9...12 % Al_2O_3 . В настоящее время освоена технология получения алюминиевой пудры четырех марок и соответствующих им марок САП (табл. 1).

Механические свойства САП

Таблица 1

Материал	Содержание Al ₂ O ₃ , %	σ _в , МПа	σ _в /(ρg), км	σ _{0,2} , МПа	δ, %	<i>Е</i> , ГПа	E/(ρg), км
САП-1	6-8	300	11	220	7	67	2,1
САП-2	9-12	350	13	280	5	71	2,6
САП-3	13-17	400	15	320	3	76	2,8
САП-4	18-22	450	17	370	1,5	80	2,9

Структура САП представляет собой алюминиевую основу с равномерно распределенными дисперсными включениями Al_2O_3 . С увеличением содержания Al_2O_3 повышаются прочность, твердость, жаропрочность САП, уменьшается пластичность (рис. 1). Высокая прочность САП объясняется большой дисперсностью оксидной фазы, малым расстоянием между ее частицами.

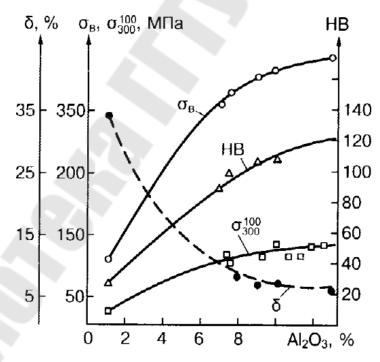


Рис. 1. Зависимость механических свойств САП от содержания Al_2O_3

Нерастворимость в алюминии отсутствие склонности к коагуляции тонкодисперсных частиц Al_2O_3 обеспечивает стабильность структуры и высокую прочность при температурах до 500 °C.

Спеченная алюминиевая пудра хорошо деформируется в горячем состоянии, хуже — в холодном, легко обрабатывается резанием и удовлетворительно сваривается контактной, аргонодуговой сваркой. В настоящее время в основном применяют САП-1, САП-2 и САП-3, из них производят все виды полуфабрикатов: листы, профили, штамповые заготовки, трубы, фольгу. САП используют для деталей, работающих при 300...500°С, от которых требуются высокая удельная прочность и коррозионная стойкость (поршневые штоки, лопатки компрессоров, лопасти вентиляторов и турбин в химической и нефтяной промышленности, конденсаторы, обмотки трансформаторов в электротехнике).

Спеченные алюминиевые сплавы (CAC) изготовляют в основном по той же технологии, что и $CA\Pi$ – из порошков, полученных распылением сплавов заданных составов.

Практическое значение имеют сплавы с низким температурным коэффициентом линейного расширения, близким к коэффициенту линейного расширения стали, и высоким модулем упругости. Так, САС, содержащий 25...30 % Si, 5...7 % Ni, остальное A1, имеет α =(14,5...15,5) · 10^{-6} K⁻¹; E=100 ГПа. Эти сплавы заменяют более тяжелые стали при изготовлении отдельных деталей приборов. Механические свойства САС характеризуются достаточно высокой прочностью, твердостью (σ _в = 260 МПа, 120 НВ) и низкой пластичностью (δ =1,5...1%). Преимущества спекаемых алюминиевых сплавов по сравнению с обычными аналогичного состава — отсутствие литейных дефектов (ликвации, шлаковых включений и т.д.) и мелкозернистая структура с равномерным распределением фаз.

Высокими механическими свойствами при комнатной и повышенной температурах обладают КМ на основе алюминия и его сплавов, упрочненные частицами карбида алюминия Al_4C_3 . Их получают методом механического легирования углеродом порошка алюминия с последующим компактированием, прессованием и прокаткой. В процессе нагрева алюминий образует с углеродом карбид Al_4C_3 . КМ A1– Al_4C_3 имеет σ_B =450...500 МПа, $\sigma_{0,2}$ =430...470 МПа, δ =4%. По длительной прочности (σ^{500}_{100} = 60 МПа) он превосходит все стандартные алюминиевые сплавы.

К перспективным относятся КМ с малой плотностью на основе бериллия и магния: Be-BeO, $Be-Be_2C$ и Mg-MgO. Однако они не нашли большого применения из-за технологических сложностей и низкой коррозионной стойкости.

В качестве матриц жаропрочных КМ используют никель, кобальт и их сплавы. Однако КМ с кобальтовой матрицей, обладая незначительным преимуществом перед никелевыми КМ в жаропрочности, нашли ограниченное применение из-за более высокой стоимости. В качестве матрицы в этих материалах используют никель и его сплавы с хромом (~ 20 %) со структурой твердых растворов. Сплавы с хромоникелевой матрицей обладают более высокой жаростойкостью. Упрочнителями служат частицы оксидов тория, гафния и др. Временное сопротивление в зависимости от объемного содержания упрочняющей фазы изменяется по кривой с максимумом. Наибольшее упрочнение достигается при 3,5...4% HfO_2 ($\sigma_B = 750...$ 850MПа; σ_B $/(\rho g) = 9...10$ км; $\delta = 8...12$ %). Легирование никелевой матрицы W, Ti, А1, обладающими переменной растворимостью в никеле, дополнительно упрочняет материалы в результате дисперсионного твердения матрицы, происходящего в процессе охлаждения с температур спекания. Методы получения этих материалов довольно сложны. Они сводятся к смешиванию порошков металлического хрома и легирующих элементов с заранее приготовленным (методом химического осаждения) порошком никеля, содержащим дисперсный оксид гафния или другого элемента. После холодного прессования смеси порошков проводят горячую экструзию брикетов.

Контрольные вопросы

- 1. Какие материалы относятся к дисперсно-упрочненным?
- 2. Какими способами получают дисперсно-упрочненные материалы?
- 3. Как влияет строение дисперсно-упрочненных композитов на их прочность?
- 4. От каких параметров зависит уровень прочности дисперсно-упрочненных композитов?
- 5. Перечислите преимущества дисперсно-упрочненных композитов перед волокнистыми.
 - 6. Какими свойствами обладают САП?
 - 7. Какова технология получения САП?

