

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

М.М. СЫЧЕВ
М.В. ГРАВИТ
О.А. ЗЫБИНА
Ю.Н. ДМИТРИЕВА
С.В. ДЬЯЧЕНКО
А.М. СЫЧЕВА

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

Кафедра теоретических основ материаловедения

**М.М. СЫЧЕВ, М.В. ГРАВИТ, О.А. ЗЫБИНА,
Ю.Н. ДМИТРИЕВА, С.В. ДЬЯЧЕНКО, А.М. СЫЧЕВА**

**СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ.
МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ**

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2025

УДК 669.017:620.093

Строительное материаловедение. Металлы и сплавы: учебное пособие / М.М. Сычев, М.В. Гравит, О.А. Зыбина, Ю.Н. Дмитриева, С.В. Дьяченко, А.М. Сычева; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Кафедра теоретических основ материаловедения. – Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), 2025. – 92 с.

В учебном пособии изложены основы взаимосвязей химического состава и структуры материалов с их функциональными свойствами, теории фазовых превращений в двухкомпонентных системах, термической обработки металлов и сплавов, процессов их коррозии и методов защиты от нее. Кратко рассмотрены основные классы конструкционных материалов: стали, чугуны, сплавы на основе алюминия и меди, материалы на основе полимеров, материалы с особыми электрическими и магнитными свойствами, наноматериалы.

Пособие предназначено для студентов бакалавриата по направлениям подготовки 15.03.02, 15.03.04, 18.03.01, 18.03.02, 22.03.01, 27.03.03, 27.03.04, 28.03.03 и для студентов специалитета по направлениям подготовки 18.05.01, 18.05.02, 15.05.01 очной формы обучения, изучающих дисциплины «Материаловедение», «Общее материаловедение и технологии материалов». Пособие соответствует рабочим программам перечисленных дисциплин и способствует формированию у обучающихся указанных в них компетенций в соответствии с требованиями федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Ил. 36, табл. 1, библи. 38.

Рецензенты:

- 1 Филиал ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова» НИЦ «Курчатовский институт» - «Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова», д-р хим. наук, профессор, г.н.с. лаборатории неорганического синтеза О.А. Шилова.
- 2 Д.В. Агафонов, канд. техн. наук, доцент, заведующий кафедрой технологии электрохимических производств СПбГТИ(ТУ).

Издание подготовлено в рамках выполнения государственного задания по оказанию образовательных услуг Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Утверждено на заседании учебно-методической комиссии механического факультета, протокол №3 от 12.11.2024.

Рекомендовано к изданию РИС СПбГТИ(ТУ).

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
1. Материаловедение	6
1.1 Классификация материалов	6
1.2 Природа химической связи и строение твердых веществ.....	7
1.3 Дефекты кристаллической решетки.....	9
1.4 Двухкомпонентные диаграммы состояния (диаграммы состояния для двойных сплавов)	11
1.4.1 Двухкомпонентная диаграмма равновесного состояния с нерастворимыми друг в друге в твердом состоянии компонентами (образующих механическую смесь)	13
1.4.2 Двухкомпонентная диаграмма равновесного состояния с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях.....	15
1.4.3 Двухкомпонентная диаграмма равновесного состояния для сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.....	16
1.4.4 Двухкомпонентная диаграмма равновесного состояния для сплавов с образованием устойчивого химического соединения	18
1.4.5 Зависимость между свойствами сплавов и диаграммами состояния (правило Курнакова)	18
1.5 Диаграмма равновесного состояния железо-углерод.....	19
1.5.1 Линии и точки на диаграмме Fe-C.....	20
1.5.2 Превращения в железоуглеродистых сплавах при медленном охлаждении	21
1.6 Виды термической обработки.....	23
1.6.1 Закалка.....	23
1.6.2 Отпуск	24
1.6.3 Отжиг	24
1.6.4 Нормализация	25
1.6.5 Старение или дисперсионное твердение	25
1.6.6 Химико–термическая обработка (ХТО) стали	26
1.7 Конструкционные стали.....	28
1.7.1 Углеродистые стали	29
1.7.2 Легированные стали	30
1.7.3 Конструкционные легированные стали	32

1.7.4 Классификация конструкционных легированных сталей ...	33
1.7.5 Маркировка конструкционных легированных сталей	35
1.7.6 Стали с особыми свойствами	36
1.8 Инструментальные стали	36
1.9 Чугуны	38
1.10 Алюминий и сплавы на его основе.....	40
1.11 Медь и сплавы на ее основе.....	42
1.12 Материалы с особыми электрическими и магнитными свой- ствами	44
1.13 Полимеры и материалы на их основе	48
1.14 Наноматериалы	51
2. Коррозия металлов.....	52
2.1 Виды коррозионных разрушений.....	52
2.2 Показатели коррозионной стойкости.....	52
2.3 Внутренние факторы, влияющие на коррозию.....	53
2.4 Внешние факторы, влияющие на коррозию.....	54
2.5 Химическая коррозия.....	56
2.5.1 Газовая коррозия	56
2.5.2 Коррозия в жидкостях-неэлектролитах	57
2.6 Электрохимическая коррозия.....	57
2.7 Методы защиты металлов от коррозии.....	61
2.7.1 Методы воздействия на коррозионную среду	61
2.7.2 Защитные покрытия	62
2.7.3 Электрохимическая защита	63
2.7.4 Защита от коррозии на стадии проектирования	64
2.8 Биокоррозия и биообрастание	64
3. Огнезащита стальных конструкций.....	69
3.1 Виды огнезащиты стальных конструкций.....	69
3.2 Проектирование огнезащиты стальных конструкций.....	72
3.2.1 Тонкослойные вспучивающиеся огнезащитные покрытия.....	72
3.2.2 Штукатурные составы.....	73
3.2.3 Конструктивная огнезащита.....	74
Литература	78

ВВЕДЕНИЕ

Материаловедение – область знаний, в которой рассматриваются закономерности, связывающие состав и структуру материалов с их эксплуатационными характеристиками, а также возможные изменения свойств материалов в процессе их применения.

Материалы принято разделять на три большие группы – металлы и сплавы; неорганические неметаллические материалы: стекло, керамика, бетон; полимеры и композиты. Данное издание рассматривает область материаловедения, посвященную конструкционным металлам и сплавам, используемым в строительстве. В настоящее время в строительстве широко используется сталь для изготовления быстровозводимых конструкций, систем вентиляции, медные сплавы – в производстве водопроводных коммуникаций и фурнитуры, алюминиевые сплавы – для изготовления окон, дверей, фурнитуры.

Одной из важнейших проблем при использовании металлов и сплавов, является борьба с коррозией. Защита металлов от коррозии в значительной мере предотвращает вывод из строя оборудования, приборов, сооружений. В пособие также изложены проблемы биообращения металлоконструкций, которые эксплуатируются в воде, различными микроорганизмами, что приводит к биокоррозии, которая нарушает технологический режим использования материалов.

В пособии рассмотрены способы огнезащиты стальных строительных конструкций при воздействии пожаров, виды огнезащитных покрытий.

1. МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Материаловедение – это наука, устанавливающая связь между составом, структурой и свойствами материалов и изучающая закономерности их изменения при тепловых, химических, механических, электрических и других воздействиях. Целью материаловедения является создание материалов с заданными свойствами. Основные задачи материаловедения:

- изучение связи химического состава и структуры материала с его свойствами (физика, химия, физическая химия);
- разработка методов направленного изменения состава и строения материала с целью улучшения комплекса служебных характеристик изделия (технология);
- рекомендация выбора материала для конкретного назначения (конструирование).

Ниже приводятся определения некоторых терминов, используемых для характеристики конструкционных материалов.

Прочность – свойство материалов сопротивляться разрушению или пластической деформации под действием внешней нагрузки. Прочность характеризуется временным сопротивлением (предел прочности) σ_B [МПа].

Твердость – свойство материалов сопротивляться деформированию или разрушению при местном воздействии. Твердость характеризуется числом твердости по Бринеллю **HB** [МПа], по Виккерсу **HV** [МПа], по Роквеллу **HRA, HRB, HRC, HRD** и др.

Упругость – способность материала деформироваться под действием нагрузки и восстанавливать первоначальную форму и размеры образца после ее снятия. Упругость характеризуется пределом упругости σ_e [МПа] (также пределом пропорциональности σ_p), модулем упругости **E** [МПа].

Пластичность – свойство твердых материалов изменять без разрушения форму и размеры под влиянием внешней нагрузки или внутренних напряжений, устойчиво сохраняя образовавшуюся форму и размеры после прекращения этого влияния. Пластичность характеризуется относительным удлинением δ , % показывающим, на сколько процентов удлинится образец материала, перед тем как разрушиться под действием растягивающей нагрузки; и относительным сужением ψ , % показывающим отношение уменьшения площади поперечного сечения образца после разрыва к первоначальной площади его поперечного сечения.

Ударная вязкость a_n (KCU, KCV и др.) – способность материала поглощать механическую энергию в процессе деформации и разрушения под действием ударной нагрузки. Определяется отношением полной работы, затраченной на разрушение образца, к площади его поперечного сечения в месте приложения нагрузки [1, 2].

1.1 Классификация материалов

1. Металлы и сплавы, которые подразделяются:
 - 1.1 Черные металлы и сплавы. К ним относятся сплавы железа с углеродом – стали, чугуны и ферросплавы.
 - 1.2 Цветные металлы и сплавы (дюралюмины, латуни, бронзы и др.).
 - 1.3 Тугоплавкие металлы (Ti, Nb, Mo, W, Ta и др.).
2. Неметаллические неорганические материалы:
 - 2.1 Материалы на основе оксидов (Al_2O_3 , SiO_2).
 - 2.2 Силикатные материалы (керамика, стекло, вяжущие).
 - 2.3 Тугоплавкие соединения (карбиды, нитриды, бориды).
 - 2.4 Халькогениды (сульфиды, селениды, теллуриды).
 - 2.5 Элементарные материалы (кремний, бор, углерод (графит), сера и др.).
3. Неметаллические органические материалы: пластмассы, резина, лакокрасочные материалы. Подразделяются по принципу получения, методу изготовления, типу наполнителя, физико-механическим свойствам связующего вещества, а также применению.
4. Композиционные материалы.
 - 4.1 На основе неорганических соединений (металло- и стеклокерамика).
 - 4.2 На основе органических соединений (волокна и смолы).
 - 4.3 Смешанные композиционные материалы (стеклопластик) [3, 4].

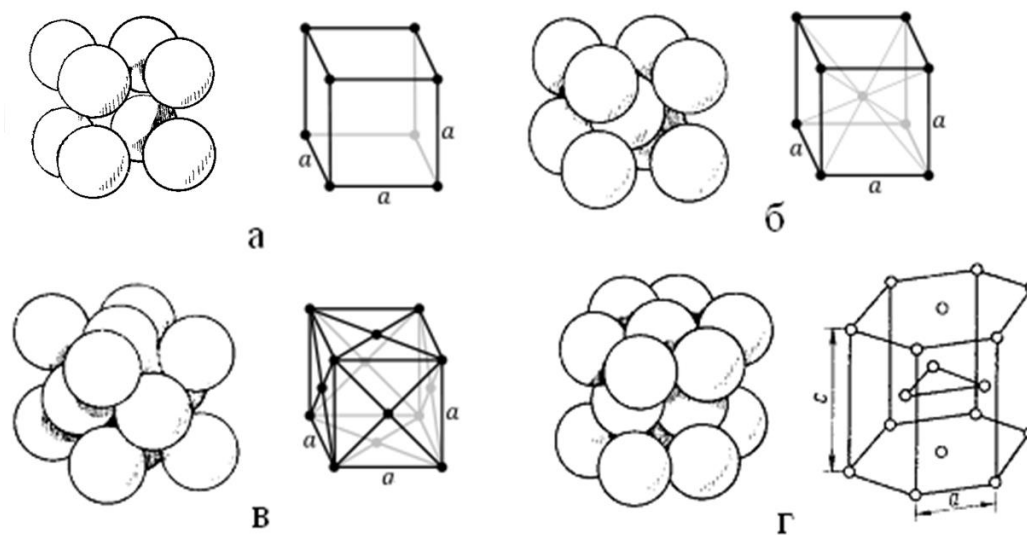
1.2 Природа химической связи, образование и строение твердых веществ

Кристаллические твердые тела имеют определенный, закономерный порядок расположения атомов, образующих в пространстве кристаллическую решетку данного вещества (рисунок 1), в то время как аморфные тела имеют хаотическое, произвольное расположение атомов (стекла, определенные полимеры, элементарные вещества (аморфный кремний, бор)).

Кристаллическая решетка характеризуется координационным числом K – числом атомов, находящихся на наиболее близком и равном расстоянии от данного, а также расстоянием между ближайшими атомами. Координационное число характеризует плотность кристаллической решетки (плотность упаковки атомов). Некоторые типы кристаллических решеток: простая кубическая (п.к., $K=6$, рисунок 1а), объемно-центрированная кубическая (о.ц.к., $K=8$, рисунок 1б), гранецентрированная кубиче-

ская (г.ц.к., $K=12$, рисунок 1в), гексагональная плотноупакованная (г.п.у., $K=12$, рисунок 1г). Расстояние между ближайшими атомами, как правило, находится в пределах $0,1...1$ нм. При сближении атомов возникают силы притяжения между положительно заряженными ядрами одних атомов и электронами других, а также силы отталкивания между ядрами и между электронами. Силы отталкивания растут быстрее, чем силы притяжения и атомы при образовании кристалла располагаются на таком расстоянии друг от друга r_0 , когда силы уравниваются. Поэтому атомы в кристалле занимают строго определенные положения (точнее совершают вокруг них колебания), образуя кристаллическую решетку.

В первом приближении кристаллы образуются за счет трех основных типов химической связи – ионной, ковалентной и металлической, хотя, как правило, существует некоторая комбинация этих типов.



а) – простая кубическая (нет рисунка); б) – объемно-центрированная кубическая; в) – гранецентрированная кубическая; г) – гексагональная плотноупакованная

Рисунок 1 – Типы кристаллических решеток

Ионные кристаллы. Кристаллы с ионной связью образуют элементы, сильно различающиеся по электроотрицательности (способности атома в молекуле притягивать к себе электроны). Типичные представители – галогениды щелочных металлов (NaCl , CsF). Ионный кристалл в идеализированном представлении состоит из положительно и отрицательно заряженных ионов (например, Na^+ и Cl^-). Устойчивость ионных кристаллов обеспечивается в основном за счет электростатического (кулоновского) притяжения между катионами и анионами. Ионная связь ненаправленная (все ионы взаимодействуют со всеми) и ненасыщенная, поэтому у ионных кристаллов вы-

сокие координационные числа, т.е. плотнейшее расположение атомов. Ионные кристаллы хрупкие. Энергия ионного кристалла равна сумме энергий электростатического взаимодействия всех составляющих ее ионов друг с другом. Она зависит от зарядности ионов, межатомных расстояний и типа кристаллической решетки. Взаимное расположение ионов и координационное число ионной решетки определяется соотношением эффективных радиусов составляющих ее ионов.

Ковалентные кристаллы. Ковалентная связь формируется между атомами при обобществлении ими электронов с образованием общей электронной пары. Типичными представителями кристаллов с ковалентной связью являются алмаз и соединения $A^{III}B^V$ и $A^{IV}B^{VI}$ (BN, ZnS). Ковалентная связь направленная, насыщаемая. Ковалентные кристаллы имеют, как правило, малую плотность, хрупкие и в ряде случаев очень твердые (нитриды, карбиды). Энергия ковалентных кристаллов равна сумме всех энергий разрыва связей между атомами, составляющими кристалл. Длина ковалентной связи зависит от ее кратности, а тип кристаллической решетки и координационное число – от гибридизации.

Металлические кристаллы. Металлическая связь возникает при взаимодействии атомов электроположительных элементов, внешние валентные электроны которых относительно слабо связаны с ядром. При образовании металлического кристалла валентные электроны отрываются от атомов, и металл представляет собой остов из положительно заряженных ионов, между которыми движутся свободные электроны (так называемый “электронный газ”). Металлическая связь ненаправленная и ненасыщенная, поэтому металлы как правило имеют плотноупакованные решетки (г.ц.к, о.ц.к., г.п.у.). Энергия металлического кристалла равна энергии, необходимой для перемещения всех коллективизированных электронов в кристалле обратно на уровни, соответствующие свободным атомам. Особенности строения металлов определяют их характерные свойства: высокая электропроводность и теплопроводность за счет большого количества свободных электронов; пластичность (так как электроны не принадлежат конкретным атомам, сдвиг одних атомов относительно других при деформации не вызывает разрыва связей и разрушения металла). Уникальное сочетание высокой прочности и твердости с высокой пластичностью, вязкостью и обрабатываемостью, не встречающееся у других материалов, являются причиной широкого использования металлов и сплавов в качестве основного конструкционного материала.

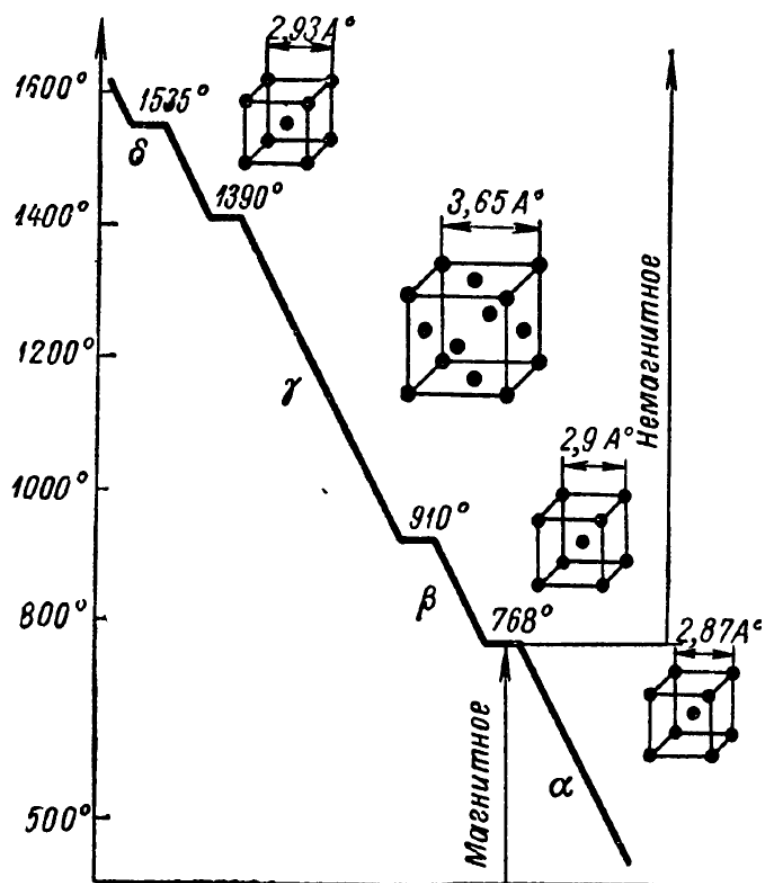


Рисунок 2 – Полиморфные превращения в железе.

Полиморфные превращения. Полиморфизм (аллотропия) – это способность некоторых веществ в зависимости от внешних условий (например, температуры) образовывать различные кристаллические структуры (модификации). В результате полиморфного превращения атомы кристаллического вещества перестраиваются из кристаллической решетки одного типа в кристаллическую решетку другого типа. Полиморфные модификации обозначают греческими буквами α , β , γ , причем α соответствует самой низкотемпературной модификации. Например, железо ниже температуры 911°C имеет о.ц.к. решетку и обозначается Fe_{α} . Выше 769°C железо утрачивает ферромагнитные свойства (Fe_{β}), выше 911°C - перестраивается в г.ц.к. решетку (Fe_{γ}), а выше 1392°C – снова в о.ц.к. решетку (Fe_{δ}).

При полиморфных превращениях изменяются объем и свойства вещества. Пример полиморфных превращений в железе приведен на рисунке 2.

1.3 Дефекты кристаллической решетки

Любой реальный кристалл имеет несовершенства строения, т.е. дефекты. По геометрическим признакам дефекты делятся на точечные, линейные, поверхностные, объемные.

Точечные дефекты – это вакансии (узлы решетки, в которых отсутствуют атомы), атомы в междоузлиях, а также атомы примесей в узлах или междоузлиях. Точечные дефекты нарушают периодичность расположения атомов в кристаллической решетке на одно или несколько межатомных расстояний.

Линейные дефекты (дислокации) имеют малые размеры в двух измерениях и большую протяженность в третьем и называются дислокациями. Дислокация может быть прямой (краевая) или изогнутой (винтовая) – рисунок 3. Образуются дислокации в процессе кристаллизации или пластической деформации. Дислокации могут перемещаться, образовывать скопления и исчезать при взаимодействии с точечными дефектами. Вокруг дислокации возникает зона упругого искажения решетки. Важной характеристикой материала является плотность дислокаций ρ , т.е. суммарная длина дислокаций ΣL , приходящаяся на единицу объема кристалла V :

$$\rho = \frac{\Sigma L}{V}, \quad \frac{\text{см}}{\text{см}^3} \quad (1)$$

Величина ρ может достигать миллиона километров на см^3 .