- 8. Что представляет собой структура САП?
- 9. Какую продукцию изготавливают из САП?
- 10. Из каких компонентов состоят САС? Каковы их свойства?
- 11. Какие еще существуют дисперсно-упрочненные материалы?

Лабораторная работа № 14

СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ **МАТЕРИАЛОВ**

Цель работы: изучить состав, свойства и области применения волокнистых композиционных материалов.

Приборы и материалы: набор образцов волокнисто композиционных материалов, металлографический микроскоп, фотоаппарат, компьютер.

Теоретическая часть

В волокнистых КМ упрочнителями служат волокна или нитевидные кристаллы чистых элементов и тугоплавких соединений (В, С, Al_2O_3 , SiC и др.), а также проволока из металлов и сплавов (Mo, W, Ве, высокопрочная сталь и др.). Для армирования КМ используют непрерывные и дискретные волокна диаметром от долей до сотен микрометров.

При упрочнении волокнами конечной длины нагрузка на них передается через матрицу с помощью касательных напряжений. В условиях прочного (без проскальзывания) соединения волокна с матрицей нагрузка на волокна при растяжении равна $\tau \pi dl$, где τ – касательное напряжение, возникающее в матрице в месте контакта с волокном; d – диаметр волокна; l – длина волокна. С увеличением длины волокна повышается возникающее в нем напряжение. При определенной длине, названной критической, напряжение достигает максимального значения. Оно не меняется при дальнейшем увеличении длины волокна. Определяют $l_{\rm kp}$ из равенства усилия в матрице на границе с волокном и в волокне с учетом симметричного распределения в нем напряжений:

$$\tau \pi d l_{\text{кр}} / 2 = \sigma_{\text{в}} \pi d^2 / 4;$$
(1)
 $l_{\text{кр}} = \sigma_{\text{в}} d / (2\tau), \text{ или } l_{\text{кр}} / d = \sigma_{\text{в}} / (2\tau).$
(2)

$$l_{\text{KD}} = \sigma_{\text{B}} d/(2\tau)$$
, или $l_{\text{KD}} / d = \sigma_{\text{B}} / (2\tau)$. (2)

Теоретические расчеты, подтвержденные практикой, показывают, что чем тоньше и длиннее волокно, а точнее, чем больше отношение длины к диаметру, тем выше степень упрочнения $(\sigma_{BKM}/\sigma_{BR})$ КМ. В качестве матриц металлических КМ используют металлы: алюминий,

магний и титан, жаропрочный никель и сплавы на их основе; для неметаллических КМ – полимерные, углеродистые, керамические материалы.

Свойства волокнистых КМ в большой степени зависят от схемы армирования (рис. 1). Ввиду значительного различия в свойствах волокон и матрицы при одноосном армировании физическим и механическим свойствам КМ присуща анизотропия. При растяжении временное сопротивление и модуль упругости КМ достигают наибольших значений в направлении расположения волокон, наименьших – в поперечном направлении. Например, КМ с матрицей из технического алюминия АД1, упрочненный волокнами бора, в направлении волокон имеет $\sigma_B = 1000...1200 M\Pi a$, а в поперечном направлении – всего 60...90МПа. Анизотропия свойств не наблюдается при двухосном армировании с взаимно перпендикулярным расположением упрочняющих волокон. Однако по сравнению с одноосным армированием прочность вдоль оси волокон уменьшается почти в 3 раза – с 1000 до 350 МПа (рис. 2). Остаются низкими характеристики при сжатии и сдвиге. При растяжении материала вдоль волокон нагрузку в основном воспринимают высокопрочные волокна, а матрица служит средой для передачи усилий. Нагрузки, воспринимаемые волокнами $(P_{\scriptscriptstyle \rm B})$ и матрицей $(P_{\scriptscriptstyle \rm M})$, выражаются через возникающие в них напряжения σ в и ом следующим образом:

$$P_{\rm B}/P_{\rm M} = \sigma_{\rm B}V_{\rm B}/[\sigma_{\rm M}(1 - V_{\rm B})], \tag{3}$$

где $V_{\rm B}$ – объем волокон.

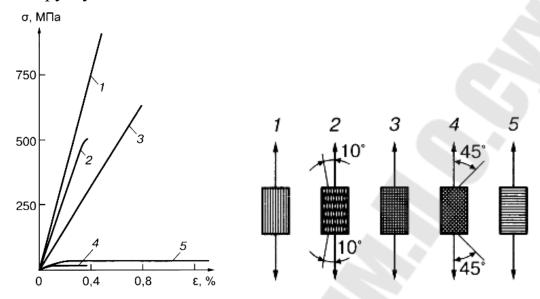
Согласно закону Гука, напряжения можно выразить через модули упругости. Тогда

$$P_{\rm B}/P_{\rm M} = E_{\rm B} \, \varepsilon_{\rm B} \, V_{\rm B}/[E_{\rm M} \, \varepsilon_{\rm M} \, (1 - V_{\rm B})]. \tag{4}$$

При условии прочного (без проскальзывания) соединения волокон с матрицей в момент приложения нагрузки в них возникает одинаковая деформация, т.е. $\varepsilon_{\rm B} = \varepsilon_{\rm M}$. Следовательно,

$$P_{\rm B}/P_{\rm M} = E_{\rm B}V_{\rm B}/[E_{\rm M}(1 - V_{\rm B})]. \tag{5}$$

Таким образом, чем выше модуль упругости волокон $E_{\rm B}$ и больше их объем, тем в большей степени они воспринимают приложенную нагрузку.