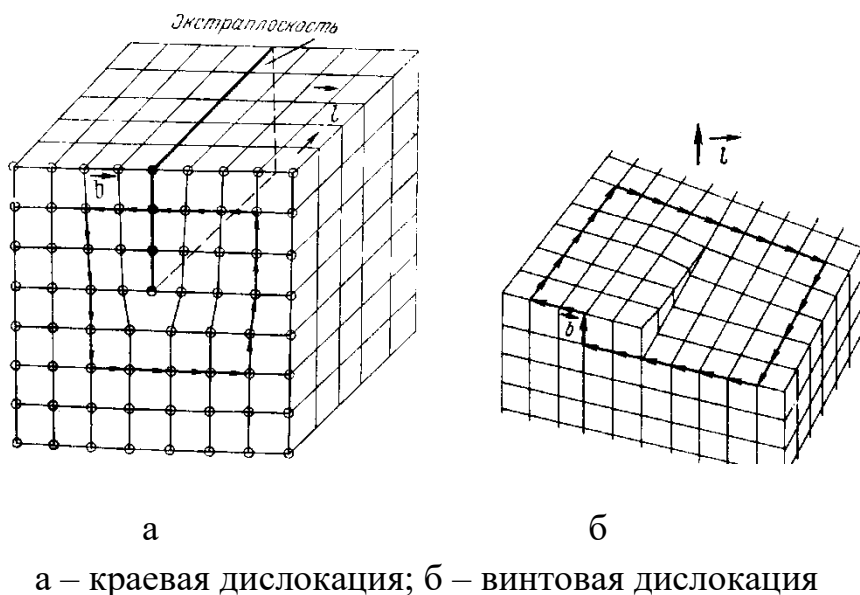


Рисунок 3 - Дислокации в кристалле

Поверхностные дефекты – это границы зерен и поверхность самого кристалла. Они представляют собой переходный слой с напряженными связями, толщина которого составляет порядка 5...10 межатомных расстояний, а также функциональные группы и сорбированные молекулы на поверхности.

Объемные дефекты – это включения другого вещества, крупные трещины, микропустоты (каверны).

Теоретическая и техническая прочность. Под теоретической прочностью понимается сопротивление материала деформации и разрушению в предположении, что кристаллическая решетка не имеет дефектов.

Техническая прочность (экспериментально измеряемая) как правило, значительно ниже теоретической прочности за счет наличия дефектов – в основном дислокаций. Под действием сил сдвига дислокации способны перемещаться. На рисунке 4 показано, как под действием силы сдвига происходит разрыв связи 6-3 и образование связи 6-2, облегчающее сдвиг плоскости 1-2-3-4 относительно плоскости 5-6-7 и приводящее к движению вакансии вправо. Перемещение вакансии способствует пластической деформации кристалла, при которой одна его часть сдвигается относительно другой без разрушения.

На рисунке 5 представлена качественная зависимость между прочностью кристалла и плотностью дислокаций. Как следует из рисунка 5, повышение прочности возможно или созданием бездефектной структуры или повышением плотности дислокаций и структурных препятствий, затрудняющих движение дислокаций. Участок 1 – теоретическая прочность кристалла без дефектов. Участок 2 – прочность нитевидных кристаллов (так называемых усов), почти не содержащих дефектов. При дальнейшем увеличении плотности дислокаций прочность падает до некоторого минимального значения на участке 3, соответствующего технически чистым неупрочненным металлам. Затем на участке 4 происходит увеличение прочности сплава за счет того, что образующиеся дислокации ориентированы в различных направлениях в пространстве и мешают друг другу перемещаться.

На этом явлении основаны основные способы упрочнения металлов и сплавов – легирование, термическая обработка, деформационное упрочнение (наклеп) и др. При плотности дислокаций выше примерно 10^{13} см⁻² (за участком 4) металл становится хрупким, и в нем образуются трещины.

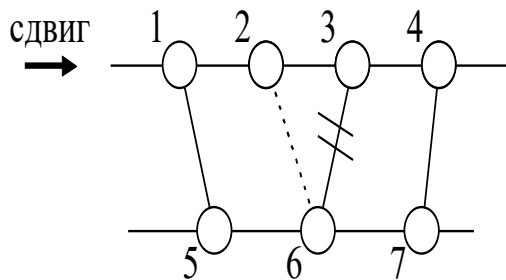


Рисунок 4 – Схема сдвиговой деформации (см. в тексте)

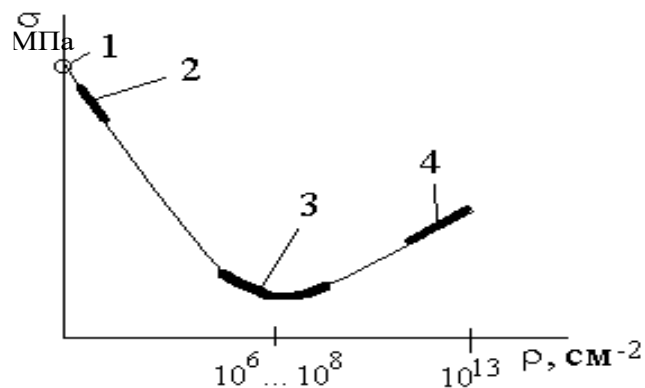


Рисунок 5 – Качественная зависимость прочности материала σ от плотности дислокаций ρ

1.4 Двухкомпонентные диаграммы состояния (диаграммы состояния для двойных сплавов)

В качестве конструкционных материалов используют, как правило, не чистые металлы, а металлические сплавы, т.к. они дешевле и имеют более высокие механические и технологические свойства.

Сплав – это вещество, полученное сплавлением двух и более компонентов, и состоящее из одной или нескольких фаз, образующих различные структуры.

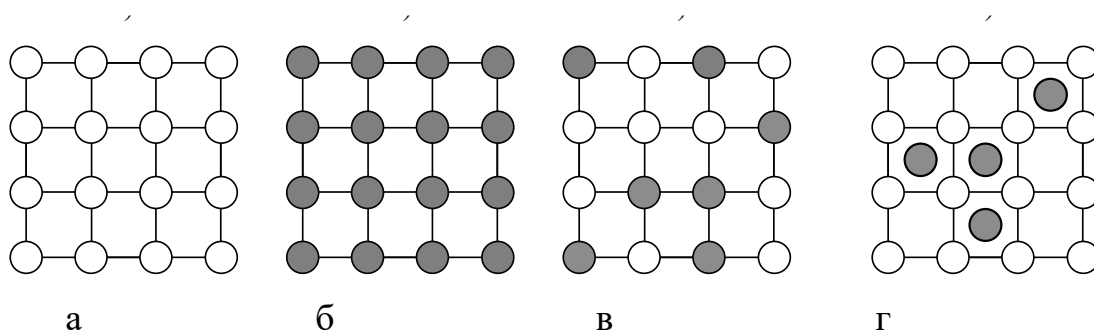
Компонент – химически индивидуальное вещество, т.е. вещество которое может быть выделено из системы и существовать вне ее. Компонентами могут быть чистые металлы или неметаллы, а также химические соединения.

Фаза – совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по составу, химическим и физическим свойствам, и отделенных от других частей системы поверхностью раздела.

Структура – строение сплава, видимое в микроскоп, т.е. взаимное расположение фаз, их форма и размер (зерна).

В сплаве могут образовываться следующие фазы: расплав (жидкий раствор), твердые растворы, химические соединения, индивидуальные вещества (компоненты).

Твердый раствор – фаза, в которой один из компонентов сплава сохраняет свою кристаллическую решетку, а другой отдает свои атомы в решетку первого. В отличие от химического соединения твердый раствор существует в интервале концентраций компонентов. Обозначают твердые растворы греческими буквами α , β , γ , ... Бывают твердые растворы внедрения и замещения.



а – вещество А; б – вещество В; в – твердый раствор замещения;
г – твердый раствор внедрения

Рисунок 6 – Схема образования твердых растворов

Твердые растворы замещения образуются, когда атомы растворенного компонента замещают атомы в узлах кристаллической решетки растворителя (рисунок 5 в). При этом размеры решетки растворителя изменяются. Такие твердые растворы образуются, если размеры атомов металлов, образующих твердый раствор, отличаются не очень сильно.

Твердые растворы внедрения образуются, когда атомы растворенного компонента внедряются в междоузлия кристаллической решетки растворителя (рисунок 5 г). Такие твердые растворы образуются, если растворенное вещество имеет небольшой размер атомов (например, водород, азот, углерод).

Химические соединения имеют следующие характерные особенности: кристаллическая решетка, отличная от решеток элементов, образующих соединение; кратное весовое соотношение компонентов (A_nB_m); резкое отличие свойств соединения от свойств элементов, образующих соединение. В сплавах встречаются химические соединения металлов с неметаллами – углеродом (карбиды), азотом (нитриды), а также металлов с металлами – интерметаллиды.

По структуре в твердом состоянии сплав может состоять из твердого раствора (однофазная система) или из механической смеси двух фаз. **Механическая смесь** образуется при отсутствии полной взаимной растворимости компонентов и может состоять из двух твердых растворов, твердого раствора и химического соединения, а также двух чистых компонентов.

Процесс кристаллизации сплавов наглядно описывается с помощью диаграмм состояния. **Диаграммы состояния** показывают равновесный фазовый состав сплава (системы) в зависимости от внешних факторов (температура) и соотношения компонентов (состав) и позволяет качественно охарактеризовать многие физико-химические, механические и технологические свойства сплавов. Можно также определить,

как изменяется структура сплава, что позволяет направленно регулировать его свойства. Для теоретического анализа диаграмм состояния используют правило фаз Гиббса.

Правило фаз Гиббса – основной закон фазового равновесия – дает количественную связь между числом фаз в системе Φ , числом компонентов K и числом степеней свободы S , отражающим число возможных вариантов изменений внешних условий (давление, температура, состав фаз) без изменения числа фаз в системе:

$$S = K - \Phi + n, \quad (2)$$

где n – число внешних факторов, влияющих на равновесие в системе. При рассмотрении сплавов, находящихся в атмосферных условиях (при атмосферном давлении), такой фактор, как правило, только один – температура. Тогда уравнение принимает вид:

$$S = K - \Phi + 1 \quad (3)$$

По своей сути S – это число независимых переменных, необходимых для описания состояния системы. Например, чистый металл в момент плавления: число фаз равно 2 (расплав и кристаллы металла), число компонентов равно 1, следовательно, число степеней свободы $S = 0$. Т.е. в этот момент нельзя изменить внешние факторы (в данном случае один – температуру) без изменения числа фаз в системе: если температуру повысить, останется одна фаза (расплав), если понизить – тоже одна (кристаллы).

Из правила фаз Гиббса вытекает, что в однокомпонентной системе в равновесии может находиться не более двух фаз, а в двухкомпонентной – не более трех. Диаграммы состояния соответствуют равновесному (стабильному) состоянию, которое достигается при очень медленном изменении температуры. Одним из способов построения диаграмм состояния является снятие кривых охлаждения – зависимостей температуры системы от времени при медленном охлаждении. Точки перегиба на кривых охлаждения соответствуют точкам изменения фазового состава на диаграмме. Строятся диаграммы состояния в координатах состав (в процентах А и В) – температура ($^{\circ}\text{C}$). Каждая точка на диаграмме показывает состояние сплава данного состава при данной температуре. При рассмотрении ниже основных типов диаграмм подразумевается, что компоненты всегда неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии.

1.4.1 Двухкомпонентная диаграмма равновесного состояния с нерастворимыми друг в друге в твердом состоянии компонентами (образующих механическую смесь)

В этом случае компоненты не растворимы друг в друге в твердом состоянии и не образуют химического соединения, например Pb и Sb (рисунок 7). По оси ординат отложена температура в градусах Цельсия, а по оси абсцисс – состав сплава, самая левая точка соответствует чистому компоненту А (0% В), а самая правая точка соответствует чистому компоненту В (100% В). Линия АЕВ – *линия ликвидус* – геометрическое место точек начала затвердевания сплава при охлаждении. Линия СЕD – *линия солидус* – геометрическое место точек конца затвердевания сплава. Точка А – температура плавления компонента А, точка В – температура плавления компонента В. Выше линии ликвидус находится расплав, $\Phi = 1$ (жидкость), $K = 2$ (А и В), $C = 2$, т.е. можно изменять два параметра (состав и температуру) без изменения фазового состава системы.

В области АЕС сплав состоит из кристаллов А и жидкости, а в области ВЕD – из кристаллов В и жидкости; $C = 2 - 2 + 1 = 1$ – число независимых переменных необходимых для описания состояния системы. Задав в этих областях температуру, мы можем определить химический состав каждой из фаз (см. далее правило отрезков).

В точке Е (и на всей линии СЕD) сплав затвердевает при постоянной температуре, а не в интервале. На этой линии в равновесии находятся три фазы: жидкая и две твердые (А и В). Точка, в которой начинается и заканчивается кристаллизация двух твердых фаз из жидкого расплава называется точкой *эвтектики*, а соответствующая линия – линией эвтектического превращения. При этом образуется мелкодисперсная механическая смесь кристаллов А и В, называемая *эвтектической смесью* или *эвтектикой*. Сплавы данной концентрации называются эвтектическими, левее точки Е – доэвтектическими, а правее – заэвтектическими. В точке Е $\Phi = 3$ (ж, кр. А, кр. В), $C = 2 - 3 + 1 = 0$. Сплав эвтектической концентрации имеет самую низкую температуру плавления.

По фазовому составу сплавы ниже линии ликвидус представляют собой смесь фаз А и В. По структуре доэвтектические сплавы состоят из более крупных кристаллов А и эвтектики (мелкодисперсной смеси А и В), эвтектические – из эвтектики, а заэвтектические из более крупных кристаллов В и эвтектики.

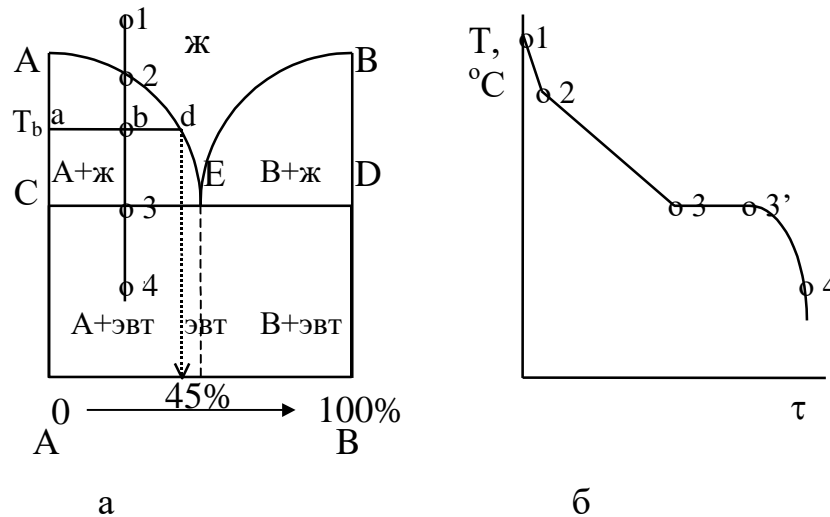


Рисунок 7 – Двухкомпонентная диаграмма равновесного состояния с нерастворимыми друг в друге в твердом состоянии компонентами (образующих механическую смесь) (а), кривая охлаждения (б)

Справа на рисунке 7 представлена кривая охлаждения для сплава с концентрацией 25% В (соответственно 75% А). От точки 1 до точки 2 идет охлаждение расплава $C = 2 - 1 + 1 = 2$. В точке 2 начинается кристаллизация компонента А и продолжается до точки 3. При этом химический состав расплава изменяется по кривой 2-Е. В этой области $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Участок 2-3 на кривой охлаждения более пологий, т.к. при кристаллизации выделяется тепло и охлаждение идет медленнее. В точке 3 расплав имеет химический состав Е и из расплава кристаллизуется эвтектика, $C = 0$. При $C = 0$ на кривых охлаждения всегда наблюдаются горизонтальные участки – пока весь расплав не затвердеет, температура не изменяется. На участке 3-4 происходит остывание смеси кристаллов А и $BC = 2 - 2 + 1 = 1$, т.е. при любой температуре в данной области химический состав обеих фаз известен – это чистые компоненты А и В.

Правило отрезков (правило рычага). Правило отрезков позволяет для двухфазных областей диаграмм состояния определить химический состав фаз, а также весовое соотношение фаз, находящихся в равновесии при данной температуре. Пусть дана точка **b** при температуре T_b (рисунок б). Проведем через точку **b** горизонтальную линию **ad** до пересечения с линиями диаграммы АС и АЕ. Химический состав жидкой фазы (45% В, 55% А) определяется точкой **d** – пересечение горизонтальной линии **ad**, проходящей через точку **b**, и линии ликвидус АЕ. Состав твердой фазы (кристаллы А) определяется точкой **a** – пересечение горизонтальной линии **ad** и линии АС. По мере понижения температуры химический состав расплава изменяется по линии dЕ, а твердой фазы – по линии аС (т.е. не изменяется). Количественное соотношение между массой кристаллов А Q_A и массой жидкости $Q_{ж}$ обратно пропорционально соответствующим отрезкам. В точке **b** получим:

$$Q_{\text{ТВ}} / Q_{\text{Ж}} = Q_{\text{А}} / Q_{\text{Ж}} = bd / ab; \quad Q_{\text{А}} / Q_{\text{общ}} = bd / ad; \quad Q_{\text{Ж}} / Q_{\text{общ}} = ab / ad \quad (4)$$

1.4.2 Двухкомпонентная диаграмма равновесного состояния с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии

В этом случае компоненты неограниченно растворимы друг в друге в твердом состоянии и не образуют химического соединения, например Cu и Ni (рисунок 8). А-2-В – линия ликвидус, А-3-В – линия солидус. Точка А – температура плавления компонента А, точка В – температура плавления компонента В. Выше линии ликвидус находится расплав, $C = 2-1+1 = 2$.

В области между линиями ликвидус и солидус в равновесии находятся кристаллы твердого раствора α и расплава, $C = 2-2+1 = 1$ – задав в этой области температуру (например T_b), мы можем определить химический состав расплава и твердого раствора проведя при данной температуре горизонтальную линию. Пересечение с линией ликвидус (точка а) даст химический состав расплава $c_{\text{ж}}$, а с линией солидус (точка с) – химический состав твердого раствора c_{α} .

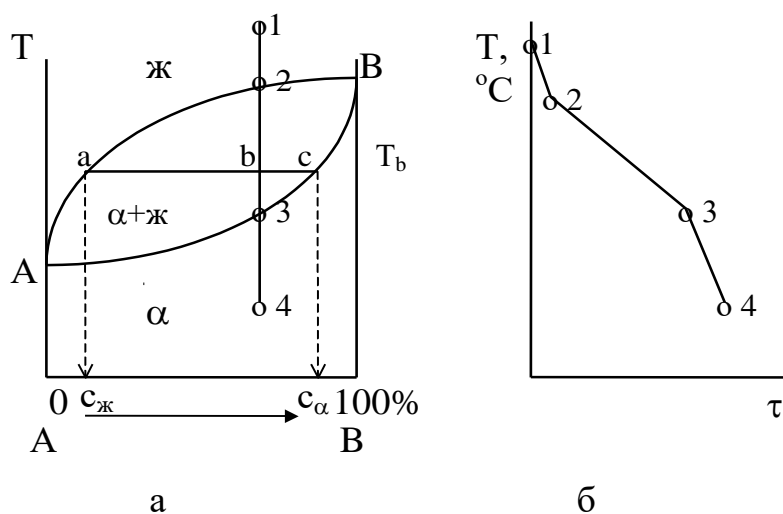


Рисунок 8 - Двухкомпонентная диаграмма равновесного состояния с неограниченной растворимостью компонентов как в жидком так и в твердом состоянии (а), кривая охлаждения (б)

По мере затвердевания химический состав твердого раствора изменяется по линии В-З и после затвердевания сплав будет иметь неоднородность по химическому составу – он будет разным для кристаллов, выпавших в начале и в конце кристаллизации. Избавиться от этого можно путем длительного нагрева при температуре близкой к линии солидус, при этом химический состав выравнивается за счет диффузии компонентов. Такая операция называется диффузионный отжиг. Ниже линии солидус существует только одна фаза – твердый раствор \square , $C = 2-1+1 = 2$. Как следует из рис.8, на кривой охлаждения в данном случае нет горизонтальных участков, т.к. нет точек с $C = 0$.

1.4.3 Двухкомпонентная диаграмма равновесного состояния для сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

В этом случае существует ограниченная взаимная растворимость компонентов друг в друге в твердом состоянии (например Fe и C), и образуется два типа твердых растворов: α – твердый раствор на основе компонента А, β – твердый раствор на основе компонента В (рисунок 9).

АЕВ – линия ликвидус, АСЕДВ – линия солидус. Точка А – температура плавления компонента А, точка В – температура плавления компонента В. В области АЕС сплав состоит из кристаллов α и расплава, а в области ВЕД – из кристаллов β и расплава; $C = 2-2+1 = 1$. Задав в этих областях температуру, мы можем определить химический состав каждой из фаз проведя при данной температуре горизонтальную линию. Состав твердой фазы определяется точкой пересечения горизонтальной линии с линией солидус, а жидкой – точкой пересечения горизонтальной линии с линией ликвидус. В области левее АСF существует только твердый раствор α , в этой области компонент В растворим в компоненте А. АСF – это линия максимальной растворимости В в А. В области правее ВDГ существует твердый раствор β , в этой области компонент А растворим в компоненте В. ВDГ – это линия максимальной растворимости А в В.

В области FСЕDГ существует механическая смесь кристаллов твердых растворов α и β . Для всей области $C = 2-2+1 = 1$. Задав температуру в этой области мы, всегда можем узнать состав обеих фаз, проведя горизонтальную линию до пересечения с линиями CF и DG. Химический состав кристаллов α определяется пересечением с линией CF, а химический состав кристаллов β – пересечением с линией DG. В точке Е выпадает твердая **эвтектика** – мелкодисперсная смесь α и β . В области под линией CF существует смесь кристаллов α и вторичных кристаллов β_{II} . Вторичными

они называются т.к. образовались не из расплава, как первичные, а из твердого раствора α . Аналогично в области под линией DG существует смесь кристаллов β и вторичных кристаллов α_{II} . В области под отрезком CE существует смесь кристаллов α , эвтектики и β_{II} , а в области под отрезком ED существует смесь кристаллов β , эвтектики и α_{II} .

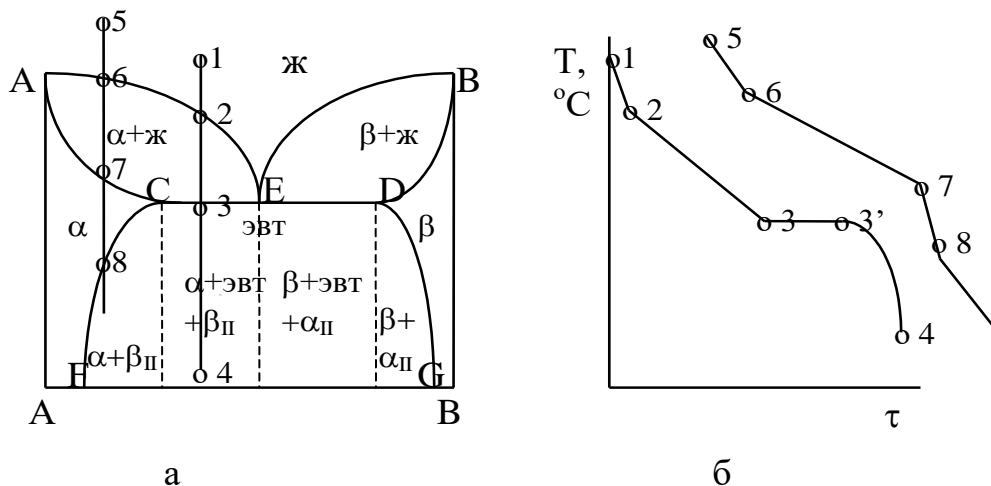


Рисунок 9 - Двухкомпонентная диаграмма равновесного состояния для сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (а), кривые охлаждения (б)

При охлаждении расплава от точки 5 до точки 6 остывает расплав. В точке 6 начинается, а в точке 7 заканчивается кристаллизация твердого раствора α . В системе при этом существуют две фазы – α и жидкость, $C = 1$. Задав температуру и проведя горизонтальную линию до пересечения с линиями AE и AC, узнаем химический состав расплава и твердого раствора α соответственно. От точки 7 до точки 8 остывает твердый раствор α , система однофазная, $C = 2$. В точке 8 достигается максимальная растворимость B в A и из α -твердого раствора вследствие уменьшения растворимости выделяются β_{II} кристаллы, система из однофазной переходит в двухфазную, на кривой охлаждения наблюдается перегиб. Так как точек с $C = 0$ для данного состава нет, то на кривой охлаждения нет горизонтальных участков.

1.4.4 Двухкомпонентная диаграмма равновесного состояния для сплавов с образованием устойчивого химического соединения

В этом случае компоненты A и B образуют устойчивое (распадающееся в процессе плавления) химическое соединение A_nB_m , например, Cu и Mg (рисунок 10).

AE_1BE_2C – линия ликвидус. DE_1F и GE_2H – линии солидус. Точка А – температура плавления компонента А, точка В – температура плавления химического соединения A_nB_m , точка С – температура плавления компонента В.

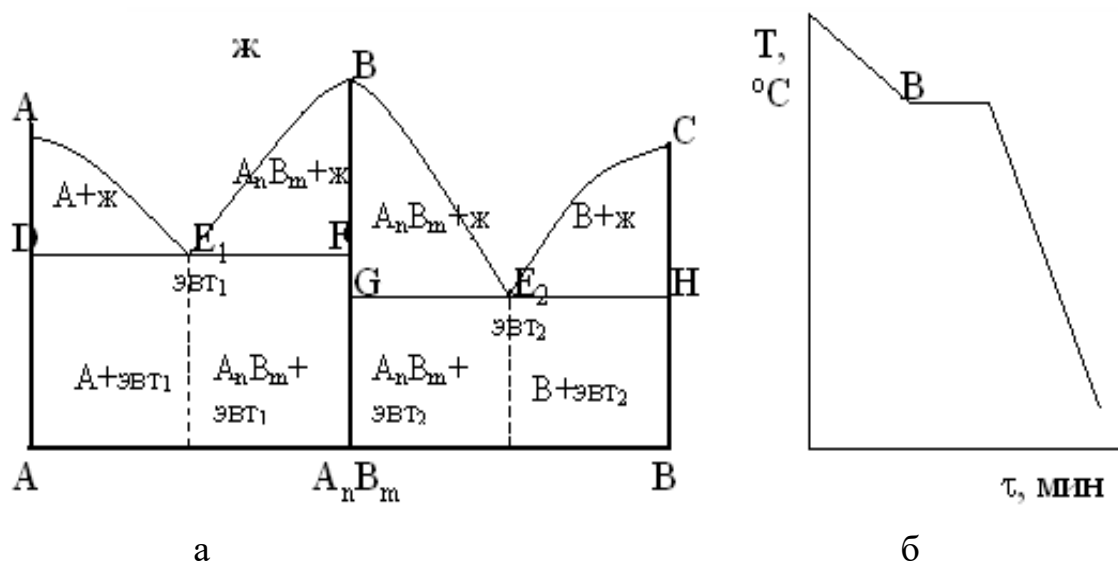


Рисунок 10 – Двухкомпонентная диаграмма равновесного состояния для сплавов с образованием устойчивого химического соединения (а), кривая охлаждения (б)

В области под линией DF существует механическая смесь кристаллов А и A_nB_m , а в области под линией GH существует механическая смесь кристаллов A_nB_m и В. Для обеих областей $C = 2 - 2 + 1 = 1$.

При охлаждении расплава состава A_nB_m в точке В начнет кристаллизоваться вещество A_nB_m . В этой точке $\Phi = 2$ (расплав и кристаллы A_nB_m), $K = 1$ (A_nB_m), $C = 0$ и на кривой охлаждения присутствует горизонтальный участок.

1.4.5 Зависимость между свойствами сплавов и диаграммами состояния (правило Курнакова)

Между типом диаграмм состояния и свойствами сплавов (твердостью, прочностью, электропроводностью и др.) существует определенная взаимосвязь, которую впервые установил Н.С. Курнаков (рисунок 11).

В тех областях, где нет взаимной растворимости компонентов и образуются их механическая смесь, зависимость свойства сплав от его состава имеет линейный характер (как среднее арифметическое).

В тех областях, где есть взаимная растворимость и образуются твердый раствор, наблюдается криволинейная зависимость свойств от состава.

Диаграмма с ограниченной растворимостью является комбинацией этих двух областей, а диаграмма с химическим соединением – комбинацией двух областей с отсутствием растворимости (с экстремальной зависимостью свойств от состава).

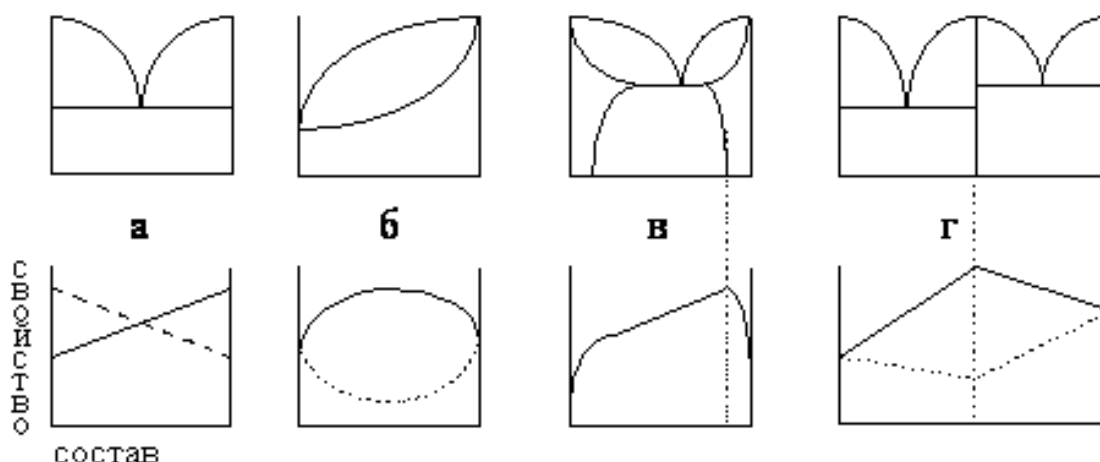


Рисунок 11 - Взаимосвязь диаграммы состояния сплава с изменением его свойств

1.5 Диаграмма равновесного состояния железо-углерод

Эта диаграмма дает представление о структуре медленноохлажденных железо-углеродистых сплавов и является теоретической основой термической обработки этих сплавов. Строится она (рисунок 11) до концентрации углерода 6,67%, соответствующей составу карбида железа (цементит Fe_3C), так как сплавы с более высоким содержанием углерода из-за хрупкости не применяются.

Компонентами являются железо и углерод. **Железо** – металл серебристо-белого цвета, $t_{\text{пл}}=1539^\circ\text{C}$. В твердом состоянии до 911°C находится в виде Fe_α (о.ц.к. решетка), а выше 911°C – в виде Fe_γ (г.ц.к.). С металлами образует твердые растворы замещения, а с неметаллами (C, N, H) – твердые растворы внедрения. **Углерод** – неметаллический элемент, существующий в двух основных полиморфных модификациях: графит и алмаз.

Фазами на диаграмме являются железо-углеродный расплав (**ж**), аустенит (**А**), феррит (**Ф**) и цементит (**Ц**). **Аустенит** – твердый раствор внедрения углерода в γ -железе (Fe_γ), пластичен, имеет высокую вязкость, а также низкую прочность и твердость. **Феррит** – твердый раствор внедрения углерода в α -железе (Fe_α), пластичен, имеет относительно низкую прочность и твердость. **Цементит** – карбид железа Fe_3C , обладает высокой твердостью и хрупкостью, $t_{\text{пл}} \sim 1600^\circ\text{C}$.

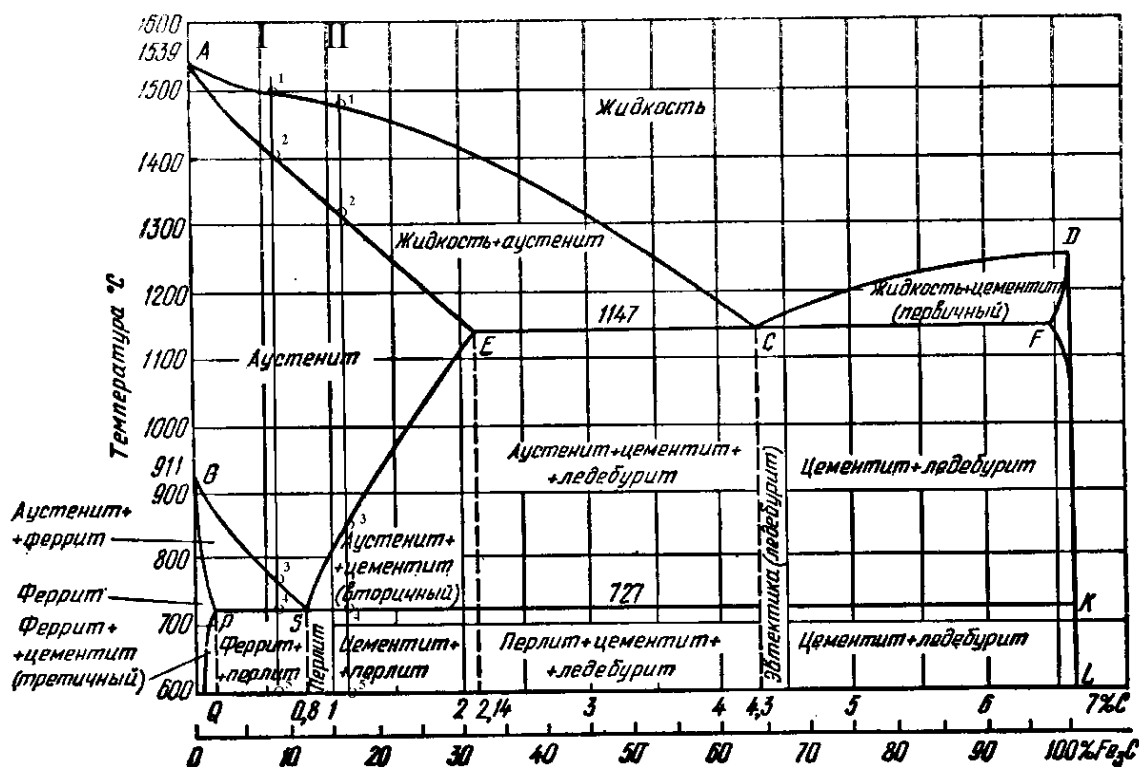


Рисунок 12 - Диаграмма равновесного состояния железо-углерод

1.5.1 Линии и точки на диаграмме Fe-C

ACD – линия ликвидус, AECF – линия солидус. Точка А – температура плавления чистого железа, точка D – температура плавления цементита. Точка С – точка эвтектики. Линия ECF – линия эвтектики. По линии AC из расплава начинает кристаллизоваться аустенит, а по линии CD – первичный цементит. AGSE – область аустенита. SEA определяет зависимость максимальной растворимости углерода в аустените от температуры, точка E определяет максимальную растворимость углерода в аустените (2,14% при 1147°C).

Точка G (911°C) – температура полиморфного превращения чистого железа. GS определяет температуру начала выделения феррита из аустенита, а SE – температуру начала выделения вторичного цементита из аустенита. Левее линии GPQ – область феррита. GPQ определяет зависимость растворимости углерода в феррите от температуры, точка P определяет максимальную растворимость углерода в феррите (0,02 % при 727°C). Точка S называется эвтектоидной точкой: в точке S аустенит (0,8% C) распадается на феррит с содержанием углерода 0,02% (точка P) и вторичный цементит с содержанием углерода 6,67% (точка K). Таким образом, в точке S выпадает твердый эвтектоид (по аналогии с эвтектикой) **перлит** – эвтектоидная мелкодисперсная

смесь феррита и цементита, содержащая 0,8% углерода. PSK называется линией перлитного превращения, на этой линии аустенит претерпевает эвтектоидное превращение в перлит. По мере охлаждения сплава ниже температуры 727°C растворимость углерода в феррите падает в соответствии с линией PQ и составляет при комнатной температуре 0,006% (точка Q). При этом из феррита выделяется третичный цементит.

В точке C из расплава одновременно выпадают кристаллы аустенита с содержанием углерода 2,14% (точка E) и кристаллы цементита с содержанием углерода 6,67% (точка F). Таким образом в точке C выпадает *ледебурит* – эвтектическая смесь аустенита и цементита, содержащая 4,3% углерода. По мере охлаждения сплава ниже температуры 1147°C растворимость углерода в аустените падает в соответствии с линией ES. При этом из аустенита выделяется вторичный цементит. При температуре ниже 727°C аустенит переходит в перлит, и ледебурит состоит из перлита и цементита.

Железоуглеродистые сплавы с содержанием углерода до 0,02% называются *техническим железом*. Железоуглеродистые сплавы с содержанием углерода от 0,02 до 2,14% называются *сталями*. Железоуглеродистые сплавы с содержанием углерода от 2,14 до 6,67% называются *чугунами*. Отсутствие в структуре сталей хрупкой эвтектики делает их ковкими и пластичными. Наличие в структуре чугунов легкоплавкой эвтектики (ледебурит) повышает их литейные свойства, но делает чугун хрупким.

Критические точки. Это точки на диаграмме состояния, соответствующие температурам, при которых в процессе нагревания или охлаждения происходят фазовые изменения в сплаве. Обозначаются критические точки буквой A с индексом. Буква с в индексе ставится при нагревании, а буква r – при охлаждении. A₁ – находится на линии PSK. A_{c1} при нагревании перлит превращается в аустенит, A_{r1} – при охлаждении аустенит распадается на феррит и цементит (превращается в перлит). A₂ – это линия MO, точка Кюри (769°C). A_{c2} – при нагревании сплав теряет магнитные свойства, A_{r2} – при охлаждении приобретает их. A₃ – находится на линии GOS. A_{c3} – при нагревании заканчивается растворение феррита в аустените, A_{r3} – при охлаждении из аустенита выделяются зерна феррита. A_m – лежит на линии SE. A_{cm} – при нагревании заканчивается растворение цементита в аустените, A_{rm} – при охлаждении из аустенита выделяется вторичный цементит.

1.5.2 Превращения в железоуглеродистых сплавах при медленном охлаждении

Рассмотрим превращения в доэвтектоидной стали с 0,6 % углерода (кривая I рисунок 12, рисунок 13). В точке 1 из расплава начинает кристаллизоваться аустенит, процесс заканчивается в точке 2. В интервале температур между т. 2 и 3 остывает аустенит с исходной концентрацией углерода 0,6%. В т.3 из аустенита начинает кри-

сталлизоваться феррит. По мере понижения температуры состав аустенита изменяется по линии GS, а феррита – по линии GP. В т.4 феррит содержит 0,02% углерода (т.Р), а аустенит, содержащий 0,8% углерода, распадается на перлит – смесь феррита (0,02 % С, т.Р) и вторичного цементита. При дальнейшем охлаждении растворимость углерода в феррите будет падать по линии PQ и из феррита выделится третичный цементит (рисунок 13).

Рассмотрим превращения в заэвтектоидной стали с 1,2 % углерода (кривая II, рисунок 12). До т.3 процесс аналогичен предыдущему. В т.3 из аустенита начинает кристаллизоваться вторичный цементит. По мере понижения температуры состав аустенита изменяется по линии ES. В т.4 имеем цементит и аустенит, содержащий 0,8 % углерода, распадающийся на перлит, как было рассмотрено ранее.

Рассмотрим превращения в эвтектическом чугуне, содержащем 4,3 % углерода. В точке С образуется эвтектика – ледебурит, состоящий из смеси кристаллов аустенита с 2,14 % углерода (т.Е) и первичного цементита (т.Ф). По мере охлаждения растворимость углерода в аустените уменьшается от 2,14 % (т. Е) до 0.8 % (т. S) и из аустенита выделяется вторичный цементит. В т. S аустенит превращается в перлит, и ледебурит будет состоять из перлита и цементита (рисунок 14).

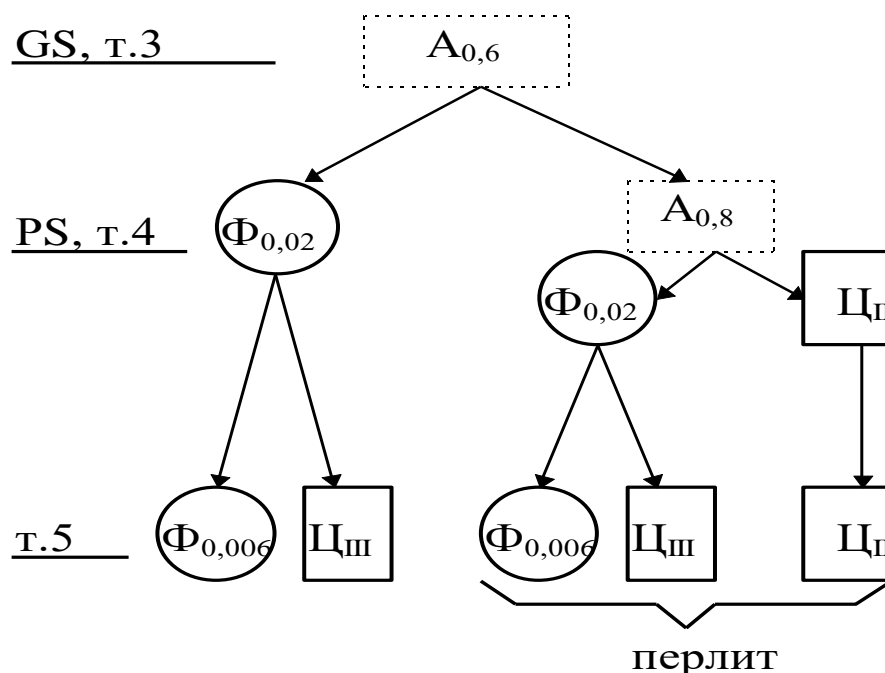


Рисунок 13 – Схема превращения в доэвтектоидной стали при медленном охлаждении

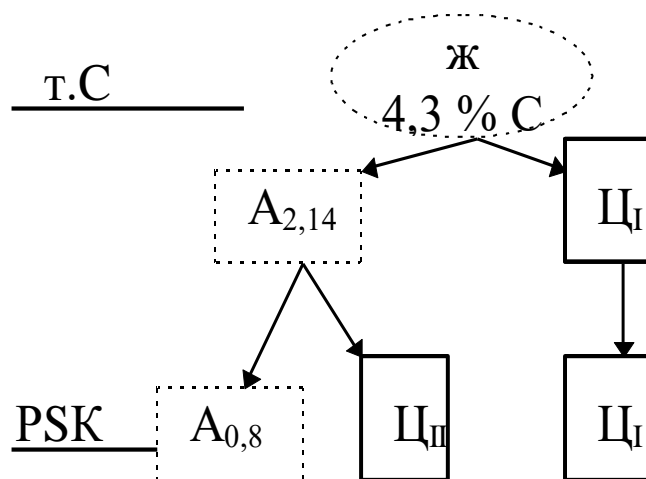


Рисунок 14 – Схема превращения в эвтектическом чугуне при медленном охлаждении

1.6 Виды термической обработки

Термическая обработка сплавов – это совокупность операций нагрева, выдержки при заданной температуре и охлаждения с определенной скоростью металлических сплавов, находящихся в твердом состоянии, с целью изменения их структуры и получения необходимых свойств (прочность, твердость и др.), а также снятия внутренних напряжений. Основные виды термической обработки – закалка, отпуск, отжиг, нормализация, старение. Теоретической основой термической обработки сталей является диаграмма состояния железо-углерод.