Puc. 1. Схемы армирования (1-5) КМ и их влияние на напряжения при растяжении эпоксидных углепластиков

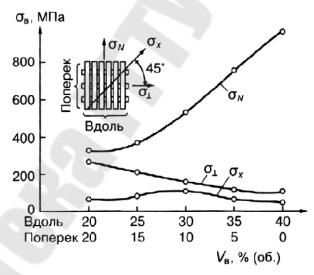


Рис. 2. Зависимость временного сопротивления КМ ВКА-1 от содержания и ориентации волокон

Объемная доля упрочнителя колеблется в широких пределах – от нескольких единиц до 80...90 %. При этом КМ с ориентированными непрерывными волокнами содержат их, как правило, в количестве 60...70 %. Содержание хаотически расположенных дискретных волокон и нитевидных кристаллов ограничивается 20..30 %, поскольку

различие в их длине и диаметре создает технологические трудности в получении плотноупакованных материалов.

Модуль упругости КМ сравнительно достоверно подсчитывают, исходя из свойств и объемного содержания волокон и матрицы:

$$P_{\rm B}/P_{\rm M} = E_{\rm B}V_{\rm B} + E_{\rm M}(1 - V_{\rm B}). \tag{6}$$

Например, модуль упругости КМ с алюминиевой матрицей ($E=70~\Gamma\Pi a$), упрочненного 50% (об.) волокон бора ($E=420~\Gamma\Pi a$), равен $70\cdot 0.5+420\cdot 0.5=245~\Gamma\Pi a$, что хорошо согласуется с модулем упругости реального КМ ВКА-1 ($E=240~\Gamma\Pi a$, табл. 1).

Таблица 1 Механические свойства одноосно-армированных КМ с металлической матрицей

КМ	Матрица	Наполни- тель	ρ, τ/m³	σΒ/(ρg), κΜ	<i>Е</i> , ГПа	E/(ρg)·10 ⁻³ , κм	σ _в , МПа	о ₋₁ , МПа (10 ⁷ циклов)
ВКА-1	Алюминий	50% борно- го волокна	2,65	45	240	9	1200	600
ВКУ-1	То же	30-40% углеродно- го волокна	2,2- 2,3	42	270	12	1000	200
KAC-1	»	40% стальная проволока	4,8	33	120	2	1600	350
ВКМ-3	Магний	45% борно- го волокна	2,2	57	200	9	1250	-

Временное сопротивление КМ изменяется в зависимости от объемного содержания наполнителя также по закону аддитивности. Исключение составляют материалы с очень малым (< 5% (об.)) или очень большим (> 80 % (об.)) содержанием волокна. Временное сопротивление КМ подсчитывают по формуле:

$$\sigma_{\text{\tiny B.KM}} = \sigma_{\text{\tiny B.B}} V_{\text{\tiny B}} + \sigma_{\text{\tiny B.M}} (1 - V_{\text{\tiny B}}), \tag{7}$$

где $\sigma_{\text{в.в}}$ и $\sigma_{\text{в.м}}$ – соответственно временное сопротивление волокна и матрицы.

Малые значения прочности и жесткости КМ в направлении, перпендикулярном расположению волокон, при растяжении объясняются тем, что в этом случае, так же как при сжатии и сдвиге, они определяются свойствами матрицы. Большую роль играет матрица в сопротивлении КМ усталостному разрушению, которое начинается с матрицы. Гетерогенная структура, поверхности раздела между волокном и матрицей затрудняют процесс распространения трещины в направлении, перпендикулярном оси волокон. В связи с этим КМ характеризуются высокими значениями предела выносливости. Так, по пределу выносливости КМ на алюминиевой основе превосходят лучшие алюминиевые сплавы в 3...4 раза.

При изготовлении деталей из КМ волокна ориентируют так, чтобы с максимальной выгодой использовать их свойства с учетом действующих в конструкции нагрузок.

Прочность КМ в большой степени зависит от прочности сцепления волокон с матрицей. Между матрицей и наполнителем в КМ возможны различные типы связи.

- 1. Механическая связь, возникающая благодаря зацеплению неровностей поверхностей матрицы и наполнителя, а также действию трения между ними. КМ с механическим типом связи (например, Cu W) имеют низкую прочность при поперечном растяжении и продольном сжатии.
- 2. Связь, обеспечиваемая силами поверхностного натяжения при пропитке волокон жидкой матрицей вследствие смачивания и небольшого растворения компонентов (например, Mg B до 400 °C).
- 3. Реакционная связь, обусловленная химическим взаимодействием компонентов (Ti и B, Ti и SiC) на границе раздела, в результате чего образуются новые химические соединения (TiB_2 , Ti_5Si_3).
- 4. Обменно-реакционная связь, возникающая при протекании двух и более стадийных химических реакций. Например, алюминий из твердого раствора матрицы титанового сплава образует с борным волокном AlB_2 , который затем вступает в реакцию с титаном, образуя TiB_2 и твердый раствор алюминия.
- 5. Оксидная связь, возникающая на границе раздела металлической матрицы и оксидного наполнителя ($Ni-Al_2O_3$) благодаря образованию сложных оксидов типа шпинели и др.
- 6. Смешанная связь, реализуемая при разрушении оксидных пленок и возникновении химического и диффузионного взаимодействий компонентов (A1 B, A1 сталь).

Для качественного соединения волокон с матрицей необходимо прежде всего обеспечить хороший контакт (без загрязнений, газовых и других включений) по всей поверхности соединений. КМ относятся в основном к термодинамически неравновесным системам, что является главной причиной диффузионных процессов и химических реакций, происходящих на границе раздела между волокном и матрицей. Эти процессы протекают при изготовлении КМ и при их использовании. Некоторое взаимодействие между компонентами необходимо для обеспечения прочной связи между ними, передачи напряжений.

Для металлических КМ прочная связь между волокном и матрицей осуществляется благодаря их взаимодействию и образованию очень тонкого слоя (1..2 мкм) интерметаллидных фаз. Если между волокнами и матрицей нет взаимодействия, то на волокна наносят специальные покрытия для его обеспечения, но прослойки образующейся при этом фазы должны быть очень тонкими.

Связь между компонентами в КМ на неметаллической основе осуществляется с помощью адгезии. Плохой адгезией к матрице обладают высокопрочные борные, углеродные, керамические волокна. Улучшение сцепления достигается травлением, поверхностной обработкой волокон, называемой вискеризацией. Вискеризация — это выращивание монокристаллов карбида кремния на поверхности углеродных, борных и других волокон перпендикулярно их длине. Полученные таким образом «мохнатые» волокна бора называют «борсик». Вискеризация способствует повышению сдвиговых характеристик, модуля упругости и прочности при сжатии без снижения свойств вдоль оси волокна. Так, увеличение объемного содержания нитевидных кристаллов до 4...8 % повышает сдвиговую прочность в 1,5...2 раза, модуль упругости и прочность при сжатии на 40...50 %.

На поверхности соединения компонентов не должно происходить химических реакций, приводящих к повреждению волокон, ухудшению их свойств и свойств КМ.

При сильном взаимодействии компонентов временное сопротивление волокон и КМ в целом значительно снижается. Например, временное сопротивление волокон карбида кремния в КМ с титановой матрицей в результате такого взаимодействия снизилось с 320 до 210 МПа, что вызвало снижение временного сопротивления КМ на 30%. Для уменьшения взаимодействия применяют легирование как матриц, так и волокон, защитные покрытия волокон, низкотемпературные и высокоскоростные способы изготовления КМ.

Кроме того, прочность сцепления между компонентами зависит от их механической совместимости, на которую влияет разница в пластических свойствах, в коэффициентах Пуассона и линейного расширения, модулей упругости. Механическая несовместимость приводит к возникновению остаточных напряжений на границе раздела компонентов, которые при достижении определенного значения вызывают нарушение связи между компонентами.

Из металлических упрочнителей широко применяют стальную проволоку, которая является наиболее дешевым и технологичным упрочнителем. В настоящее время в основном используют проволоку из коррозионностойких сталей аустенитного, аустенитно-мартенситного и мартенситного классов. Высокая степень пластической деформации при получении проволоки обусловливает большую плотность структурных дефектов и высокие прочностные характеристики. Например, проволока из стали 18X15H5AM3 диаметром 0,16...0,3 мм имеет $\sigma_{\rm B}=3500...4000$ МПа. Высокая температура рекристаллизации обеспечивает стальной проволоке сохранение прочности при высокой температуре (до 500 °C), особенно из сталей аустенитного класса.

При изготовлении КМ с алюминиевой матрицей, армированной стальной проволокой, температура не должна превышать 550 °C во избежание активного взаимодействия между компонентами. КМ получают сваркой взрывом, прокаткой в вакууме, диффузионным спеканием. Для надежного сцепления компонентов при использовании твердофазных методов необходимо обновление контактных поверхностей, разрушение оксидных пленок.

Более высокой жаропрочностью обладает проволока из тугоплавких металлов (Мо, W, Та). Высокие прочностные свойства такой проволоки сохраняются до 1200...1500°C, и поэтому ее применяют для армирования жаропрочных матриц.

Для повышения длительной прочности на поверхность проволоки наносят методом напыления тонкие (4...12 мкм) барьерные покрытия, например, из карбидов титана и гафния, оксидов алюминия и гафния. Это увеличивает рабочие температуры и срок службы жаропрочных сплавов. Недостатком наполнителя из тугоплавких металлов является их высокая плотность.

Малой плотностью и большой удельной прочностью обладает проволока из бериллия. Механические свойства проволоки сильно зависят от качества ее поверхности. Бериллиевую проволоку получают выдавливанием из литой или порошковой заготовки, заключенной в

оболочку. Лучшим материалом оболочки является никель. После волочения оболочку с проволоки удаляют и для улучшения поверхности проволоку подвергают электрохимическому полированию. При волочении проволоки, предназначенной для получения КМ, в качестве оболочки используют материал матрицы, и в этом случае отпадают операции травления и полирования. Ценным свойством сильнодеформированной бериллиевой проволоки является высокая температура рекристаллизации (700°С). Бериллиевую проволоку целесообразно применять для армирования матриц, обладающих малой плотностью, т.е. на алюминиевой, магниевой или титановой основах.

Для армирования металлических и полимерных матриц широко используют борные волокна. Они характеризуются высокой прочностью, твердостью, малой склонностью к разрушению при повышении температуры. Борные волокна получают разложением хлорида и бромида бора в среде водорода по реакции $2BCl_3 + 3H_2 \rightarrow 2B + 6HCl$ с последующим осаждением бора из газовой среды на горячей вольфрамовой нити (d ~ 12 мкм). В результате взаимодействия бора с вольфрамом сердцевина борных волокон состоит из боридов вольфрама различного состава: WB, W_2B_5 , WB₅. При продолжительном нагреве сохраняется в основном WB4. Волокна бора имеют ромбическую кристаллическую решетку и диаметр d = 70...200 мкм.

Прочность сердцевины значительно ниже прочности волокна в целом. В сердцевине возникают напряжения сжатия, а в прилегающих участках бора – напряжения растяжения. Это приводит к появлению остаточных напряжений и возникновению радиальных трещин. При небольшой плотности волокна бора обладают высокой прочностью и жесткостью. Высокая прочность борных волокон объясняется мелкокристаллической структурой. Большое влияние на прочность оказывает и структура их поверхности. Поверхность имеет ячеистое строение, напоминающее по внешнему виду початок кукурузы (рис. 3). Наличие крупных зерен на поверхности, а также включений, трещин, пустот снижает прочность борных волокон. При температуре выше 400 °C борные волокна окисляются, а выше 500 °C вступают в химическое взаимодействие с алюминиевой матрицей. Для повышения жаростойкости и предохранения от взаимодействия с матрицей на борные волокна наносят покрытия из карбида кремния, карбида и нитрида бора толщиной 3...5 мкм.