1.6.1 Закалка

Закалка заключается в нагреве стали до температуры на 30...50°C выше критических точек. Затем следует выдержка при этой температуре для прогрева изделия по всему сечению и быстрое охлаждение. Закалка возможна, если при изменении температуры в сплаве происходят фазовые изменения, и при понижении температуры происходит уменьшение растворимости одного компонента в другом. Целью закалки является получение пересыщенного твердого раствора. При этом сплав переходит в неравновесное состояние: при нагреве выше критических точек происходят фазовые превращения, а при быстром охлаждении обратные процессы не успевают произойти полностью. В частности, при охлаждении аустенита со скоростью выше некоторой критической получается пересыщенный твердый раствор углерода в α -железе – **мартенсит**, обладающий высокой твердостью, хрупкостью и низкой пластичностью. **Критической скоростью охлаждения** называют минимальную скорость охлажде-

ния, при которой избыточный углерод не успевает выделиться из аустенита, и аустенит превращается в мартенсит. Как правило, сталь подвергают закалке для повышения ее прочности и твердости.

В зависимости от температуры нагрева стали различают полную закалку и неполную. *Полная закалка* состоит в нагреве стали выше критической точки A_{c3} на 30...50°C, а *неполная* – выше критической точки A_{c1} на 30...50°C. Дозвтектоидные стали подвергают только полной закалке. Если дозвтектоидную сталь нагреть до температуры выше A_{c1} но ниже A_{c3} , то получится феррито-аустенитная смесь, которая после закалки даст феррито-мартенситную смесь, имеющую меньшую твердость чем мартенсит (т.к. феррит имеет низкую твердость). Заэвтектоидные стали подвергают неполной закалке, после которой получается мартенсито-цементитная смесь, имеющая высокую твердость (цементит имеет твердость даже выше, чем у мартенсита).

Охлаждающими средами при закалке могут быть воздух, вода, растворы солей или минеральное масло. После закалки сталь имеет высокую прочность, твердость, износостойкость, низкую пластичность и приобретает внутренние напряжения. Чтобы уменьшить хрупкость и внутренние напряжения, вызванные закалкой, и получить требуемые механические свойства, сталь после закалки всегда подвергают отпуску.

Закаливаемость – способность данной стали к повышению твердости в результате закалки. Она возрастает с увеличением содержания углерода и (в меньшей степени) легирующих элементов в стали.

Прокаливаемость – способность стали получать закаленный слой на ту или иную глубину. Прокаливаемость повышается при легировании стали марганцем, хромом, молибденом, бором; при увеличении размера зерна, а также при уменьшении критической скорости охлаждения. За глубину закаленного слоя условно принимают расстояние от поверхности до полумартенситной зоны (50 % мартенсита + 50% троостита), которую легко определить по микроструктуре и по твердости. Диаметр заготовки в центре которой образуется такая полумартенситная структура называется **критическим диаметром**.

1.6.2 Отпуск

Отпуск заключается в нагреве закаленной стали до температуры ниже критической точки A_{c1} , выдержке при этой температуре и охлаждении с заданной скоростью (отпуск цветных сплавов называют искусственным старением, см. далее). Чем выше температура отпуска, тем полнее снимаются внутренние напряжения, растет пластичность и сопротивление ударным воздействиям, но снижается прочность и твердость. Отпуск является окончательной операцией термообработки, а как самостоятельная не проводится.

Низкотемпературный отпуск проводят при нагреве до 120...250 °С. При этом мартенсит закалки обедняется избыточным углеродом и превращается в мартенсит отпуска, частично снимаются внутренние напряжения, повышается прочность стали, несколько снижается твердость. Применяют для изделий, которые должны отличаться высокой твердостью и износостойкостью – режущий инструмент, шарикоподшипники. **Среднетемпературный отпуск** проводят при нагреве до 250...450 °С. При этом мартенсит частично распадается на феррито-цементитную смесь, называемую троостит, сильно снижаются внутренние напряжения, повышается упругость стали. Применяют для пружинных и рессорных сталей. **Высокотемпературный отпуск** проводят при нагреве до 450...650 °С. При этом мартенсит полностью распадается на феррито-цементитную смесь – сорбит, практически полностью снимаются внутренние напряжения, понижается прочность и твердость, но возрастает пластичность и ударная вязкость. Применяют для придания изделиям ответственного назначения высокого сопротивления ударным воздействиям в сочетании с достаточной прочностью и пластичностью. Термическую обработку, состоящую из закалки и высокотемпературного отпуска, называют **улучшением**.

1.6.3 Отжиг

Отжиг заключается в нагреве сплава до определенной температуры, выдержке при этой температуре и медленном охлаждении (вместе с печью). Применяют для перевода сплава в устойчивое равновесное состояние, без внутренних напряжений. Отжиг, как правило, является подготовительной операцией термообработки. Применяется отжиг для следующих целей.

1) Для устранения химической неоднородности сплавов, например, крупных слитков легированной стали применяют **диффузионный** отжиг. Нагрев при этом должен быть высоким (1000 – 1100 °С) для более полного протекания процессов диффузии, выравнивающих химический состав сплава. Диффузионный отжиг приводит к крупнозернистости структуры стали.

2) Для получения более мелкозернистой структуры стали, что обеспечивает повышение ее прочности, применяют полный или неполный отжиг. **Полный отжиг** – нагрев на 30...50 °С выше точки A_{c3} , применяют для доэвтектоидных сталей; **неполный отжиг** – нагрев на 10...30 °С выше точки A_{c1} , применяют для заэвтектоидных сталей. Чем меньше размер зерна, тем больше его поверхность, которая задерживает движение дислокаций, затрудняет пластическую деформацию и поэтому способствует увеличению прочности.

3) Для устранения дефектов и внутренних напряжений, возникших в результате холодной пластической деформации сплава (например, наклёп при штамповке, волочении) применяется **рекристаллизационный** отжиг. Температура нагрева при этом

отжиге стали зависит от ее состава и находится в пределах 650-700 °С. Увеличение в стали содержания углерода и легирующих элементов повышают температуру рекристаллизации. При этом в процессе нагрева на месте деформированных зерен образуются и растут новые бездефектные (процесс рекристаллизации).

1.6.4 Нормализация

Нормализация заключается в нагреве стали до температуры на 50...60 °С выше критических точек $A_{с3}$ (для доэвтектоидной стали) или $A_{сm}$ (для заэвтектоидной стали), непродолжительной выдержке при этой температуре и охлаждении на воздухе. Нормализацией является только такая термообработка с охлаждением на спокойном воздухе, в результате которой аустенит распадается на феррито-цементитную смесь. Если в результате образуется мартенсит (самозакаливающиеся инструментальные стали), то это закалка, а не нормализация. Нормализация вызывает полную фазовую перекристаллизацию сплава, устраняет крупнозернистую структуру, полученную при литье или других термических обработках, снижает внутренние напряжения. Охлаждение при нормализации происходит быстрее, чем при отжиге. Нормализация экономичнее отжига. Применяют нормализацию как подготовительную операцию перед закалкой и отпуском; вместо отжига для низкоуглеродистых сталей; вместо закалки + отпуска для среднеуглеродистых сталей.

1.6.5 Старение или дисперсионное твердение

Под старением сплавов понимают процессы, происходящие в них «самопроизвольно», т.е. без воздействия внешних факторов, и проявляющиеся в изменении свойств материала с течением времени. Старение наблюдается после закалки сплавов с переменной растворимостью компонентов в твердом состоянии вследствие процессов, происходящих в неравновесных (неустойчивых) фазах. В результате старения повышается прочность и твердость сплавов, пластичность при этом падает. При старении избыточное количество растворенного компонента выделяется в виде второй фазы и сплав переходит в равновесное состояние. Образующиеся кристаллы второй фазы имеют меньший размер, чем в исходном сплаве, за счет чего и происходит упрочнение. Если процесс происходит при комнатной температуре, его называют **естественным старением**, а если при нагревании – **искусственным старением**. Данная термическая обработка наиболее часто применяется для алюминиевых сплавов.

1.6.6 Химико–термическая обработка (ХТО) стали

Химико–термическая обработка (ХТО, поверхностное легирование) – это обработка, заключающаяся в сочетании термического и химического воздействия на сплавы для изменения химического состава, структуры и свойств их поверхностных слоёв. ХТО основана на диффузионном насыщении поверхности материала неметаллами (углеродом, азотом, кремнием, бором и т.д.) или металлами (хромом, алюминием и т.д.) в процессе выдержки при определённой температуре в газовой или жидкой среде.

В результате ХТО на поверхности изделия образуется диффузионный слой, отличающийся от основного материала химическим составом, структурой и свойствами.

Цементация - процесс поверхностного насыщения стали углеродом. Основная цель цементации – повышение твёрдости и износостойкости поверхности, что объясняется повышением концентрации углерода в поверхностном слое до 0,8 – 1,0 %. Проводят цементацию при температурах выше точки A_3 (930 – 950°C). Затем применяют закалку и низкий отпуск, для повышения предела выносливости.

Цементации подвергают низкоуглеродистые стали с содержанием углерода 0,1 – 0,2 % С, а для крупногабаритных деталей – 0,2 – 0,3 % С. При этом твёрдая, износостойкая поверхность (после термообработки) сочетается с вязкой сердцевиной. Часто цементации подвергается только часть детали; тогда участки, не подлежащие упрочнению, защищаются слоем меди толщиной 0,02 – 0,04 мм, нанесённого электролизом, или специальными обмазками.

Цементация осуществляется за счет адсорбции на поверхности стали атомарного углерода, образующегося при диссоциации твердых или газообразных карбюризаторов с его последующей диффузией вглубь металла.

Механические свойства цементованного слоя значительно повышаются при использовании легированных сталей, если легирующие элементы способны к образованию высокотвердых карбидов.

Азотирование - процесс диффузионного насыщения поверхностного слоя стали азотом при высоких температурах, обеспечивающий повышение твёрдости, износостойкости, предела выносливости и коррозионной стойкости поверхности стальных изделий.

Обычно азотирование проводят в среде аммиака при температуре 500 – 600°C, в результате в поверхностном слое образуется сложная многофазная структура. Перед азотированием детали подвергают полной механической обработке, оставляя лишь небольшой припуск под шлифовку.

Твёрдость и износостойкость азотированного слоя значительно повышается у специально легированных сталей (нитролоев), содержащих нитридообразующие элементы – Cr, Mo, Al, V, Ti. Поэтому азотированию подвергаются среднеуглеродистые легированные стали.

Хотя азотированная поверхность сталей (особенно легированных) обладает более высокой твёрдостью и износостойкостью, чем цементованная, азотирование применяется реже из-за большей длительности процесса и меньшей толщины упрочнённого слоя.

Технология азотирования состоит из нескольких операций:

1. Предварительная термическая обработка – улучшение. При этом сердцевина детали приобретает высокую прочность и вязкость.
2. Механическая обработка – для получения окончательных размеров.
3. Защита участков, не подлежащих азотированию. Для этого наносят электролитические оловянные покрытия (10 – 15 мкм).
4. Азотирование.
5. Доводка изделия (шлифование).

Нитроцементация – это совместное диффузионное насыщение стали азотом и углеродом в смеси газообразных углеводородов с аммиаком (3 – 5 %) при температуре 850°C (2 – 10 ч). Толщина слоя образующихся карбонитридов составляет 0,25–1,0 мм.

Газовую нитроцементацию применяют для обработки изделий сложной формы, которые при высоких температурах могут подвергнуться короблению.

Цианирование – одновременное насыщение стали углеродом и азотом в расплавах солей при температуре 820 – 860 °С. Ванна для цианирования содержит NaCN, NaCl и Na₂CO₃. После цианирования проводят закалку из ванны и низкий отпуск. Стоит отметить, что цианированный слой по сравнению с цементованным обладает более высокой износостойкостью.

Диффузионная металлизация - поверхностное насыщение стали алюминием (алитирование), хромом (хромирование), кремнием (силицирование), бором (борирование), цинком (цинкование). После насыщения поверхность приобретает жаростойкость, коррозионную стойкость, повышенную износостойкость и твёрдость.

Процесс может осуществляться в жидкой среде (расплаве металла) или газовым методом с помощью летучих соединений. Диффузия протекает при температуре 900 – 1050 °С в течение 6 – 12 часов.

Газовый транспорт. Суть газотранспортных реакций заключается в том, что твёрдое (или жидкое) вещество взаимодействует с каким-либо газообразным веществом с образованием газообразного продукта, который, после переноса в другую

часть системы, при изменении условий равновесия разлагается с выделением исходного вещества. В качестве веществ, которые способны образовать летучие соединения и служить транспортными агентами, известны: кислород, водород и углеводороды, вода, CO_2 , CO , галогены, HCl и др.

Удобным и доступным агентом для газотранспорта является йод. Установлено, что методом йодного транспорта в рабочем диапазоне $500 \dots 1000^\circ\text{C}$ можно переносить такие химические элементы как: Al , Co , Cr , Cu , Fe , Mn , Ni , Ti , W , Zr . Метод позволяет получать покрытия как на порошках с размером частиц в диапазоне: $10^{-8} \dots 10^{-3}$ м, так и на стальных подложках. Толщина покрытий варьируется в диапазоне: $10^{-9} \dots 10^{-6}$ м.

1.7 Конструкционные стали

Классификация сталей. По химическому составу стали делят на углеродистые и легированные. Углеродистые конструкционные стали по качеству делятся на обыкновенного качества и качественные; по содержанию углерода – на низкоуглеродистые ($< 0,3\%$ C), среднеуглеродистые ($0,3 \dots 0,6\%$ C) и высокоуглеродистые ($> 0,6\%$ C); по назначению – на конструкционные, предназначенные для изготовления деталей и различных конструкций; инструментальные, предназначенные для изготовления измерительного и режущего инструмента; стали со специальными свойствами (коррозионностойкие, жаростойкие, жаропрочные и т.д.).

Влияние углерода и примесей на свойства сталей. После отжига структура стали представляет собой смесь феррита и цементита, в которой количество цементита увеличивается с увеличением содержания углерода. Феррит пластичный и малопрочный, а цементит твердый и хрупкий. Поэтому, с увеличением содержания **углерода** в стали прочность возрастает (до примерно $1,4\%$, т.к. затем сталь становится хрупкой), твердость возрастает, а пластичность и сопротивление ударным нагрузкам падают, снижается способность к деформации. Углерод изменяет и технологические свойства. С увеличением содержания углерода снижается способность деформироваться в горячем и особенно холодном состояниях, ухудшается свариваемость стали. Стали обладают низкими литейными свойствами.

Вредные примеси. *Сера* – находится в виде FeS и способствует хрупкому разрушению стали при горячей обработке, т.е. красноломкости. *Фосфор* – растворяясь в феррите, делает его хрупким и повышает температуру перехода стали в хрупкое состояние (порог хладноломкости). *Азот, водород и кислород* – снижают пластичность и увеличивают склонность стали к хрупкому разрушению.

Полезные примеси. *Марганец* – упрочняет сталь, устраняет вредную серу (образует MnS , всплывающий и удаляющийся вместе со шлаком) и раскисляет сталь (удаляет FeO по реакции $FeO + Mn \rightarrow MnO + Fe$). *Кремний* – раскисляет сталь (удаляет FeO по реакции $2FeO + Si \rightarrow SiO_2 + 2Fe$) и повышает ее упругость.

1.7.1 Углеродистые стали

По *структуре* делятся на доэвтектоидные ($< 0,8\% C$, состоят из феррита и перлита), эвтектоидные ($0,8\% C$, состоят из перлита) и заэвтектоидные ($>0,8\% C$, состоят из перлита и цементита).

Углеродистые стали обыкновенного качества. Эти стали являются наиболее дешевыми. В них допускается высокое содержание вредных примесей и неметаллических включений. Выпускают в виде проката – листов, балок и т.п. Маркируются буквами Ст и цифрами 0...6, обозначающими номер марки по ГОСТу: Ст0...Ст6. Чем выше цифра, тем больше в стали углерода. В зависимости от гарантируемых качеств делят на три группы: **стали группы А** поставляются с гарантированными механическими свойствами. **Стали группы Б** поставляются с гарантированным химическим составом, механические свойства не регламентируются (БСт1...БСт5). **Стали группы В** поставляются с гарантированными химическим составом и механическими свойствами (ВСт1...ВСт5).

По степени раскисления стали делятся на **кипящие** (раскисляется марганцем), в конце марки ставится «кп». **Полуспокойные** стали «пс» - раскисляются марганцем и алюминием, и **спокойные** «сп» - раскисляются марганцем, кремнием и алюминием.

Углеродистые качественные стали. Качественные углеродистые стали имеют пониженное содержание вредных примесей и неметаллических включений. Значительно меньше разброс по содержанию углерода. Поставляются с гарантированным химическим составом и механическими свойствами. Маркируются цифрами 08 ... 80, указывающими среднее содержание углерода в сотых долях процента (сталь 45 содержит $0,42...0,48\% C$). Стали 08...25 – **низкоуглеродистые**, имеют сравнительно низкую прочность, высокую пластичность, хорошую свариваемость и штампуемость. Применяются для изготовления малонагруженных деталей. Стали 30...60 – **среднеуглеродистые**, имеют повышенную прочность, невысокую пластичность. Применяются для изготовления деталей, несущих значительные нагрузки (шестерни, валы др.). Стали 65...85 – **высокоуглеродистые**, имеют более высокую прочность, износостойкость, упругость и невысокую пластичность. Применяются для изготовления пружин и рессор.

1.7.2 Легированные стали

Легированные стали – это стали, в которые специально вводятся химические (легирующие) элементы для создания той или иной структуры и придания им необходимых механических, антикоррозионных, электрических, магнитных и других свойств.

Необходимый комплекс свойств обычно обеспечивается не только легированием, но и термической обработкой, позволяющей получать наиболее оптимальную структуру сплава. Легированные стали дороже углеродистых, и поэтому применять их без термообработки нерационально.

Вводимые в сталь легирующие элементы могут растворяться в феррите, аустените и цементите или образовывать карбиды, а при высоком содержании легирующих элементов и интерметаллидные соединения с железом или между собой.

Легирование позволяет решить следующие задачи:

- механические свойства после термической обработки выше, чем у углеродистых сталей с тем же содержанием углерода;
- большинство легирующих элементов увеличивают область устойчивого аустенита. Поэтому **прокаливаемость** (способность стали приобретать закаленный слой на определенную глубину) легированных сталей выше (рисунок 1). При закалке можно применять «мягкие» охладители (масло, воздух), что в значительной степени снижает брак по закалочным трещинам и короблению;
- повышается запас ударной вязкости и сопротивления хладноломкости;
- увеличивается коррозионная стойкость, жаростойкость и жаропрочность сталей.

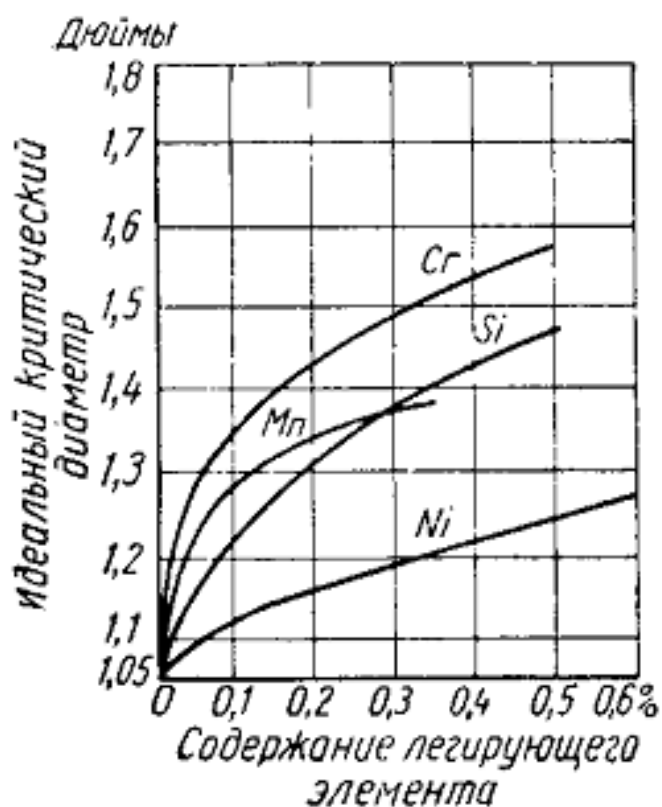


Рисунок 15 – Влияние легирующих элементов на прокаливаемость сталей

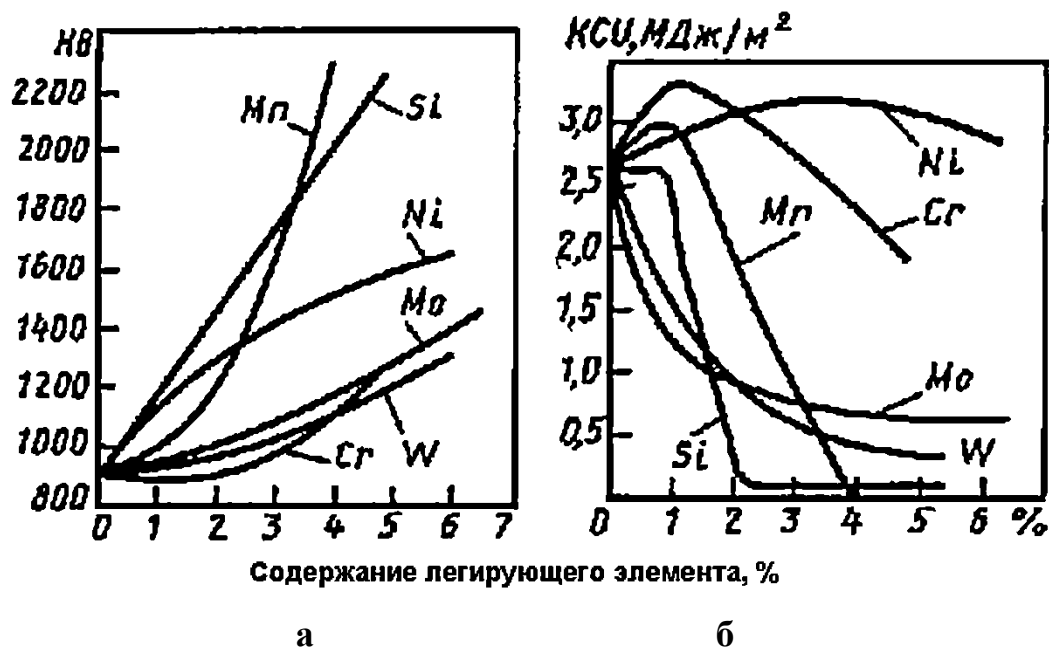


Рисунок 16 - Влияние легирующих элементов на твёрдость (а) и ударную вязкость (б) феррита

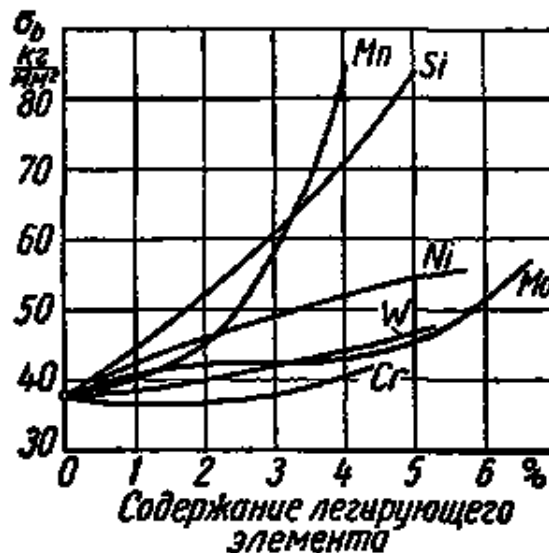


Рисунок 17 – Влияние легирующих элементов на предел прочности при растяжении феррита ($1 \text{ кг/мм}^2 = 9,8 \text{ МПа}$)

В первую очередь механические свойства сталей определяются свойствами феррита (особенно для конструкционных сталей), поэтому наибольшее влияние оказывают те элементы, кристаллическая решётка которых отличается от решётки α -железа. Следовательно, наиболее сильно повышают твёрдость феррита кремний, марганец, никель. Меньшее влияние на твёрдость оказывают молибден, вольфрам и хром — изоморфные α -железу (рисунок 15, 16).