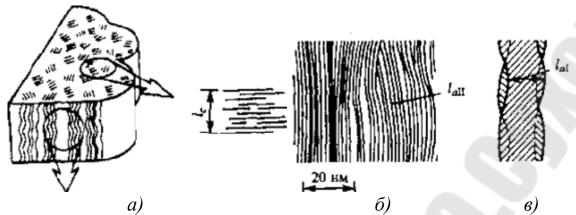
Рис. 3. Структура поверхности борного волокна, ×100

В настоящее время наряду с чисто борными волокнами выпускают волокна бора, оплетенные стекловолокном. Такие комбинированные волокна обладают более высокой устойчивостью. Основной недостаток борных волокон — высокая стоимость, которую можно снизить путем увеличения диаметра, а также заменой вольфрамовой основы на углеродную.

Высокими прочностью, удельной прочностью и термической стабильностью механических свойств отличаются высокомодульные углеродные волокна. Их получают путем высокотемпературной термической обработки в инертной среде из синтетических органических волокон. В зависимости от вида исходного продукта углеродные волокна могут быть в виде нитей, жгута, тканых материалов, лент, войлока. Наиболее широко для производства углеродных волокон используют вискозу, полиакрилнитрил (ПАН).

При нагреве синтетическое волокно разлагается с образованием лентообразных слоев углерода с гексагональной структурой, называемых микрофибриллами (рис. 4).

Группы одинаково ориентированных микрофибрилл, разделенных узкими порами, образуют фибриллы. Поперечные размеры фибрилл лежат в широких пределах. Каждое углеродное волокно состоит из тысяч фибрилл. Структура углеродного волокна, в частности, вза-имное расположение фибрилл и степень их ориентации зависят от исходного сырья: состава макромолекул, степени вытяжки волокон, технологии их получения и др. В связи с этим углеродные волокна, полученые из разных синтетических волокон, имеют разные свойства и даже различный характер соотношения между прочностью и жесткостью.



 $Puc.\ 4.$ Строение углеродных волокон (схема): a — общий вид; δ — продольное сечение фибриллы; ϵ — поперечное сечение микрофибриллы; ℓ_a и ℓ_c — поперечные размеры микрофибрилл

Структура и свойства углеродных волокон в большой степени зависят также от температуры термической обработки синтетических волокон. Кроме того, прочность углеродных волокон сильно зависит от наличия таких дефектов, как пустоты, трещины. Она значительно снижается, если размеры дефектов превышают 0,05 мкм. При нагреве выше 450 °C на воздухе углеродные волокна окисляются, в восстановительной и нейтральной среде сохраняют свои механические свойства до 2200°C.

К другим достоинствам углеродных волокон относятся высокие теплопроводность, электрическая проводимость, коррозионная стойкость, стойкость к тепловым ударам, низкие коэффициенты трения и линейного расширения; к недостаткам — плохая смачиваемость расплавленными материалами, используемыми в качестве матриц. Для улучшения смачиваемости и уменьшения химического взаимодействия с матрицей на углеродные волокна наносят покрытия. Хорошие результаты в контакте с алюминиевой матрицей показывают покрытия из боридов титана и циркония.

Керамические волокна оксидов, нитридов, карбидов характеризуются высокими твердостью, прочностью, модулем упругости, относительно небольшой плотностью и высокой термической стабильностью.

Высокая прочность объясняется совершенством их структуры, для которой характерна очень малая плотность дислокаций. Доказано, что скручивание усов в процессе образования монокристаллов Al_2O_3

и SiO_2 вызвано наличием в них единственной винтовой дислокации, расположенной вдоль оси роста кристаллов.

Стекловолокно характеризуется сочетанием высоких прочности ($\sigma_{\rm B}=3000...5000~{\rm M}\Pi{\rm a}$), теплостойкости, диэлектрических свойств, низкой теплопроводности, высокой коррозионной стойкости. Стекловолокно получают продавливанием стекломассы через специальные фильтры или вытягиванием из расплава. Изготовляются два вида стекловолокна: непрерывное — диаметром 3...100 мкм, длиной 20 км и более и штапельное — диаметром 0,5...20 мкм, длиной 0,01...0,5 м. Штапельные волокна применяют для изготовления конструкционных КМ с однородными свойствами, а также теплозвукоизоляционных КМ; непрерывные — в основном для высокопрочных КМ на неметаллической основе. Выпускаемые в настоящее время непрерывные профильные волокна с квадратной, прямоугольной, шестиугольной формой поперечного сечения повышают прочность и жесткость КМ благодаря более плотной упаковке в материале.

Применение полых профильных волокон уменьшает плотность, повышает жесткость при изгибе и прочность при сжатии КМ, улучшает их изоляционные свойства.

Практическая часть

- 1. Ознакомиться со свойствами и применением волокнистых композиционных материалов.
- 2. Изготовить образцы с использованием эпоксидной смолы и волокон.
 - 3. Провести испытание изготовленных образцов.
- 4. Оформить отчет с описанием особенностей разрушения испытанных образцов. Отметить механические свойства.

Контрольные вопросы

- 1. Какие упрочнители служат в волокнистых материалах?
- 2. От чего зависит нагрузка на волокна?
- 3. От чего зависят свойства волокнистых композитов?
- 4. Как определить модуль упругости одноосноармированных композитов?
 - 5. Как определяется временное сопротивление КМ?
 - 6. Охарактеризуйте предел выносливости для КМ?

- 7. Какие типы связей существуют между матрицей и наполнителем в КМ?
- 8. Что необходимо обеспечивать для качественного соединения волокон с матрицей?
 - 9. Что такое вискеризация?
- 10. Какие факторы влияют на предел прочности волокнистых композитов?
- 11. Какие материалы применяют в качестве металлических упрочнителей?
- 12. Какие материалы применяют в качестве неметаллических упрочнителей?
- 13. Какими свойствами характеризуются керамические волокна?
- 14. Перечислите свойства стекловолокна. Что изготавливают из стекловолокна?

Лабораторная работа № 15

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Цель работы: изучить состав, свойства и области применения различных видов керамических материалов.

Приборы и материалы: набор образцов керамических порошковых материалов, гидравлический пресс, пресс-формы, муфельная печь, микротвердомер.

Теоретическая часть

Под керамикой понимаются поликристаллические материалы, получаемые спеканием неметаллических порошков природного или искусственного происхождения.