Наиболее ценным элементом, упрочняющим феррит является **никель**, так как имеет при близких атомных размерах другую кристаллическую решётку, чем α -железо. Он повышает прочность феррита без снижения вязкости и пластичности. Аналогично влияет **марганец** при содержании 1...1,5%. Более высокое содержание марганца резко повышает прочность, но снижает вязкость и пластичность феррита.

Большинство легирующих элементов мало влияют на пластичность феррита, но значительно снижают его ударную вязкость, особенно при концентрации выше 1%. Наиболее благоприятно влияние на сопротивление к хрупкому разрушению оказывают никель, медь и кремний. Действие хрома, вольфрама и молибдена весьма слабое, а марганца в большом количестве отрицательное.

1.7.3 Конструкционные легированные стали

Конструкционными называют стали, применяемые для изготовления деталей машин, конструкций и сооружений. Конструкционными сталями могут быть углеродистые и легированные стали. Содержание углерода в этой группе сталей чаще не превышает 0,5...0,6 %.

Детали современных машин и конструкций работают в условиях высоких динамических нагрузок, концентраций напряжений и высоких (низких) температур. Все это может привести к хрупкому разрушению и снизить надежность работы механизмов. Поэтому конструкционные стали помимо высоких механических свойств, определяемых при стандартных испытаниях ($\sigma_{в}$, $\sigma_{0,2}$, a_n , δ , $НВ$), характеризующих механические свойства, должны обладать высокой конструктивной прочностью, т.е. прочностью, которая проявляется в условиях реального применения стали. Конструкционная сталь должна обладать и хорошими технологическими свойствами: обрабатываемостью давлением (прокатка, ковка, штамповка и т.д.) и резанием, хорошей свариваемостью, высокой прокаливаемостью и малой склонностью к деформации и трещинообразованию при проведении термической обработки.

1.7.4 Классификация конструкционных легированных сталей

По содержанию углерода конструкционные легированные стали классифицируются также как и углеродистые качественные стали: стали 08...25 – низкоуглеродистые, 30...60 – среднеуглеродистые, стали 65...85 – высокоуглеродистые.

По качеству (содержанию вредных примесей):

- качественные содержат: сера до 0,04%, фосфор до 0,35%;
- высококачественные: сера до 0,025%, фосфор – до 0,025% (А).
- особовысококачественные: сера до 0,015%, фосфор до 0,025% (Ш).

По степени раскисления все конструкционные легированные стали являются спокойными.

Основными легирующими элементами конструкционных сталей являются хром, никель, кремний и марганец. Вольфрам, молибден, ванадий, титан, бор и другие элементы не применяют в качестве самостоятельных присадок, а вводят в сталь в сочетании с хромом, никелем и марганцем для улучшения свойств. В зависимости от процентного содержания легирующих элементов стали, подразделяются:

1. низколегированные – до 2,5% легирующих элементов;
2. среднелегированные – от 2,5% до 10% легирующих элементов;
3. высоколегированные – свыше 10% легирующих элементов.

По структуре стали классифицируют в *отожженном* и *нормализованном* состояниях.

В зависимости от структуры в отожженном (равновесном) состоянии стали разделяют на шесть классов:

- 1) доэвтектоидные, имеющие в структуре избыточный феррит;
- 2) эвтектоидные, структура которых состоит из перлита;
- 3) заэвтектоидные, имеющие в структуре вторичные, выделяющиеся из аустенита, карбиды;

- 4) ледебуритные, содержащие в структуре первичные (эвтектические) карбиды, выделившиеся из жидкой стали. Последнее обстоятельство объясняется тем, что ЛЭ сдвигают влево точки S , E диаграммы железо-углерод. Поэтому граница между перечисленными сталями проходит при меньшем содержании углерода по сравнению со значениями, указанными на диаграмме.
- 5) аустенитные;
- 6) ферритные.

По структуре после нормализации стали подразделяют на следующие основные классы: перлитный, мартенситный, аустенитный, ферритный.

Стали **перлитного класса** имеют невысокую устойчивость переохлажденного аустенита. При охлаждении на воздухе они приобретают структуру перлита, сорбита или троостита, в которой могут присутствовать также избыточные феррит или карбиды. К ним относятся *углеродистые и низколегированные* стали. Это большая группа дешевых, широко применяемых сталей (рисунок 18а).

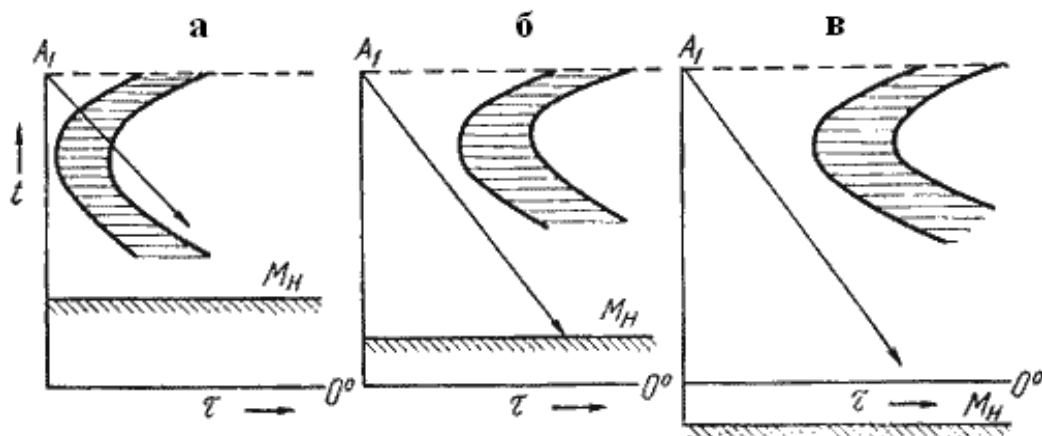
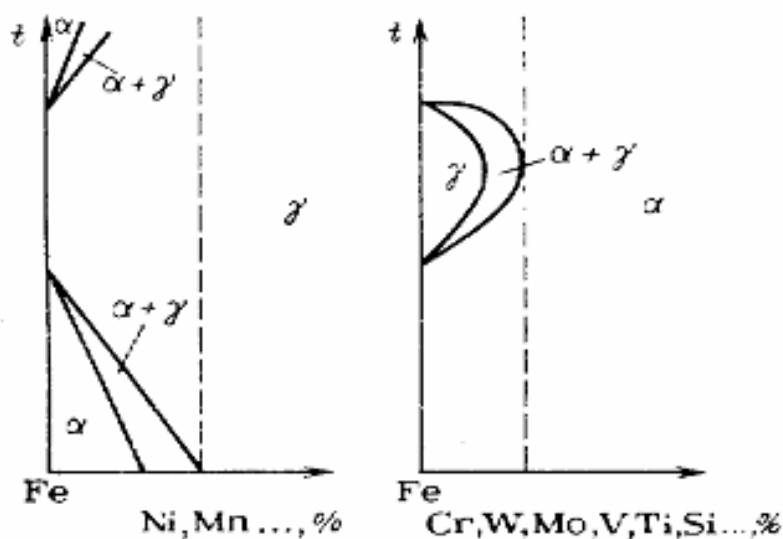


Рисунок 18 – Диаграмма изотермического распада аустенита для сталей перлитного (а), мартенситного (б) и аустенитного (в) классов

Стали **мартенситного** класса отличаются высокой устойчивостью переохлажденного аустенита. Для таких сталей скорость охлаждения на воздухе оказывается больше критической скорости заковки; при охлаждении на воздухе они закаливаются на мартенсит («самозакаливающиеся стали»). К этому классу относят *средне- и высоколегированные* стали (рисунок 18б).



а – аустенитные стали

б – ферритные стали

Рисунок 19 – Влияние легирующих элементов на структуру сталей

Стали **аустенитного** класса. Такие элементы как никель, марганец (группа никеля) повышают положение критической точки A_4 и понижают положение критической точки A_3 , расширяя область существования γ -фазы (рисунок 19а). Их повышенное содержание смещает начало мартенситного превращения ниже 0°C и сохраняют аустенит при комнатной температуре. Распад аустенита в перлитной и промежуточной области отсутствует. При этом образуются **аустенитные** стали (рисунок 18в).

Такие элементы как хром, вольфрам, молибден, ванадий и т.д. (группа хрома) – повышают положение точки A_3 и понижают положение точки A_4 , что приводит к расширению области существования α -фазы и образования **ферритной** структуры в сталях. А в сталях с их высоким содержанием, вообще исчезает γ -превращение. Подобные стали относят к ферритному классу (рисунок 19б).

Это все относится только к нормализованным сталям. Если условия охлаждения изменить, то структура стали может измениться. Если сталь перлитного класса охладить с большой скоростью, то можно получить мартенсит; при охлаждении стали мартенситного класса с меньшей скоростью – перлит, после обработки стали аустенитного класса **холодом** – мартенсит.

Легированные стали перлитного класса наиболее широко применяют для изготовления деталей конструкций и инструмента. Стали мартенситного класса применяют ограниченно. Стали аустенитного и ферритного классов имеют особые физические и химические свойства (коррозионностойкие, жаропрочные и др.). Стали ледобуритного класса применяют как инструментальные. Наиболее типичной сталью данного класса является быстрорежущая сталь.

1.7.5 Маркировка конструкционных легированных сталей

В нашей стране в соответствии с ГОСТ Р 70817-2023 принята буквенно-цифровая система, по которой содержащиеся в стали легирующие элементы обозначаются заглавными буквами русского алфавита: Х – Cr; Н – Ni; М – Mo; Т – Ti; К – Co; В – W; Г – Mn; С – Si; Ф – V; Ю – Al; Д – Cu; Р – B; А – N; количественное содержание их и углерода обозначается цифрами.

Первые две цифры в маркировке легированной стали соответствуют среднему содержанию углерода в сотых долях процента. Содержание легирующих элементов, если оно превышает 1,5 %, отмечается следущей за буквой элемента цифрой, величина которой указывает содержание элемента в стали в целых числах. Если же содержание элемента менее 1,5 %, то цифра не ставится. Буква А в конце маркировки означает, что сталь высококачественная, буква Ш - особовысококачественная.

Например, 08Х18Н10Т – сталь низкоуглеродистая, высоколегированная, качественная, спокойная, аустенитная, конструкционная, со специальными свойствами (коррозионностойкая, жаропрочная), содержит ~0,08 % углерода, около 18 % хрома, 10 % никеля, до 0,7% титана.

1.7.6 Стали с особыми свойствами

Коррозионно-стойкие (нержавеющие) – это стали стойкие против электрохимической коррозии, т.е. разрушения под действием жидкостей-электролитов. В этих сталях уменьшают содержание С и легируют их Cr. Для защиты от электрохимической коррозии Cr в стали должно быть более 12,5 %, тогда на ее поверхности образуется защитная пленка Cr₂O₃ и скорость коррозии уменьшается. Это происходит, если весь Cr находится в твердом растворе. Если же в результате, например, нагрева часть Cr связывается в карбид (Cr₂₃C₆), то количество Cr в твердом растворе уменьшается и коррозионная стойкость падает. Для предотвращения этого в сталях уменьшают содержание С и вводят карбидообразующие элементы, например Ti, связывающие С. Коррозионно-стойкие стали делятся на **хромистые** 12Х13, 12Х17, и **хромоникелевые** 04Х18Н10, 12Х18Н9Т (Ni вводится для повышения прочности).

Жаростойкие – это стали стойкие против химической коррозии в газовых средах при температуре выше 550°С (стойкие к образованию окалины). В большинстве случаев газовая коррозия происходит в результате взаимодействия сплава с кислородом воздуха в отсутствие влаги. Сплавы на основе железа выше 550°С интенсивно окисляются, т.к. образующийся FeO не обладает защитным действием. Для обеспечения жаростойкости стали легируют Cr, Al, Si, образующими защитные пленки Cr₂O₃, Al₂O₃, SiO₂: 12Х17, 36Х18Н25С2.

Жаропрочные – стали стойкие против ползучести и разрушения в области высоких температур при длительном действии нагрузки. Если при высокой температуре подвергнуть сталь длительному действию нагрузки, она будет постепенно деформироваться. Это явление называется *ползучесть* и приводит к разрушению сплава. Жаропрочность сталей увеличивают легированием тугоплавкими металлами – Cr, Mo, W: 12МХ, 09Х14Н16Б. Понижают жаропрочность примеси Sn, Pb, Sb, S, образующие легкоплавкие эвтектики.

Аустенитные и жаропрочные стали могут быть дороже, но их особенности и механизмы разупрочнения могут быть использованы при разработке новых низколегированных строительных сталей.

Огнестойкие (пожаростойкие). Для достижения требуемого сочетания высокого сопротивления деформации и пластичности в огнестойкой стали необходимо создавать определенные структурные состояния:

1. **Несовершенства структуры:** введение легирующих элементов может привести к образованию твердых растворов или выделению фаз, которые способны ограничивать движение дислокаций (способствует повышению механических свойств стали);

2. **Измельчение зерна:** обработка стали с использованием термических или механических методов (обеспечение высокого уровня пластичности и прочности материалов);

3. **Развитая субструктура:** деформация и обработка стали способствуют формированию разветвленной сети дислокаций или других структурных особенностей (повышение прочностных характеристик);

4. **Выделения фаз:** некоторые легирующие элементы могут способствовать образованию выделений избыточных фаз, которые препятствуют движению дислокаций.

Химический состав огнестойких сталей, как правило, характеризуется микролегированием группой сильных карбонитридообразующих элементов, в первую очередь, Nb, V, Mo. При этом ферритная матрица должна быть определенным образом фрагментирована для обеспечения интенсивного выделения дисперсной карбонитридной фазы в интервале температур 550...650°С.

1.8 Инструментальные стали

К инструментальным материалам относятся материалы, применяемые для изготовления измерительных, режущих инструментов и штампов для холодной и горячей штамповки.

В процессе резания металлов режущая кромка испытывает громадные давления, в 200...300 раз превышающие удельные давления в деталях машин. Работа, затраченная на снятие стружки, превращается в тепло, что приводит к нагреву режущей кромки до 500...1000°C. Режущий инструмент испытывает вибрации, удары и трение об обрабатываемую деталь и сходящую стружку. Эти условия работы определяют специфические требования к инструментальным материалам:

1. Высокая твёрдость и износостойкость – для режущего и измерительного инструмента.

2. Сохранение твёрдости при длительном нагреве (до красного каления) – красностойкость (теплостойкость) – для режущего инструмента.

3. Высокая вязкость при повышенных температурах – для штампового инструмента.

Углеродистые инструментальные стали подразделяются на качественные (У7, У8, У9...У13) и высококачественные (У7А, У8А, У9А...У13А). В маркировке буква У обозначает, что сталь углеродистая, а цифра – среднее содержание углерода в десятых долях процента. Например, У8А – сталь высокоуглеродистая, высококачественная, содержит 0,8 % углерода.

Характерные особенности:

- неглубокая прокаливаемость, что ограничивает применение для изготовления инструментов больших сечений,

- пониженная устойчивость переохлажденного аустенита, что вызывает необходимость охлаждать инструмент при закалке в воде, что нередко приводит к трещинам и короблению.

После закалки и низкого отпуска твердость составляет НВ 6000...6800 МПа. Эта твердость сохраняется только при нагреве в процессе работы до 200...250°C, теплостойкость невысокая. Поэтому скорость резания при обработке металлов не превышает 10...15 м/мин.

Углеродистые инструментальные стали поставляются в прокате – круглого, квадратного, шестигранного профиля и в виде полосы. Используются эти стали для изготовления напильников, метчиков, сверл и др. инструментов небольшого диаметра, работающих при невысоких нагрузках.

Инструментальные легированные стали повышенной прокаливаемости содержат сравнительно небольшое количество легирующих элементов (1–3%). Хром, кремний, марганец – для повышения закаливаемости и прокаливаемости; ванадий, вольфрам, молибден – для обеспечения высоких механических свойств. Содержание углерода указывается в десятых долях процента (например, марка 9ХС содержит 0,9 %С, 1 %Сr, 1,4 % Si). Если стали содержат около 1 % углерода, он в маркировке не указывается – ХСВФ, ХГ, ХВГ, В1, ХВ5, Х.

Твердость после закалки (в масле) и низкого отпуска составляет HB 6500...7000 МПа, теплостойкость невысокая – 200...250°C. Свойства этих сталей позволяют изготавливать инструменты больших размеров, чем из углеродистых сталей.

Быстрорежущие стали – это инструментальные стали, которые в отличие от других обладают высокой теплостойкостью, т.е. способностью сохранять мартенситную структуру и соответственно высокую твердость, прочность и износостойкость при повышении температуры, которая наблюдается при резании с большой скоростью в режущей кромке. Содержание углерода составляет около 1 %. Основными легирующими элементами этих сталей являются – W, Mo, V, Cr, Co. Быстрорежущая сталь сохраняет высокие механические свойства при температуре 500...600 °C благодаря чему становится возможной скорость резания 25...30 м/мин. Высокие режущие свойства эта сталь приобретает после проведения закалки и трехкратного отпуска с температурой 600°C. Маркируется сталь следующим образом: содержание углерода и хрома в марке не указывается, содержание V указывается цифрой если его более 2%, а содержание Mo – если выше 3 %. Первая буква в маркировке – P (рапид, т.е. быстрота), цифра после буквы показывает содержание W в целых процентах. Например: сталь P6M5 содержит 0,9 % C; 3,8-4,4 % Cr; 5,5-6,5 % W; 1,7-2,1 % V; 5,0-5,5 % Mo.

Штампы для холодной и горячей штамповки бывают больших размеров – 500x500x500мм и более. Поэтому стали для их изготовления должны обладать не только глубокой прокаливаемостью, но и высокой износостойкостью (для холодной штамповки) и разгаростойкостью (для горячей штамповки). Под разгаростойкостью понимается способность металла выдерживать многократные нагревы и охлаждения без образования сетки трещин на поверхности, за счет более высокой прочности.

Выпускаются стали для холодной штамповки с содержанием хрома 6-12% (X12, X12BM, X6BF, 6X6B3MFC и др.), для горячей штамповки применяют легированные стали с содержанием углерода 0,3 - 0,6 %, которые после закалки подвергают отпуску при 550...680°C на троостит или троостосорбит (5XHM, 5XGM, 5XHT, 3X2B8, 4X5B2FC и др.).

Для изготовления ударных инструментов необходима сталь с повышенной вязкостью и износостойкостью (4XC, 6XBG и др.).

Среди конструкционных углеродистых сталей есть так называемые **автоматные** стали. Это стали, которые за счет повышенного содержания серы (<0,3%) и фосфора (<0,15%) имеют высокую обрабатываемость резанием. Маркируются автоматные стали буквой «А» и двумя цифрами, показывающими процентное содержание углерода в сотых долях: А12, А20, А30. При добавлении свинца в количестве 0,15-0,3% их маркируют «АС»: АС1, ... , АС14 [5, 6, 7].

1.9 Чугуны

Чугуны – железоуглеродистые сплавы с содержанием углерода 2,14 – 6,67 %. В отличие от сталей в чугунах присутствует легкоплавкая и хрупкая эвтектика ледебурит, что обуславливает пониженную температуру плавления и пластичность, а также преимущественное использование литья для переработки в изделия. Обычно содержание углерода в чугуне не превышает 3,8 %. В зависимости от содержания углерода в чугуне различают:

Белый чугун, в котором весь углерод находится в связанном состоянии в виде карбида железа (цементита Fe_3C), в изломе этот чугун светлого цвета. Обладает очень высокой твердостью, хрупкостью и не поддается обработке резанием, поэтому его применяют для деталей простой конфигурации, работающих в условиях повышенного абразивного износа (лемеха плугов, шары мельниц), и последующей переработки в ковкий чугун. По структуре в зависимости от концентрации углерода различают доэвтектические (2,14-4,3% С), эвтектические (4,3% С) и заэвтектические (4,3-6,67% С) белые чугуны.

Серый литейный чугун, в котором углерод в значительной степени находится в свободном состоянии в форме *пластинчатого графита* (рисунок 20), из-за наличия которого излом такого чугуна имеет серый цвет. Получают медленным охлаждением железоуглеродистого сплава с добавкой кремния (1,2-3,5 %). Серый чугун дешев, хорошо обрабатывается, обладает высокими литейными и механическими свойствами, из него изготавливают станины станков, из ферритно-перлитных чугунов делают картеры, крышки, тормозные барабаны, из перлитных – блоки цилиндров, маховики; в строительстве – колонны, отопительные радиаторы.

Серый литейный чугун маркируют буквами СЧ и числом, характеризующим значение предела прочности чугуна данной марки при растяжении, умноженное на 10^{-1} . Например, маркировка СЧ-12 означает серый чугун с пределом прочности при растяжении 120 МПа.

Металлическая основа	Форма графитных включений		
	Пластинчатая	Хлопьевидная	Шаровидная
Феррит			
Феррит+перлит			
Перлит			

Рисунок 20 – Классификация чугунов по структуре

Ковкий чугун, в котором значительная часть углерода находится в форме **хлопьевидного графита**. Ковкий чугун получают длительным **графитизирующим отжигом** отливок из белого чугуна при температуре 950...1050°C в течение 15...25 ч.

Ковкие чугуны с перлитной металлической основой обладают высокими твердостью (2350...3050 МПа) и прочностью (650...800 МПа) в сочетании с небольшой пластичностью ($\delta = 1,5 - 3,0 \%$). Ковкий ферритный чугун характеризуется высокой пластичностью ($\delta = 10 - 12 \%$) и относительно низкой прочностью (300-370 МПа). По механическим и технологическим свойствам ковкий чугун занимает промежуточное положение между серым чугуном и сталью. Применяют для деталей, работающих при ударных и вибрационных нагрузках. Из ферритных чугунов изготавливают картеры редукторов, ступицы. Из перлитных чугунов – вилки карданных валов, тормозные колодки.

Ковкие чугуны маркируют индексом КЧ и двумя числами, первое из которых показывает значение предела прочности при растяжении (в МПа), умноженное на 10^{-1} , а второе – относительное удлинение при растяжении (в процентах), например, КЧ35-10.

Высокопрочный чугун, в котором углерод находится в свободном состоянии в форме **шаровидного графита**, что обеспечивает наибольшую прочность. Для этого в железоуглеродный расплав перед разливкой вводят 3...7 % магния. Высокопрочный чугун применяют для изготовления изделий ответственного назначения в машино-

строении (коленчатых валов), производства высокопрочных труб. Маркируют буквами ВЧ и числом, характеризующим значение предела прочности при растяжении (в МПа), умноженное на 10^{-1} , например, ВЧ 60.

В целом все виды чугуна, за исключением белого, можно рассматривать как сталь с пустотами, заполненными графитом. Соответственно, чем больше включений графита и чем менее правильной является их форма, тем ниже прочность чугуна.

Чугун является промежуточным продуктом при производстве стали из железной руды. Чугун, используемый для данного назначения, называют **передельным** [8, 9].

1.10 Алюминий и сплавы на его основе

Алюминий – металл серебристо-белого цвета, не имеющий полиморфных превращений. Имеет низкую плотность $2,7 \text{ г/см}^3$, низкую $t_{\text{пл}} = 660^\circ\text{C}$, высокие тепло- и электропроводность. Прочность у Al низкая ($\sigma_{\text{в}} = 60 \text{ МПа}$), а пластичность высокая ($\delta = 40 \%$). Алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью в нейтральных и кислых средах за счет образования защитной пленки Al_2O_3 . Как конструкционный материал широко не применяется из-за низкой прочности. Применяется для изготовления электропроводников, посуды, фольги.

Сплавы на основе Al. Алюминий легируют Cu, Mn, Mg, Si, Zn и др. Большинство ЛЭ образуют с алюминием твердые растворы ограниченной растворимости. Классифицируют алюминиевые сплавы в соответствии с диаграммой Al - ЛЭ. Сплавы делятся на **деформируемые**, не содержащие в своей структуре эвтектику и предназначенные для обработки деформацией – прокатки,ковки,штамповки (область А на рисунке 21); **литейные**, содержащие в своей структуре легкоплавкую эвтектику и предназначенные для изготовления изделий литьем (обл. Б). Алюминиевые сплавы также делятся на упрочняемые термообработкой (обл. Г) и неупрочняемые термообработкой (обл. В).

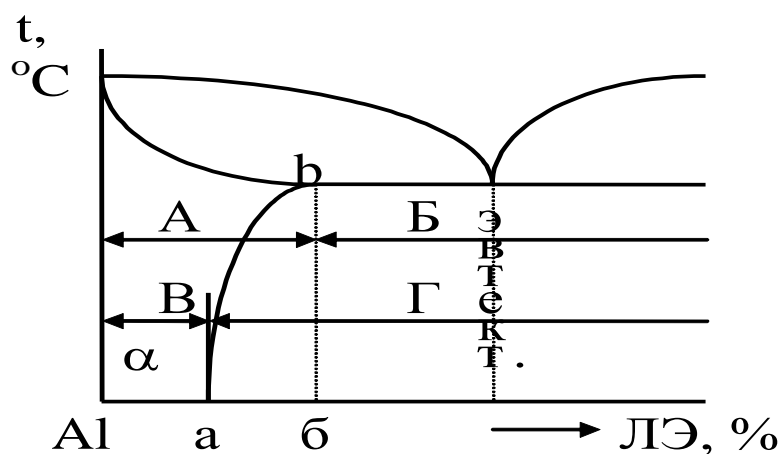


Рисунок 21 – Диаграмма состояния Al – ЛЭ

Деформируемые алюминиевые сплавы, неупрочняемые термообработкой.

Это сплавы Al с содержанием Mn или Mg менее точки “а” на рисунке 20. Эти сплавы однофазные в твердом состоянии при всех температурах (α -твердый раствор), поэтому пересыщенный твердый раствор не может образоваться, а упрочнения термообработкой не происходит. Сплавы с Mg маркируются АМг и цифрой (АМг1, ...), а с Mn – АМц и цифрой (АМц1, ...). Цифра примерно соответствует содержанию ЛЭ в %. Чем больше в сплаве ЛЭ, тем выше его прочность и твердость, а пластичность ниже. Эти сплавы имеют невысокую прочность и твердость, хорошую пластичность, высокую коррозионную стойкость. Применяются, когда не требуется высокая прочность, но необходима коррозионная стойкость: емкости, оконные рамы.

Деформируемые алюминиевые сплавы, упрочняемые термообработкой.

Это сплавы из области между точками “а” и ”б” на рисунке 20. К их числу относятся сплавы Al с Cu и Mg – **дюралю**. Растворимость Cu в Al изменяется от 0,3% при комнатной температуре до 5,7% при эвтектической температуре 548°C, поэтому эти сплавы можно упрочнять закалкой и естественным старением. Сначала сплав нагревают на 10...20°C выше линии предельной растворимости Cu в Al (ab), при этом структура сплава переходит из двухфазной в однофазную. Выдержав сплав при этой температуре, его быстро охлаждают в воде (**закалка**). В результате образуется пересыщенный твердый раствор Cu в Al, обладающий высокой пластичностью и мягкостью. Это используется для механической обработки давлением изделий из дюралю. Пересыщенный твердый раствор неустойчив и из него самопроизвольно выделяется избыток Cu в виде интерметаллида $CuAl_2$, повышающий прочность и твердость сплава, а соответственно, понижающий его пластичность (процесс старения). **Старение** – изменение структуры и свойств сплавов в результате распада пересыщенного твердого раствора, полученного при закалке. Таким образом, старение может быть проведено только после закалки. При старении избыточное количество растворенного компонента выделяется в виде второй фазы и сплав переходит в более равновесное состояние. Образующиеся кристаллы второй фазы имеют меньший размер, чем в исходном сплаве, за счет чего и происходит упрочнение.

Марки дюралю: Д1, Д16, Д18, где цифра – порядковый номер по ГОСТ. Дюралю обладают повышенной прочностью и твердостью, а также пониженной пластичностью и коррозионной стойкостью. Для защиты от коррозии их покрывают алюминием (плакирование) или краской. Применяют в авиации и машиностроении.

Литейные алюминиевые сплавы. Сплавы для изготовления изделий методом литья должны обладать низкой температурой плавления, высокой жидкотекучестью

(текучестью в виде расплава) и низкой усадкой при затвердевании. Такими свойствами обладают сплавы, содержащие в своем составе эвтектику (область правее точки 5,7 % на рисунке 20). Это сплавы Al и Si (**силумины**) АЛ2...АЛ6; Al и Cu АЛ7, АЛ19; Al и Mg АЛ8, АЛ27. Цифра обозначает порядковый номер по ГОСТ. Литейные сплавы упрочняют закалкой и искусственным старением; данные сплавы обладают пониженной пластичностью.

Жаропрочные алюминиевые сплавы. Эти сплавы используются для изготовления деталей, работающих при температурах до 300°C (детали турбореактивных двигателей и двигателей внутреннего сгорания). Для повышения жаропрочности алюминиевые сплавы дополнительно к основным ЛЭ легируют Ni, Ti, Fe, образующими упрочняющие интерметаллидные фазы Al_9FeNi , Al_6Cu_3Ni и др. Жаропрочными являются в частности литейные сплавы АЛ1, АЛ2. Термообработка этих сплавов заключается в закалке и искусственном старении.

1.11 Медь и сплавы на ее основе

Медь – металл красного цвета, не имеющий полиморфных превращений, $\rho=8,9 \text{ г/см}^3$, $t_{пл}=1083^\circ\text{C}$. Имеет высокую пластичность, наивысшую после серебра при стандартных условиях тепло- и электропроводность, а также низкую прочность. Медь обладает хорошей коррозионной стойкостью в атмосфере, пресной и морской воде. Применяется для изготовления электропроводников и различных теплообменников – нагревателей, холодильников, радиаторов автомобилей. Из-за низкой прочности как конструкционный материал применяется не чистая медь, а ее сплавы – латуни и бронзы.

Латуни – это двойные или многокомпонентные медные сплавы, в которых основным легирующим элементом (ЛЭ) является Zn. **Маркировка:** буква Л, после которой идут буквы, обозначающие легирующие элементы, входящие в состав латуни: О – олово, Ц – цинк, Мц – марганец, Ж – железо, Ф – фосфор, Б – бериллий и т.д. Следующие за буквами цифры указывают содержание меди и ЛЭ в процентах, например: ЛЖМц 50-1-1 – латунь, содержащая 50 % Cu, 1 % Fe, 1 % Mn, остальное – Zn (48 %).

Структура. На рисунке 21 а представлена часть диаграммы Cu-Zn. Сплав, содержащий до 39 % Zn, представляет собой при комнатной температуре α -твердый раствор Zn в Cu. Между 39 и 46 % Zn расположена $\alpha+\beta$ -область. После 46% Zn начинается β -область – твердый раствор на основе интерметаллида CuZn. В соответствии с диаграммой латуни по структуре подразделяются на α - и $\alpha+\beta$ -латуни. Вследствие низкой прочности (рисунок 21 б) β -латуни не применяются. Как видно из рисунка, в

α -области с увеличением содержания Zn прочность латуни возрастает, а пластичность возрастает до 32% Zn, а затем падает. В $\alpha+\beta$ -области прочность продолжает расти до границы с β -областью, а пластичность падает. В β -области падают и прочность и пластичность.

Свойства. Латунь поддается пластической деформации, имеет невысокую прочность, коррозионную стойкость, низкий коэффициент трения. *Термообработка* для упрочнения латуни не применяется. Различают *деформируемые латуни*, содержащие до 39% цинка и *литейные латуни*, содержащие более 39% цинка. Латуни также делят на *простые* – состоящие только из Cu и Zn, и *специальные* – содержащие дополнительные ЛЭ. Pb вводится для придания антифрикционных свойств (снижения коэффициента трения) и обрабатываемости резанием. Al, Si, Ni придают латуни повышенную прочность и коррозионную стойкость, снижают пластичность. Sn повышает коррозионную стойкость, особенно при работе в морской воде.

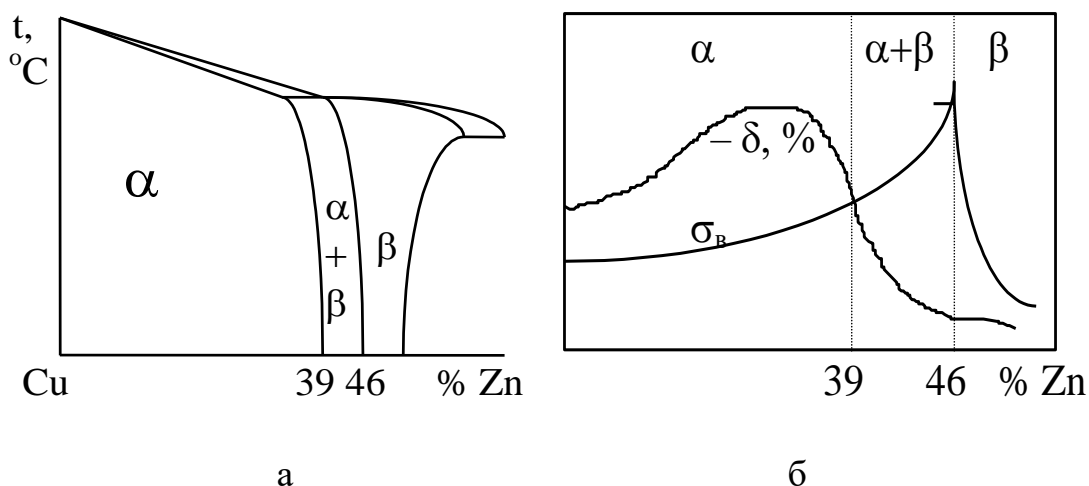


Рисунок 22 – Диаграмма состояния Cu–Zn (а) и зависимость свойств латуни от содержания Zn (б).

Применение латуней - для изготовления прокладок, трубопроводов, гаек и т.д. Простые латуни, содержащие более 80 % Cu, похожи на золото и применяются в декоративных целях (томпак).

Бронзы – это медные сплавы, в которых Zn либо отсутствует, либо не является основным легирующим элементом. **Маркировка:** буквы Бр, после которых идут буквы, обозначающие ЛЭ, входящие в состав бронзы. Следующие за буквами цифры указывают содержание ЛЭ в %: БрАЖ 9-4 – бронза, содержащая 9 % Al, 4 % Fe, остальное – Cu (87 %). Бронзы обладают высокой коррозионной стойкостью, анти-

фрикционными свойствами, большей по сравнению с латуню прочностью и твердостью, меньшей пластичностью. Термообработку для упрочнения применяют только для бериллиевых, а также алюминиевых бронз, содержащих 9...11 % Al.

Оловянные бронзы. Бронзы, содержащие до 5 % Sn – однофазные (α -твердый раствор), *литейные*; более 5 % Sn – двухфазные, *деформируемые*. Sn увеличивает прочность бронзы. На практике применяют сплавы с содержанием до 12 % Sn, т.к. далее сплав становится хрупким. Пластичность несколько возрастает до 5 % Sn, а затем резко падает. Zn улучшает литейные свойства и снижает стоимость бронзы. Pb улучшает антифрикционные свойства и обрабатываемость резанием. Фосфор повышает литейные свойства, прочность, твердость, упругость. Применяют для изготовления деталей двигателей сложной формы, пароводяной герметичной аппаратуры, подшипников (БрОЦС 5-5-5).

Алюминиевые бронзы. Хорошо сопротивляются коррозии, имеют высокие механические свойства. Бронзы, содержащие 9...11 % Al, а также Ni, Mg, Fe, могут быть упрочнены закалкой и старением. Ni и Fe увеличивают прочность (БрАЖ9-4). **Бериллиевые бронзы.** Упрочняются закалкой и старением. Имеют высокую прочность, упругость, коррозионную стойкость. Применяются для пружин, мембран, а также в качестве безыскрового материала во взрывопожароопасных условиях (БрБ2). **Свинцовые бронзы.** Имеют высокие антифрикционные свойства и теплопроводность, но низкую прочность (БрС30) [10].

1.12 Материалы с особыми электрическими и магнитными свойствами

Электротехнические материалы. По своим электрическим свойствам материалы подразделяются на:

1. Сверхпроводники – материалы, электрическое сопротивление которых стремится к нулю при температурах ниже критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние (для металлов она составляет 1-10 К, а для наиболее высокотемпературных сверхпроводников – керамических материалов состава $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ достигает 135 К) за счет образования электронных пар, способных к беспрепятственному перемещению по материалу под действием внешнего электрического поля. Высокотемпературные сверхпроводники являются недавно открытым классом материалов, перспективным для передачи электроэнергии с малыми потерями, получения сильных магнитных полей, создания элементов памяти.

2. Проводники – материалы с металлической связью, в которых при нормальных условиях присутствует большое количество свободных носителей заряда – электронов (удельное объемное сопротивление $\rho_v = 10^{-8} \dots 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$; с ростом температуры увеличивается за счет ненаправленного хаотического теплового движения электро-

нов). Наилучшими проводниками являются металлы Ag, Cu, Au, Al; кроме того, существуют и неметаллические проводники (например, графит). Основные применения проводников:

- провода для передачи электроэнергии;

- контактные материалы: благородные металлы – Au, Ag, Pt, Pd (слабонагруженные контакты, обладающие низким переходным сопротивлением и повышенной стойкостью к окислению, но низкой электроэрозионной стойкостью), тугоплавкие металлы - W, Mo и их сплавы (высоконагруженные контакты, обладающие высокой стойкостью к электрической эрозии за счет высокой температуры плавления, но невысокой стойкостью к окислению), медно-серебряные и медно-графитные сплавы (скользящие контакты, обладающие высоким сопротивлением свариванию), медь, латунь, цинк (неподвижные контакты с низким переходным электрическим сопротивлением и высокой стойкостью к окислению);

- припои: оловянно-свинцовые, оловянно-цинковые сплавы (низкотемпературные припои с $T_{пл} < 400^{\circ}\text{C}$), медно-цинковые, медно-фосфористые, серебряно-медно-цинковые сплавы (высокотемпературные припои $T_{пл} > 400^{\circ}\text{C}$);

- сплавы с высоким сопротивлением: реостатные (для изготовления элементов сопротивления) – константан и никелин, сплавы для термопар – хромель-алюмель, хромель-копель, и сплавы для нагревательных элементов – нихром, фехраль.

3. Полупроводники ($\rho_v = 10^{-5} - 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{м}$; с ростом температуры уменьшается за счет разупорядочения ковалентных связей и появления свободных носителей заряда – электронов и «дырок» - вакансий электронов). Типичными полупроводниками являются вещества с ковалентной связью – Si, Ge; соединения $A^{II}B^{VI}$ (ZnS, CdTe, и т.д.) и $A^{III}B^V$ (GaAs, InP и т.д.). Основной характеристикой полупроводников является **ширина запрещенной зоны** (E_g) – энергия, необходимая для перевода электронов из валентной зоны (основного энергетического состояния) в зону проводимости (возбужденное состояние), которая может быть сообщена полупроводнику за счет нагревания, воздействия электромагнитного излучения соответствующей длины волны, а также легирования – введения примесей, способствующих образованию дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне. Величина E_g у полупроводников варьирует в диапазоне 0...6 эВ. По типу примесной проводимости различают полупроводники n-типа (с электронной проводимостью) и p-типа (с дырочной проводимостью). Полупроводники находят широкое применение в современной электронной технике для создания устройств с регулируемой односторонней проводимостью (диод, транзистор), фоточувствительных элементов, люминофоров и т.д.

4. Диэлектрики ($\rho_v = 10^8 - 10^{16} \text{ Ом}\cdot\text{м}$; с ростом температуры уменьшается), к которым относятся воздух и другие газы, большинство видов стекол, различные смолы, пластмассы, многие виды резины и т.д. Основными характеристиками

диэлектриков являются (1) напряжение пробоя ($U_{пр}$) - критическое значение внешнего электрического напряжения, при котором происходит пробой с резким переходом в проводящее состояние, и (2) диэлектрическая проницаемость (ϵ) – безразмерная величина, показывающая, во сколько раз емкость конденсатора со слоем диэлектрика между обкладками превышает емкость аналогичного конденсатора со слоем вакуума (т.е. во сколько раз сила взаимодействия двух электрических зарядов в среде меньше, чем в вакууме). Различные технические применения находят как пассивные свойства диэлектриков (изоляционные материалы, диэлектрические слои в конденсаторах), так и их активные свойства, например, способность к спонтанной генерации электрического заряда при изменении температуры диэлектрика (пироэлектрики) или его возникновению под действием деформации (пьезоэлектрики), ориентации дипольного момента под действием внешнего электрического поля (сегнетоэлектрики) и т.д.

Магнитные материалы - вещества, магнитные свойства которых обуславливают их применение в различных областях техники. Наибольшее применение находят **магнитоупорядоченные материалы**, главным образом **ферромагнетики** - элементы с незаполненными $3d$ - или $4f$ - электронными оболочками, атомы или ионы которых обладают магнитными моментами, имеющими одинаковую направленность за счет обменного взаимодействия. Такая структура материала, называемая **доменной**, характерна для ферромагнетиков при температурах, не превышающих температуру Кюри (T_c). Выше данной температуры T_c , характерной для каждого ферромагнетика (например, для железа $T_c = 769^\circ\text{C}$), происходит разрушение доменной структуры (фазовый переход II рода: ферромагнетик \Rightarrow парамагнетик), и как следствие, потеря спонтанной намагниченности. К ферромагнетикам относятся металлы Fe, Co, Ni, Gd и их сплавы, а также сплавы с редкоземельными элементами (Nd, Sm, Gd, Tb, Dy и др.), некоторые соединения Mn и Cr, например MnBi, MnAl, CrPt.