Керамические материалы выгодно отличаются от металлических и полимерных следующими свойствами: многофункциональностью, доступностью сырья, низкой энергоемкостью производства, возможностью создания экологически безопасных технологий получения, высокой коррозионной стойкостью и устойчивостью к радиационному воздействию, биологической совместимостью, возможностью регулирования свойств материала в широких пределах за счет изменения структуры, низкой плотностью. Эти материалы перспективны для инструментов, деталей двигателей внутреннего сгорания, фильтров, мембран с различной пропускной способностью, элементов искусственных органов, износостойких покрытий, нагревательных элементов, элементов источников питания и др. Однако керамике присущ и ряд существенных недостатков: чувствительность к термоударам (особенно переохлаждению), хрупкость, низкое временное сопротивление, сложность механической обработки.

По *составу* керамику можно подразделить на кислородную, состоящую из оксидов металлов и неметаллических элементов (бериллия, магния, алюминия, кремния, титана, циркония), и бескислородную – нитридную, карбидную, боридную и др.

По *структуре* она может быть аморфная, кристаллическая или представлять собой композиционный материал с различными армирующими элементами, например, волокнами.

По функциональному назначению керамические материалы можно подразделить на конструкционные, электрические, оптические, магнитные, биологические, бытовые (для изготовления различной посуды, художественных изделий и т. д.).

В зависимости от формы пор и количества газовой фазы керамику подразделяют на плотную, без открытых пор и пористую. Наличие пор обусловливает снижение прочности керамики.

Одним из основных недостатков керамики является ее хрупкость, т.к. для распространения трещины в керамическом материале расходуется энергии в тысячу раз меньше, чем в металлах. Снижения хрупкости добиваются путем армирования керамики волокнами из хрома, никеля, ниобия, вольфрама, введением в состав диоксида циркония. Применяются также методы поверхностного упрочнения керамических материалов путем лазерной аморфизации поверхности.

В промышленности широкое распространение получила оксидная керамика.

Корундовая керамика. Керамику, состоящую в основном из оксида алюминия, принято называть корундовой керамикой в соответствии с названием природного минерала корунда, представляющего собой чистый оксид алюминия α - $A1_2O_3$. Так как искусственно изготовленная техническая корундовая керамика содержит не только $A1_2O_3$, а в ряде случаев — некоторые введенные добавки и сопутствующие сырью примеси, то условно принято называть корундовой керамикой такую, которая содержит 95% и более $A1_2O_3$ и основной кристаллической фазой которой является корунд.

В России корундовую керамику, предназначенную для различных областей техники, называют по-разному: алюмооксид, корундиз, синоксаль, миналунд, стоал, 22ХС (ВК-94-1), микролит, М-7, поликор (КВ-100-1) и др. Все эти виды корундовой керамики отличаются типом и количеством вводимой добавки, некоторым различием в технологии изготовления и, как следствие, свойствами.

В качестве исходных материалов для производства корундовой керамики применяют главным образом безводные формы оксида алюминия, выпускаемые промышленностью в виде технического глинозема и белого электроплавленого корунда. Безводный оксид алюминия $A1_2O_3$ имеет несколько кристаллических модификаций. Безусловно установлены α -, β - и γ -модификации глинозема, причем α - и γ - $A1_2O_3$ представляют собой чистый оксид алюминия.

В природных условиях встречаются только α -форма в виде минералов корунда, рубина, сапфира. α - $A1_2O_3$ кристаллизуется в тригональной сингонии. Твердость корунда по шкале Мооса — 9, по шкале А Роквелла — около 90. Плотность корунда в зависимости от наличия в нем примесей колеблется от 3,98 до 4,01 г/см³. Температура плавления α - $A1_2O_3$ составляет 2050°C, температура кипения 2707°C.

Второй кристаллической модификацией глинозема является его γ -форма. В природе она не обнаружена и образуется при термической обработке гидратов оксида алюминия, бемита ($A1_2O_3\cdot H_2O$) и гидраргиллита ($A1_2O_3\cdot 3H_2O$). При нагревании γ - $A1_2O_3$ переходит необратимо в α -форму. Переход этот совершается довольно медленно начиная с $1100...1200^{\circ}$ С и полностью завершается при 1450° С. При переходе γ - $A1_2O_3$ в α -форму выделяется 32,8 кДж/моль. Переход из γ -в α -форму сопровождается объемным сжатием на 14,3%, что имеет весьма важное значение.

Третья кристаллическая форма оксида алюминия — β -глинозем, по существу не есть чистая модификационная форма глинозема, а представляет собой условное обозначение группы алюминатов, отличающихся весьма высоким содержанием окиси алюминия. Химический состав этих соединений может быть в общем виде представлен формулами $MeO\cdot6A1_2O_3$ и $Me_2O\cdot11H_2O$, где MeO могут быть CaO, BaO, SrO и др., а Me_2O — Na_2O , K_2O , Li_2O и др. Содержание щелочных и щелочно-земельных оксидов может составлять до 8...10%. Возможно взаимное замещение Na_2O в β -глиноземе оксидами щелочных и щелочно-земельных металлов. При нагревании до $1600...1700^{\circ}C$ β -глинозем разлагается на α - $A1_2O_3$ с выделением соответствующего оксида в газообразном состоянии. Присутствие β -глинозема в обожженном корундовом материале снижает механическую прочность и особенно его электрофизические свойства и поэтому является нежелательным.

Технический глинозем (смесь α -, β - и γ - модификаций $A1_2O_3$) – один из основных видов сырья для производства корундовой и других видов высокоглиноземистой керамики. Сырьем для получения глинозема служат главным образом породы, содержащие естественные гидраты оксида алюминия, среди которых наибольшее значение имеет боксит, представляющий собой сочетание всех трех видов гидратов в переменном количестве при преимущественном содержании гидраргиллита ($A1_2O_3$ · $3H_2O$) и бемита ($A1_2O_3$ · H_2O).

Зерна технического глинозема имеют своеобразную структуру. Это не монолитные беспористые кристаллы, а своеобразные скопления мельчайших кристалликов α -и γ -A1₂O₃ размером менее 0,1 мкм, образующие шарообразную форму, так называемую сферолитную структуру. Такая пористая структура сферолитов (истинная пористость около 50 %) оказывает влияние на технологию производства изделий, в первую очередь на помол и спекание. При преобладающем размере сферолитов 40...70 мкм технический глинозем содержит более крупные зерна (до 100...120 мкм), а также более мелкие (несколько мкм).

В процессе производства изделий технический глинозем дополнительно обжигают при более высоких температурах для перевода его в α -форму. Гранулометрический состав глинозема при этом изменяется. Вследствие происходящей усадки α -A1₂O₃ и частичного спекания количество мелких фракций, как правило, растет. Со степенью обжига технического глинозема связана его насыпная масса. Насыпная масса необожженного глинозема 0,85, обожженного дополнительно при 1500°C – 1,1...1,2, при 1750°C – 1,5...1,6 г/см³.

Помимо технического глинозема, для производства корундовой керамики в качестве исходного материала широко используется электрокорунд. Промышленность выпускает два основных вида электрокорунда – белый и так называемый нормальный. Белый электрокорунд (или, как его иногда неточно называют в специальной литературе, корракс или алунд в соответствии с американскими фирменными названиями) получают путем плавки в электрических дуговых печах технического глинозема, а нормальный (или, как его называют, черный) – путем электроплавки боксита. Содержание A1₂O₃ в белом электрокорунде составляет 98% и более, а в нормальном в связи с тем, что в бокситах содержится много примесей, особенно SiO₂ и Fe₂O₃, – от 91 до 95%. В производстве корундовой технической керамики применяют только белый электрокорунд. По минералогическому составу электрокорунд представляет собой α-A1₂O₃. Как примесь в электрокорунде встречается небольшое количество щелочного βглинозема, содержание которого зависит от чистоты исходного материала, подвергающет гося плавке.

Кроме технического глинозема и белого электрокорунда для производства высокопрочной корундовой керамики применяют порошок оксида алюминия, полученный термическим разложением некоторых солей алюминия, например азотнокислого, алюмоаммиачных

квасцов различной степени чистоты. Оксид алюминия, полученный при разложении солей, является высокодисперсным порошком γ - $A1_2O_3$ (при прокаливании до 1200° C) и обладает большой химической активностью.

Одна из особенностей оксидной керамики вообще — сохранение достаточно высоких прочностных свойств при нагревании до температур, составляющих примерно 0,8...0,9 температуры ее плавления. У корунда это свойство проявляется весьма заметно и во многих случаях. Сохранение прочности корунда при высоких температурах объясняется тем, что связь между ионами в его кристаллической решетке настолько прочна, что тепловое движение ионов ослабляет эту связь постепенно и только при очень больших температурах.

При длительном нахождении корундовой керамики в области высоких температур (более 1300°С) и под постоянной нагрузкой происходит ее необратимая деформация (ползучесть), которая зависит от ее плотности и пористости, вида и количества добавок. Она также зависит от температуры, напряжения и степени кристаллизации корунда (размеров кристаллов).

Корунд отличается исключительно высокой химической стойкостью как в отношении кислых, так и щелочных реагентов. При нормальной температуре на него практически не действует плавиковая кислота. Корунд устойчив к действию большинства даже щелочных металлов при температуре их плавления. Исключительно высокая химическая устойчивость обеспечила широкое распространение этого материала в различных отраслях химической технологии.

Области применения корундовой керамики. Благодаря высоким значениям физико-механических, электрофизических свойств, отличной химической устойчивости корундовая керамика широко применяется в самых различных областях техники. Электрофизические свойства используются в электроизоляционной, радиоэлектронной и электровакуумной технике для изготовления многих видов изделий.

Циркониевая керамика. В производстве технической керамики применяют только искусственный ZrO_2 . Сырьем для его получения служат природные цирконийсодержащие минералы: бадделеит, представляющий собой природную форму ZrO_2 , содержащий до 91...97% оксида; циркон – силикат циркония $ZrO_2 \cdot SiO_2$ ($ZrO_2 - 67,03\%$; $SiO_2 - 32,97\%$), а также другие более бедные по содержанию ZrO_2 минералы и руды, идущие на обогащение для подготовки цирконовых концентратов. Всем цирконийсодержащим минералам сопутствует трудно-

отделяемая примесь HfO_2 , являющаяся химическим аналогом ZrO_2 . В рудном бадделеитовом концентрате обычно содержится 70...90% ZrO_2 , а в цирконовом – 35...65%. В России находится несколько промышленных месторождений цирконийсодержащих минералов, предназначенных для выработки технического оксида циркония.

Промышленность выпускает ZrO₂ трех видов:

- 1) технический диоксид циркония, содержание ZrO_2 (вместе с HfO_2) не менее 97,5%;
- 2) чистый диоксид циркония, содержание основного вещества 99,5% (включая 1,5...2% HfO₂);
- 3) особо чистый диоксид циркония (очищенный от гафния), содержание Zr02 99,5%.

Основными примесями, кроме HfO_2 , содержание которых ограничивается техническими условиями, являются SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO, MgO, P_2O_5 . От чистоты исходного ZrO_2 в значительной мере зависят свойства изготавливаемых изделий.

Свойства ZrO_2 . Цирконий образует с кислородом устойчивое соединение ZrO_2 . При некоторых условиях возможно образование малоустойчивых соединений с недостатком кислорода, резко отличающихся по своим свойствам от диоксида циркония. Диоксид циркония обладает большой химической инертностью по отношению к кислотам и щелочам, а также к расплавам щелочей, стекол и к расплавленным металлам. Исключение составляют H_2SO_4 и HF, с которыми ZrO_2 взаимодействует.

Диоксид циркония обладает полиморфизмом. ZrO_2 существует в трех модификациях — моноклинной, тетрагональной и кубической.