Намагниченность (M), измеряемая в А/м, определяется как магнитный момент единицы объема вещества, резко возрастает под действием внешнего магнитного поля (H_0) до некоторого предельного значения – **намагниченность насыщения** (M_s). После прекращения действия внешнего магнитного поля намагниченность снижается до величины **остаточной намагниченности** (M_r), которая может быть устранена воздействием внешнего поля противоположной полярности со значением напряженности H_c , называемой **коэрцитивной силой**. В зависимости от величины остаточной намагниченности и коэрцитивной силы различают **магнитомягкие** и **магнитотвердые** магнитные материалы.

1. Магнитомягкие магнитные материалы намагничиваются до насыщения и перемагничиваются в сравнительно слабых магнитных полях (величина H_c не превышает 4 кА/м). К ним относятся электротехническое железо и стали (низкоуглероди-

стые и кремнистые); кристаллические сплавы на основе Fe-Ni - в т.ч. бинарные (пермаллои) и легированные Mo (суперпермаллои), Mn, Cr, Ti, Nb, Cu, Al; на основе Fe-Co с добавками V (пермендюрты); на основе Fe-Ni-Co с добавками Mn и Cr (перминвары); на основе Fe-Al (алферы, алфенолы) и Fe-Si-Al (алсиферы, сендасты и др.); аморфные сплавы на основе Fe (например, 80% Fe, 20 % B), Fe-Ni (например, 40% Fe, 40 % Ni, 20 % SiB), Co-Fe (например, 70% Co, 5% Fe, 10 % Si, 15 % B), Co-Zr, Co-Zr-Mo, а также композиты на основе ферромагнитного металлического порошка (карбонильное железо, пермаллой, алсифер) с диэлектрическим связующим на основе полистирола, жидкого стекла, талька и т.п. (магнитодиэлектрики).

Магнитомягкие магнитные материалы применяют для изготовления магнитопроводов, трансформаторов и магнитных усилителей, дросселей, реле, дефектоскопов, магнитных головок для видео- и звукозаписи, магнитных экранов, сердечников высокочастотных катушек индуктивности (в колебательных контурах, электрических фильтрах, элементах памяти и др.), линий задержки, устройств для экранирования и поглощения электромагнитного излучения (в частности, СВЧ);

2. Магнитотвердые (магнитожесткие) высококоэрцитивные магнитные материалы намагничиваются до насыщения и перемагничиваются в относительно сильных магнитных полях (величина H_c свыше 4 кА/м). К ним относятся стали, закаливаемые на мартенсит (углеродистые, легированные Cr, W, Co); диффузионно-твердеющие сплавы на основе Fe-Ni-Al (ални) с добавками Co, Cu, Ti и др.; дисперсионно-твердеющие сплавы Fe-Ni-Cu (кунифе), Co-Ni-Cu (кунико), Fe-Co-V (викаллой), Fe-Cr-Co и др.; специальные материалы для магнитной записи, получаемые нанесением магнитных материалов (порошки оксидов переходных металлов, ферритов или покрытия из сплавов Co-Ni, Co-Pt, Co-W, Co-Ni-P, Co-Ni-Cr, Co-Cr и др.) на немагнитную подложку; а также ряд сплавов Fe и Co с благородными металлами (Pt, Ir, Pd). Магнитотвердые материалы применяют как постоянные магниты, в качестве носителей магнитной памяти, в гистерезисных двигателях, различных механических удерживающих устройствах, в узлах радиоаппаратуры и др.

Кроме того, существует целый ряд *специальных магнитных материалов*, обладающих свойствами, которые обеспечивают им важные, но сравнительно узкие области применения. В частности, **магнитострикционные** магнитные материалы (никель и ряд его сплавов, некоторые сплавы состава Co-V-Fe и др.) обладают способностью к изменением размеров при намагничивании и размагничивании, благодаря чему применяются в излучателях и приемниках звука и ультразвука и в др. устройствах, преобразующих энергию электромагнитного поля в механическую и обратно.

3. Термомагнитные материалы (сплавы Ni-Fe-Cr, Ni-Cu, Ni-Fe) характеризуются сильной зависимостью остаточной намагниченности от температуры. Их применяют для компенсации температурных изменений магнитных потоков в приборах и реле, момент срабатывания которых зависит от температуры.

4. СВЧ магнитные материалы (сплавы Ni-Cu-Mn, Fe-Ni, Fe-Al, Fe-Al-Cr и др., а также композиционные материалы на их основе) характеризуются высокой чувствительностью к управляющему магнитному полю, высоким удельным электрическим сопротивлением, высокой температурой Кюри. Их применяют в радиоэлектронике для изготовления волноводов, преобразователей частоты, модуляторов, усилителей и т. п., а также для создания экранов для защиты от СВЧ полей.

5. Инварные сплавы (сплавы на основе Ni-Fe с добавками Co, Cu, Cr; например, 29НК, 38НКД, 47НХР) характеризуются заданным (постоянным) температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР). Как правило, при нагреве КЛТР материала растет вследствие уменьшения энергии связи атомов, однако, для инваров этот рост компенсируется уменьшением магнитострикционных деформаций в результате снижения намагниченности, как следствие усиления тепловых колебаний атомов. Поэтому до определенной температуры (точка перегиба) инварные сплавы могут иметь постоянный ТКЛР. Из инваров изготавливают детали, в которых необходимо сочетать высокую стабильность размеров в определенном температурном интервале со значительной прочностью и твердостью. В частности, такие сплавы могут применяться в электронных и оптических приборах, космических аппаратах, прецизионных средствах измерения и др. [10].

1.13 Полимеры и материалы на их основе

Известно, что для защиты от коррозии конструкционных изделий на основе не легированных сплавов используют различные покрытия. Одним из таких видов являются полимерные покрытия [11,12].

Полимеры (высокомолекулярные соединения) – вещества, молекулы которых (называемые также макромолекулами) представляют собой последовательность многократно повторяющихся групп атомов – мономерных звеньев. Сырьем для получения полимеров являются **мономеры** – низкомолекулярные соединения, содержащие кратные (как правило, двойные) связи, в определенных условиях (при повышенных температурах, высоком давлении, в присутствии катализаторов, под воздействием ионизирующих излучений) способные к раскрытию с присоединением молекул (звеньев) идентичного состава (процессы **полимеризации** с образованием гомополимеров) или закономерно чередующимся присоединением молекул (звеньев) различной химической природы (процессы **сополимеризации** с образованием сополимеров). Ряд

полимеров, называемых *смолами*, получают с использованием реакций *поликонденсации* – химического взаимодействия би- или полифункциональных соединений (мономеров), сопровождающихся выделением побочного низкомолекулярного вещества (воды, спирта, галогеноводорода и др).

Наиболее распространенными являются органические полимеры, важнейшими представителями которых являются полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$, полипропилен $[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$, поливинилхлорид (ПВХ) $[-CH_2-CHCl-]_n$, полистирол $[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$, поливинилацетат (ПВА) $[-CH_2-CH(OCOCH_3)-]_n$, полиэтилентерефталат (лавсан) $[-O-(CH_2)_2-O-(CO)-C_6H_4-(CO)-]_n$, политетрафторэтилен (тефлон) $[-CF_2-CF_2-]_n$, целлюлоза $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$, полиамиды, полиимиды, природные и синтетические каучуки, фенолформальдегидная смола $[-C_6H_3(OH)-CH_2-]_n$ и др.

По своим термическим свойствам полимеры подразделяются на следующие два типа:

1. *Термопластичные*, которые при нагревании подвергаются размягчению и плавлению, что позволяет придавать им нужную форму литьем или штамповкой, а при охлаждении возвращаются в исходное состояние. К данному типу относятся полимеры, получаемые методами полимеризации и не содержащие в своем составе двойных связей, обладающих высокой реакционной способностью функциональных групп: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол и т.д. Термопластичные полимеры имеют *линейную структуру*, т.е. характеризуются отсутствием образования поперечных химических связей между макромолекулами.

2. *Терморезистивные*, характеризующиеся способностью макромолекул к взаимодействию друг с другом за счет наличия двойных (ненасыщенных) связей и/или химически активных групп. При нагревании (а также при введении специальных реагентов-отвердителей) полимеры данного типа подвергаются необратимому затвердеванию за счет образования сетки химических связей между макромолекулами (сшивания) с переходом из линейной в *редко-* или *густосетчатую пространственную структуру*. К терморезистивным полимерам относятся смолы, получаемые поликонденсацией (фенолформальдегидные, мочевиноформальдегидные, меламиноформальдегидные, полиэфирные, эпоксидные и т.д.).

Основными преимуществами полимеров как конструкционных материалов являются низкая плотность, пластичность, высокая коррозионная стойкость, долговечность, окрашиваемость. *Полиэтилен*, являющийся наиболее широко производимым полимером, используют для изготовления упаковочных материалов, плёнок, труб (в т. ч. используемых для водоснабжения и приходящих на смену металлическим с целью обеспечения долговечности и отсутствия выделения ионов тяжелых металлов при коррозии), изоляции для проводов и кабелей, различных ёмкостей (бутылей, канистр, цистерн); из *полипропилена* изготавливают детали машин, профилированные

изделия, трубы (для агрессивных жидкостей), различную арматуру, контейнеры, бытовые изделия и др.; из **полистирола** – предметы бытовой техники и домашнего обихода, упаковки, игрушки, фурнитуры, плёнки, а также корпуса радио- и телеаппаратуры, детали автомобилей (из особых ударопрочных марок); из **полиэтилентерефталата** – пластиковые бутылки, нити, волокна, пленки. Термореактивные смолы широко применяют в качестве компонентов клеящих материалов, а также полимерных связующих в различных композициях.

К недостаткам полимеров относятся низкая термостойкость (не превышающая 200...300°C), низкая твердость, нестойкость к статическим и динамическим нагрузкам, ползучесть. Указанные характеристики удается улучшить за счет использования композиционных материалов на основе полимеров – **пластических масс** (*пластмасс, пластиков*), в которые входят также следующие основные компоненты:

1. **Связующее** – полимер, который является основным и в некоторых случаях единственным компонентом пластмассы. В соответствии с типом полимерного связующего пластмассы подразделяют на термопласты и реактопласты, получаемые на основе соответственно термопластичных и термореактивных полимеров.

2. **Наполнители** – твердые материалы органического или неорганического происхождения, придающие пластмассам прочность, твердость, термостойкость и другие специальные свойства. По своей структуре наполнители могут быть дисперсными (порошковыми): технический углерод, мел, каолин, асбест. В качестве волокнистых наполнителей используют очесы хлопка, асбест, стекловолокна, получая соответственно **волокниты, асбоволокниты, стеклопластики**. К пластмассам со слоистыми (листовыми) наполнителями относятся **гетинакс** – слоистый пластик на основе бумаги и феноло-формальдегидной смолы; **текстолит** – (от лат. textus — ткань и греч. líthos — камень) – материал, состоящий из нескольких слоев ткани (наполнителя), пропитанной синтетической смолой (связующим); **древесно-слоистые пластики (ДСП)**.

3. **Пластификаторы** – нелетучие жидкости с низкой температурой замерзания, вводимые в состав пластмассы для расширения температурного диапазона ее вязкоэластического состояния, повышения пластичности и эластичности, снижения хрупкости и жесткости материала.

4. **Стабилизаторы** (антиоксиданты, термостабилизаторы, светостабилизаторы и т.д.) – добавки, предотвращающие старение пластмасс – самопроизвольное ухудшение их свойств с течением времени.

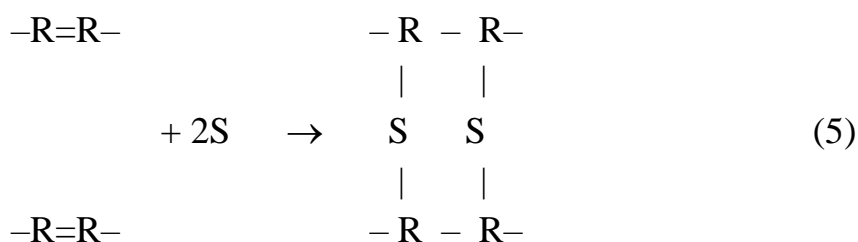
Помимо указанных компонентов, в состав пластмасс вводят также красители, отвердители (переводят термопластичные полимеры в термореактивные), антипи-

рены (препятствуют горению полимерных материалов), антистатики (устраняют возникновение на поверхности полимера статического электрического заряда), антисептики (предотвращают заражение пластиков различными микроорганизмами), смазки.

Особым классом конструкционных материалов на основе полимеров являются **резины** – высокоэластичные материалы, получаемые при термической обработке - **вулканизации**, т.е. сшивке полимерных молекул при взаимодействии с серой и другими добавками.

Основным исходным компонентом для производства резины является **каучук**. Каучуки представляют собой полимеры с линейной структурой, содержащие в своем составе двойные связи. При взаимодействии с серой (вулканизатором) они превращаются в **высокоэластичные материалы с редкосетчатой структурой** за счет образования поперечных химических связей между полимерными молекулами (5).

С увеличением содержания серы сетчатая структура резины становится более частой и менее эластичной. Обычное содержание серы в резине составляет 5 - 8%. При насыщении серой до 10 - 15% получают полутвердую резину, а при максимальном содержании серы (30 - 50%) – твердую резину (**эбонит**). Помимо серы, в состав резин входят наполнители, пластификаторы, стабилизаторы и красители. Резиновые изделия часто армируют тканью или металлической сеткой.



Резина имеет высокие эластические свойства, высокую упругость и сопротивляемость разрыву. Кроме того, резина обладает малой плотностью, высокой стойкостью против истирания, химической стойкостью, хорошими электроизоляционными свойствами.

Совокупность химических, физических и механических свойств позволяет использовать резиновые материалы для амортизации, демпфирования, уплотнения, герметизации, химической защиты деталей машин, при производстве тары для хранения масла и горючего, различных трубопроводов, для изготовления покрышек и камер колес автотранспорта, декоративных изделий и т.д. [13].

1.14 Наноматериалы

Наноматериалами называют объекты, один из характерных размеров которых не превышает величины около 100 нм, обладающие какими-либо уникальными характеристиками, обусловленными нанометровыми размерами.

По ряду свойств (химических, магнитных, тепло-, электрофизических и др.) наноматериалы как правило значительно отличаются от аналогичных материалов в «массивном» состоянии. Это обусловлено измененной структурой поверхностного слоя материала, характеризующегося напряженным состоянием химических связей вследствие нарушения закономерного расположения атомов на границе раздела с окружающей средой.

При переходе к нанометровым размерам частиц объем поверхностного слоя с измененной структурой становится сопоставимым с общим объемом частицы, а большая кривизна поверхности частиц сверхмалого размера приводит к дополнительному напряжению связей, повышению поверхностной энергии и увеличению реакционной способности вещества.

Указанные наноразмерные эффекты открывают возможность управления свойствами вещества в зависимости от размера частиц и получения материалов с особыми свойствами, недостижимыми при использовании частиц большего размера (в частности, сверхвысокой реакционной способностью), что является базовым принципом **нанотехнологии**.

Помимо особенностей структуры наночастиц, в нанотехнологии используются также эффекты, связанные с наличием в материалах наноразмерных пор, а также возможности прецизионного регулирования функционального состава поверхности веществ, т.е. обеспечения равномерного заполнения поверхности материала или ее отдельных участков определенными структурными единицами (атомами, функциональными группами), обеспечивающими селективную реакционную способность материала в отношении конкретных веществ [14].

Выделяют следующие типы наноматериалов: **нанопористые структуры**, **наночастицы**, **нанотрубки** (протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей) и **нановолокна**.

Особым классом материалов являются **нанокомпозиты** – многофазные твердые материалы, где хотя бы одна из фаз имеет средний размер кристаллитов (зерен) в нанодиапазоне (до 100 нм), или структуры, имеющие повторяющиеся наноразмерные промежутки между различными фазами. Наиболее распространенным типом нанокомпозитов являются материалы, состоящие из массивной матрицы и наноразмерной

фазы, например, наночастиц в полимерном связующем. За счет исключительно высокого соотношения между площадью поверхности контакта фаз и объемом дисперсной фазы даже относительно малые количества наполнителей могут оказывать значительное влияние на макроскопические (механические, оптические, электрические и др.) свойства композита [15,16.]

2 КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозия – разрушение металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой. Это самопроизвольный процесс протекающий под воздействием жидких и газообразных продуктов, начинающийся на поверхности раздела фаз.

2.1 Виды коррозионных разрушений

1. По характеру разрушения поверхности коррозию подразделяют на сплошную равномерную, сплошную неравномерную и местную (точечная, язвы, пятнами, межкристаллитная и др.).

2. По типу коррозионной среды коррозию подразделяют на атмосферную, почвенную, морскую, кислотную, щелочную, микробиологическую и др.

3. По механизму протекания коррозионного процесса коррозию делят на *химическую* (газовая и коррозия в жидкостях неэлектролитах) и электрохимическую (коррозия в электролитах: атмосферная, подземная, морская, под действием блуждающих токов).

4. По характеру дополнительного воздействия коррозию подразделяют на коррозионное растрескивание, коррозионную усталость, коррозию при трении, кавитационную эрозию, струйную эрозию.

2.2 Показатели коррозионной стойкости

Коррозионная стойкость – способность металла сопротивляться коррозии. Показатели коррозионной стойкости позволяют сравнить различные металлы и сплавы по способности сопротивляться коррозии. **Весовой показатель K_v** характеризует потерю массы металла в результате коррозии с единицы поверхности в единицу времени:

$$K_v = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, [\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}] \quad (6)$$

где Δm – потеря массы металла, г; S – поверхность металла, подвергнутая коррозии, м^2 ; τ – время коррозии, ч.

Глубинный показатель Π характеризует глубину коррозионного разрушения металла в единицу времени:

$$\Pi = K_v \frac{8,76}{\rho}, [\text{мм/год}] \quad (7)$$

где ρ – плотность металла, г/см^3 .

Объемный показатель K_v , характеризует объем выделившегося в результате коррозии водорода (или поглощенного кислорода) с единицы поверхности в единицу времени:

$$K_v = \frac{\Delta V_{H_2}}{S \cdot \tau}, [\text{мл/см}^2 \cdot \text{ч}] \quad (8)$$

где ΔV_{H_2} (ΔV_{O_2}) объем выделившегося водорода (поглощенного кислорода) в миллилитрах, приведенный к нормальным условиям по формуле:

$$\Delta V_{H_2} = \frac{\Delta V_{H_2\text{изм}} \cdot p \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}, [\text{мл}] \quad (9)$$

где p – давление, мм.рт.ст.; t – температура, °С; $\Delta V_{H_2\text{изм}}$ ($\Delta V_{O_2\text{изм}}$) – объем выделившегося водорода (поглощенного кислорода), измеренный в опыте при данных p и t . Зная ΔV_{H_2} (ΔV_{O_2}), можно найти потерю массы:

$$\Delta m = \frac{M \cdot \Delta V_{H_2}}{n \cdot 11,2 \cdot 1000}, \quad \text{или} \quad \Delta m = \frac{M \cdot \Delta V_{O_2}}{n \cdot 5,6 \cdot 1000}, [\text{г}] \quad (10)$$

M – молекулярная масса металла, г/моль; n – валентность.

В случае электрохимической коррозии потерю массы можно найти с помощью закона Фарадея по силе коррозионного тока:

$$\Delta m = \frac{M \cdot 60}{F \cdot n \cdot 1000} \cdot \int_0^{\tau} I(\tau) d\tau, [\text{г}] \quad (11)$$

где I – сила коррозионного тока, мА; $F = 96500$ Кл/моль – число Фарадея; τ – время, мин.

2.3 Внутренние факторы, влияющие на коррозию

Термодинамическая устойчивость металла. Коррозия возможна только в случае, когда при ее протекании изменение энергии Гиббса отрицательно ($\Delta G < 0$). Знак определяет только возможность коррозии, но не ее скорость.

Положение металла в таблице Менделеева. Активность металлов увеличивается справа налево в рядах и сверху вниз в подгруппах. Наименее устойчивы к коррозии (наиболее активны) металлы первой группы (устар. первой главной подгруппы) – Li, Na, K и т.д.; малоустойчивы металлы второй группы (второй главной подгруппы) – Mg, Ca и т.д.; более устойчивы металлы 12 группы (вторая побочная подгруппа) –

Zn, Cd; металлы 11 группы (первая побочная подгруппа) – Cu, Ag, Au, относятся к устойчивым.

Химический состав. Металлы высокой степени чистоты имеют повышенную коррозионную стойкость. Загрязнения неметаллами снижают коррозионную стойкость. Введение других металлов может, как увеличивать, так и уменьшать коррозионную стойкость в зависимости от того, более или менее стойким является вводимый металл.

Структура сплава. Коррозионная стойкость однофазных сплавов обычно значительно выше многофазных.

Шероховатость поверхности (параметры R_a , R_z) снижает коррозионную стойкость, т.к. облегчается смачивание металла и при этом на его поверхности больше активных центров.

Внутренние напряжения в изделиях, связанные с термообработкой или механической нагрузкой, приводят к снижению коррозионной стойкости.