Моноклинная модификация, устойчивая при низких температурах, при нагреве до температуры около 1200°С переходит в тетрагональную форму, устойчивую лишь при высоких температурах. Этот переход сопровождается объемным сжатием на 7,7%. При охлаждении до температуры ниже 1000°С происходит обратный переход в моноклинную модификацию, а также соответственно увеличение объема и снижение плотности.

Тетратональная ZrO_2 имеет кристаллическую решетку, близкую к типу флюорита.

Кубическая ZrO_2 образуется при 2300°C без заметных объемных изменений и является обратимой формой. Кубическая форма в охлажденном ZrO_2 не встречается и практического значения в технологии не получила.

Анионный характер проводимости твердых растворов ZrO₂ позволяет использовать его в качестве твердых электролитов для работы при высоких температурах. Одна из областей применения – это топкоторых элементы, температура развивается 1000...1200°С. Керамика из ZrO₂ служит токосъемным элементом в таких высокотемпературных химических источниках тока. Разработаны и применяются высокотемпературные нагреватели из ZrO₂ для разогрева в печах до 2200°C. На воздухе изделия из диоксида циркония применяют при высокотемпературных плавках ряда металлов и сплавов. Практически полное отсутствие смачиваемости ZrO2 сталью и низкая теплопроводность привели к успешному использованию его для футеровки сталеразливочных ковшей и различных огнеупорных деталей в процессе непрерывной разливки стали. В некоторых случаях диоксид циркония применяют для нанесения защитных обмазок на корундовый или высокоглиноземистый огнеупор. Диоксид циркония широко используют с целью изготовления тиглей для плавки платины, титана, родия, палладия, рутения, металлического циркония и др.

Стабилизированный диоксид циркония успешно применяют для высокотемпературной (до 2500° C) теплоизоляции в самых различных случаях. Благодаря низкой теплопроводности и отличной химической стойкости в сочетании с большой твердостью и прочностью ZrO_2 используют для защиты от коррозии и эрозии деталей ракетных и реактивных двигателей. Некоторое применение ZrO_2 нашел в атомном реакторостроении. Свойство ZrO_2 сохранять большую прочность при высоких температурах позволяет применять его как конструкционный материал.

Традиционно керамика на основе ZrO_2 применялась в металлургической промышленности для изготовления тиглей для плавки металлов. Сегодня циркониевая керамика является одним из наиболее перспективных керамических материалов конструкционного и инструментального назначения и используется в технологии получения деталей газотурбинных и дизельных двигателей, узлов трения, уплотнительных колец насосов, элементов запорной арматуры, форсунок распылительных камер, фильер для протяжки проволоки, режущего инструмента. Также керамика на основе ZrO_2 находит применение в медицине для изготовления имплантантов в костные ткани.

Бескислородная керамика представляет собой соединения металлов с углеродом – карбиды, с бором – бориды, с азотом – нитриды, с кремнием – силициды и с серой – сульфиды. Эти соединения отли-

чаются высокой огнеупорностью, твердостью и износостойкостью, но достаточно хрупки.

Карбиды обладают высокой твердостью, устойчивостью к кислотам и неустойчивостью к щелочам, высокой жаростойкостью. Наибольшее применение получила керамика из карбида кремния SiC (карборунд). В качестве инструментального материала карборунд применяется для изготовления абразивных инструментов (шлифовальных кругов, брусков и др.). Теплостойкость карбидов кремния составляет 1300...1400°C.

 $\it Eopu d \omega$ обладают высокой твердостью, износостойкостью, стойкостью к окислению и высокой электропроводностью. Керамику из боридов $\it TiB_2$, $\it ZrB_2$ используют в качестве покрытий, повышающих твердость, химическую стойкость и износостойкость изделий.

Humpudы имеют низкую электропроводность и более низкую твердость и прочность, чем карбиды и бориды. Нитрид бора α -BN с гексагональной графитоподобной структурой («белый графит») является хорошим диэлектриком при 1800° С в бескислородной среде. Нитрид бора β -BN с кубической структурой (эльбор), по твердости близкий к алмазу, широко применяется в качестве инструментального материала. На основе кубического нитрида бора получают композиционные сверхтвердые материалы. Нитрид кремния Si_3N_4 по удельной прочности при высоких температурах превосходит все конструкционные материалы; как износостойкий и жаропрочный материал, стойкий против коррозии и эрозии, применяется в двигателях внутреннего сгорания (головки блока цилиндров, поршни камеры предварительного сгорания для дизеля и др.).

Силициды отличаются окалиностойкостью и стойкостью к действию кислот и щелочей. Из керамики на основе дисилицида молибдена $(MoSi_2)$ изготавливают лопатки газовых турбин.

Контрольные вопросы

- 1. Что такое керамика?
 - 2. Какие достоинства у керамики перед иными материалами?
 - 3. Перечислите недостатки керамических материалов.
- 4. Охарактеризуйте керамические материалы по составу, структуре, форме и функциональному назначению.
 - 5. Из каких компонентов состоит корундовая керамика?
 - 6. В каких модификациях существует корундовая керамика?

- 7. В каких областях применяется корундовая керамика?
- 8. Что представляет собой циркониевая керамика?
- 9. Какие виды циркониевой керамики выпускает промышленность?
- 10. В каких модификациях существует циркониевая керамика?
- 11. Перечислите отрасли, в которых применяется циркониевая керамика. Какие изделия из нее изготавливают?
 - 12. Что представляет собой бескислородная керамика?
- 13. Перечислите свойства кардибной, боридной, нитридной и силицидной керамики.

Поздняков Евгений Петрович

МАТЕРИАЛЫ АДДИТИВНОГО СИНТЕЗА

Практикум по выполнению лабораторных работ для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство изделий на основе трехмерных технологий» дневной формы обучения

Подписано к размещению в электронную библиотеку ГГТУ им. П. О. Сухого в качестве электронного учебно-методического документа 30.03.21.

Per. N_{0} 63E. http://www.gstu.by