2.4 Внешние факторы, влияющие на коррозию

Кислотность (рН) среды. Величина рН равна отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода: $pH = -\lg[H^+]$. При $pH = 7$ среда нейтральная, $pH < 7$ – кислая, $pH > 7$ – щелочная. Стойкость металла в среде с данным рН определяется растворимостью продуктов его коррозии, защищающих поверхность металла от дальнейшей коррозии. По зависимости скорости коррозии K от рН среды металлы делят на пять групп (рисунок 23). Диаграмма (а) характерна для благородных металлов (Au, Pt), для которых скорость коррозии мала и не зависит от рН. Диаграмма (б) характерна для Fe, Cu – малостойких в кислых средах и устойчивых в нейтральных. Диаграмма (в) характерна для Al, Sn, Zn – устойчивых в нейтральных средах и сильно корродирующих в кислых и щелочных. Диаграмма (г) характерна для Ni, Cr – малостойких в кислых средах, умеренно стойких в нейтральных и стойких в щелочных. Диаграмма (д) характерна для W, Mo – малостойких в щелочных средах, умеренно стойких в нейтральных и стойких в кислых.

Температура. С повышением температуры скорость коррозии, как правило, возрастает, т.к. возрастает скорость химических реакций, скорость диффузии и растворимость продуктов коррозии, защищающих поверхность. Однако, с повышением температуры падает растворимость кислорода в воде. Поэтому, если коррозия протекает в закрытой системе, то ее скорость растет с повышением температуры (рисунок 24 а, кривая 1). Если система открытая, то скорость коррозии начнет падать при примерно 70...80°C вследствие удаления O_2 из раствора – кривая 2. Кроме того, с повышением температуры могут создаваться условия для возникновения защитной оксидной пленки на поверхности и тогда скорость коррозии также уменьшится.

Скорость движения электролита. Скорость течения воды обуславливает большую диффузию кислорода. Из рисунка 24 б следует, что вначале с повышением скорости движения электролита скорость коррозии увеличивается, вследствие увеличения подвода кислорода к поверхности металла (I). Затем скорость коррозии уменьшается, т.к. на поверхности образуется защитная оксидная пленка (II). На участке (III) скорость коррозии возрастает из-за механического удаления этой пленки потоком жидкости и эрозии металла.

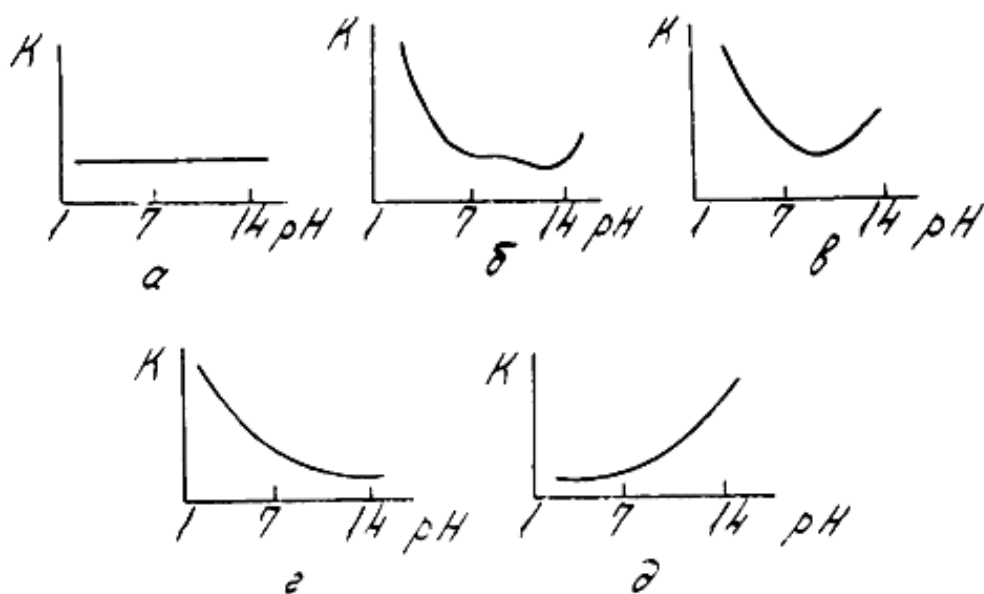


Рисунок 23 - Виды зависимостей скорости коррозии металлов от рН среды

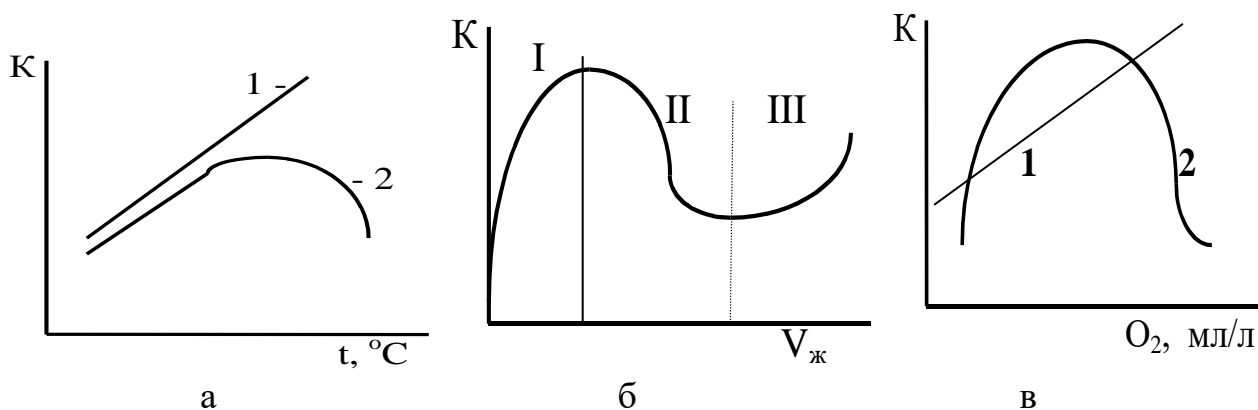


Рисунок 24 - Зависимость скорости коррозии железа в воде от температуры (а); от скорости движения жидкости (б); от концентрации растворенного кислорода (в)

Концентрация кислорода. На рисунке 24 в представлена зависимость скорости коррозии от содержания O_2 в электролите. Если кислород играет роль деполяризатора, то скорость коррозии растет по линейной зависимости (1). Если кислород выступает в роли пассиватора, то при малых и средних концентрациях O_2 скорость коррозии возрастает вследствие потерь металла на образование окисла, а при больших – падает, так как вся поверхность металла покрыта защитной оксидной пленкой.

Давление. С повышением давления скорость коррозии возрастает, что связано с увеличением растворимости газов в коррозионной среде и появлением внутренних механических напряжений в металле.

Свойства среды (например, морской воды). Скорость протекания коррозионных процессов сильно зависит от свойств самой морской воды, таких как: соленость воды, состав воды, скорость течения воды и т.д. Соленость воды оказывает влияние на течение коррозионного процесса только в сочетании с другими факторами, а вот состав воды может оказывать очень существенное влияние, что связано с содержанием в воде хлоридов и сероводорода.

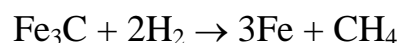
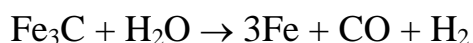
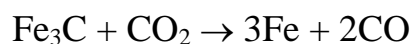
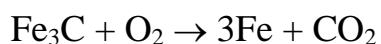
2.5 Химическая коррозия

Химическая коррозия – это разрушение металла в результате химического взаимодействия с окружающей средой. Окислительный и восстановительный процессы при химической коррозии протекают в одном акте. По условиям протекания химическую коррозию делят на газовую и коррозию в жидкостях-неэлектролитах.

2.5.1 Газовая коррозия

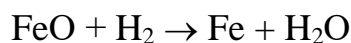
Газовая коррозия – химическая коррозия в газовой среде при повышенных температурах в отсутствие влаги. Газовой коррозии подвергается арматура печей, детали двигателей внутреннего сгорания, газовых турбин. Термообработка и горячая механическая обработка металлов также вызывают газовую коррозию.

Кислородная коррозия. Это самый распространенный вид газовой коррозии, т.к. самой распространенной газовой средой является воздух. В процессе окисления на поверхности металла образуется оксидная пленка. Эта пленка будет обладать защитными свойствами при соблюдении следующих условий: пленка должна быть сплошной, беспористой, прочной, не разрушаться в агрессивной среде, иметь высокую адгезию (сцепление) к поверхности металла, а также близкий к металлу коэффициент термического расширения, чтобы не отслаиваться при нагревании. Хорошими защитными свойствами обладают оксидные пленки Cr, Al, Si. При нагреве стали и чугуна на воздухе происходит не только окисление железа кислородом, но и процесс *обезуглероживания*:



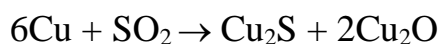
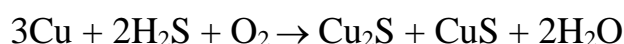
В результате происходит разрушение цементита, и снижение поверхностной прочности, твердости и износостойкости.

Водородная коррозия обусловлена малым размером (и, соответственно, высокой способностью к диффузии) атомов водорода. Так, в случае стали она включает следующие процессы. 1. Проникновение водорода в сталь приводит к образованию хрупкого твердого раствора водорода в феррите. 2. Выделение по границам зерен молекулярного водорода из протиффундировавшего атомарного, а также метана и паров воды.



разрушает связи между зёрнами и приводит к образованию микротрещин. 3. Процесс обезуглероживания приводит к снижению поверхностной прочности, твердости и износостойкости стали. 4. В местах трения продукты водородной коррозии ведут себя подобно песку – **водородный износ**.

Коррозия под действием сернистых соединений (H_2S , SO_2) характерна для химической и нефтехимической промышленности. Приводит к потускнению меди вследствие протекания следующих реакций:



В промышленной атмосфере на меди образуется защитная пленка зеленого цвета состава $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Особенно чувствительны к сернистой коррозии Ni и его сплавы. Ni и сернистый никель Ni_3S_2 образуют по краям зерен легкоплавкую эвтектику, что приводит к разрушению металла (**межкристаллитная коррозия**).

Защита от газовой коррозии. Для защиты сталей от газовой коррозии их легируют Cr, Al, Si, образующими защитные пленки Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 (**жаростойкие стали**). Кроме того, на металлы наносят защитные металлические и неметаллические покрытия. Применяют также защитные атмосферы благородных и инертных газов – Ar, N_2 .

2.5.2 Коррозия в жидкостях-неэлектролитах

Это коррозия в органических жидкостях, непроводящих электрический ток – нефти, бензине, керосине, мазуте и др. Характерна для нефтеперерабатывающих заводов, коммуникаций и хранилищ. В чистых углеводородах металлы практически не корродируют. Активизируют коррозию наличие примесей – воды, серы, сернистых соединений, солей. Например, вода взаимодействует с органическими хлоридами с образованием агрессивной HCl. Если ее количество невелико, среду можно нейтрализовать щелочью. Если необходимо избежать загрязнения органических веществ продуктами коррозии, применяют коррозионностойкие стали или цветные металлы.

2.6 Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия – это разрушение металла в результате взаимодействия с раствором электролита, при котором окислительный и восстановительный процессы протекают не в одном акте и на разных участках металла – анодном и катодном. Электрохимическая коррозия сопровождается протеканием электрического тока. К этому виду коррозии относятся *атмосферная, подземная, морская* и др.

Электролиты – это химические соединения, которые в растворе полностью или частично диссоциируют на катионы и анионы ($\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$). Наличие положительно и отрицательно заряженных ионов придает растворам электролитов электропроводность. Диссоциация может происходить только в растворителях, молекулы которых полярны, например в воде. Молекулы воды являются диполями и электростатически взаимодействуют с ионами растворенного вещества, образуя гидратированные катионы и анионы.

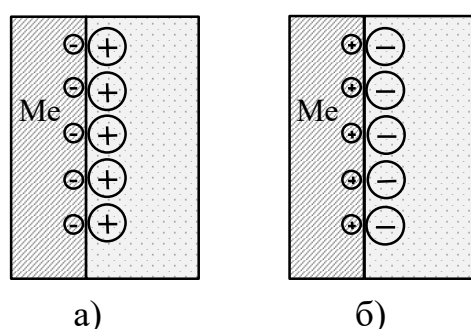


Рисунок 25 – Схема строения двойного электрического слоя на катоде (а) и аноде (б)

При гидратации иона выделяется энергия гидратации. При погружении металла в раствор электролита его поверхность заряжается. Если энергия гидратации ионов металла больше энергии химической связи атомов в решетке металла, то ионы ме-

талла переходят в раствор, а на поверхности металла остается эквивалентное количество электронов. Поверхность металла (катода) заряжается отрицательно и к ней притягиваются положительно заряженные ионы из раствора (рисунок 25 а). Если энергии химической связи атомов в решетке металла больше энергии гидратации ионов, то катионы раствора могут забирать электроны с поверхности металла. Поверхность металла (анода) заряжается положительно, и к ней притягиваются отрицательно заряженные ионы из раствора (рисунок 25 б). В результате на границе раздела металл-электролит образуется двойной электрический слой (ДЭС), который характеризуется электродным потенциалом.

Электродный потенциал – разность потенциалов в ДЭС между металлом и раствором. С течением времени процессы перехода ионов металла в раствор и адсорбции ионов раствора на поверхности уравниваются и значение электродного потенциала металла становится постоянным. Абсолютное значение электродных потенциалов определить невозможно, поэтому их измеряют относительно электродов сравнения. Основным электродом сравнения, потенциал которого условно принят за ноль, является стандартный водородный электрод, потенциал которого характеризует процесс: $\frac{1}{2} \text{H}_2 - e^- \rightarrow \text{H}^+$.

Чем отрицательнее потенциал металла, тем выше его восстановительные свойства и склонность к коррозии – см. табл.1. Металлы, имеющие потенциал меньше чем водород, будут окисляться водородом и кислородом. Металлы, у которых потенциал больше, чем у водорода, но меньше чем у кислорода, будут окисляться только кислородом. Те металлы, у которых потенциал больше, чем у кислорода, корродировать не будут (Au, Pt).

Таблица 1 – Стандартные потенциалы металлов

Электрод	$E_0, \text{В}$	Электрод	$E_0, \text{В}$
Al/Al³⁺	-1,66	$\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+$	0,00
Zn/Zn²⁺	-0,74	Cu/Cu²⁺	+0,34
Fe/Fe²⁺	-0,44	Au/Au⁺	+1,69

Механизм электрохимической коррозии. Электрохимическая коррозия возникает в результате работы множества короткозамкнутых гальванических элементов, образующихся вследствие химической и энергетической неоднородности металла (сплава). На рисунке 26 представлена схема коррозии стали со структурой феррит-цементит в растворе кислоты. На **аноде** – участке поверхности с более отрицательным потенциалом (феррит) происходит окисление железа и переход ионов в раствор, где они гидратируются:

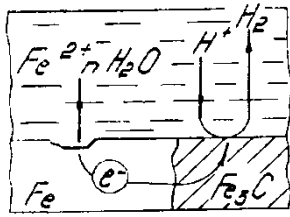
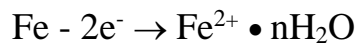


Рисунок 26 - Схема электрохимической коррозии стали в растворе кислоты

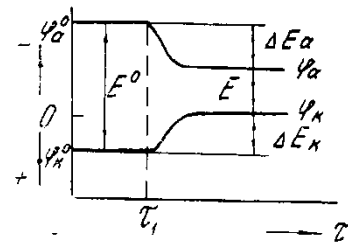
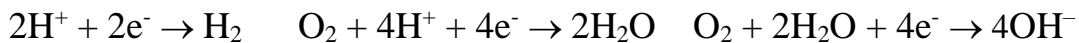


Рисунок 27 - Схема изменения потенциалов катода и анода после замыкания цепи

Анод при этом заряжается отрицательно. На *катоде* – участке поверхности с более положительным потенциалом (цементит) происходит восстановление ионов и молекул раствора, например:



Катод при этом заряжается положительно. Катодами могут быть не только зерна цементита, но и включения металлов с более положительным потенциалом или различных неметаллов. Наличие электронной проводимости у металла и ионной у раствора электролита позволяет анодным и катодным процессам протекать на различных участках поверхности металла. Между анодом и катодом протекает электрический ток – образуется замкнутый гальванический элемент.

Поляризацией называется изменение потенциалов электродов при протекании электрического тока, а также процессы, приводящие к уменьшению скорости коррозии за счет изменения потенциалов, а, следовательно, и снижению коррозионного тока. Когда цепь между катодом и анодом разомкнута (до момента времени τ_1 , рисунок 26), катод и анод имеют значения потенциалов $\varphi_{\text{к}}^0$ и $\varphi_{\text{а}}^0$ соответственно – это равновесные или стационарные потенциалы. После замыкания цепи (после τ_1) между анодом и катодом начинает протекать электрический ток и потенциалы катода и анода изменяются до значений $\varphi_{\text{к}}$ и $\varphi_{\text{а}}$. Разность потенциалов при этом изменяется от E^0 до E . Смещения потенциалов анода и катода составляют $\Delta E_{\text{а}}$ и $\Delta E_{\text{к}}$ – анодная и катодная поляризация. В результате поляризации скорость коррозии падает, потенциал анода становится менее отрицательным, а потенциал катода менее положительным, разность потенциалов падает, и ток коррозии уменьшается.

Причиной поляризации является торможение (маленькая скорость) одной или нескольких составляющих процесса электрохимической коррозии. В результате скорость накопления отрицательных зарядов на аноде или положительных на катоде становится меньше скорости перехода электронов от анода к катоду и потенциалы анода и катода изменяются. Поскольку скорость всего процесса определяется скоростью самой медленной (лимитирующей) стадией, то в результате поляризации скорость коррозии в целом замедляется. **Анодная поляризация** (торможение анодного процесса) может быть вызвана медленным выходом ионов металла в раствор (лимитирует химическая реакция), образованием на поверхности металла защитной оксидной пленки или медленным отводом ионов металла от поверхности, что затрудняет последовательный выход (лимитирует диффузия). **Катодная поляризация** (торможение катодного процесса) может быть вызвана маленькой скоростью окисления катионов или молекул раствора на поверхности металла (лимитирует химическая реакция) или медленным подводом катионов или молекул раствора к поверхности катода и отводом продуктов восстановления от катода в раствор (лимитирует диффузия).

Депольяризацией называются явления, способствующие увеличению скорости коррозионных процессов и соответственно уменьшению поляризации электродов. Вещества, уменьшающие поляризацию называются **деполяризаторами**. Наиболее распространенными катодными депольяризаторами являются водород и кислород – основные окислители в растворах. Коррозия с участием ионов водорода возможна в случае, когда равновесный потенциал металла отрицательнее равновесного потенциала водородного электрода в данных условиях. Депольяризующее действие будет оказывать увеличение содержания в растворе водорода. Коррозия с участием молекул кислорода – наиболее распространенный случай. Депольяризующее действие будет оказывать увеличение содержания в растворе кислорода. Депольяризующее действие будут также оказывать растворение защитной оксидной пленки и все факторы, облегчающие доступ окислителей к поверхности металла, например, перемешивание.

2.7 Методы защиты металлов от коррозии

Методы защиты металлов от коррозии можно разделить на четыре группы:

1. Методы воздействия на коррозионную среду – удаление из среды агрессивных компонентов, введение ингибиторов (замедлителей) коррозии, герметизация изделия.

2. Методы воздействия на металл – легирование с целью создания защитного слоя на поверхности, электрохимическая защита (снижение катодной или анодной активности), предотвращение структурной коррозии, нанесение защитных покрытий.

3. Комбинированные методы, сочетающие способы защиты первых двух групп и учет конструктивных факторов, влияющих на коррозионную стойкость металлоконструкций.

4. Методы предотвращения коррозии на стадии проектирования металлоконструкций.

2.7.1 Методы воздействия на коррозионную среду

Удаление агрессивных компонентов. Наиболее агрессивными компонентами коррозионной среды являются кислород и водород – главные *деполяризаторы*. Основным окислителем при коррозии большинства металлов в воде и водных растворах солей является кислород (кислородная деполяризация). Поэтому, в процесс подготовки воды для систем охлаждения, теплоснабжения, электростанций обязательно включается удаление кислорода. Кислород из воды можно удалить термически и химически. **Термический** способ удаления кислорода из воды (кипячение) основан на уменьшении его растворимости с повышением температуры. Если довести воду до кипения, то из нее выделится практически весь кислород. **Химическое** обескислороживание воды проводят после термического. Процесс основан на введении в воду веществ, необратимо связывающих O_2 , например, гидразина или сульфита натрия. Используется также фильтрование через вещества, которые энергично окисляются, например, свежие стальные стружки или сульфид железа:

Введение ингибиторов коррозии – веществ, присутствие которых в малых количествах в агрессивной среде предотвращает или значительно снижает скорость коррозии. Ингибиторы вводятся в масла, смазки, топливо, тормозные жидкости и т.д. По условиям применения ингибиторы делят на предназначенные для растворов и на летучие вещества, тормозящие атмосферную коррозию. Ингибиторы делятся на катодные, анодные и смешанного действия. **Анодные ингибиторы** уменьшают скорость коррозии за счет образования защитных пленок (оксидных и более сложного состава) на анодных участках металла (нитраты ($NaNO_3$), хроматы (K_2CrO_4), фосфаты, силикат натрия (Na_2SiO_3)). Их ингибирующее действие проявляется только в присутствии растворенного кислорода. **Катодные ингибиторы** уменьшают скорость коррозии за счет затруднения доступа деполяризатора (окислителя) к поверхности металла (бикарбонат кальция $Ca(HCO_3)_2$, декстрины $(C_6H_{10}O_5)_n$, уротропин $C_6H_{12}N_4$). **Ингибиторы смешанного действия** наиболее эффективны и уменьшают скорости как анодной так и катодной реакций ($n \cdot SiO_2 \cdot Me_2O$ и полифосфаты $(Me \cdot PO_3)_n$, образующие на поверхности металла защитные пленки).

2.7.2 Защитные покрытия

Металлические защитные покрытия делятся на (1) **катодные**, потенциал которых в данной среде положительнее, чем потенциал защищаемого металла (для стали это никель, медь, олово и др.), которые защищают металл только механически, изолируя его от среды (основное требование к ним – беспористость) и (2) **анодные**, потенциал которых в данной среде отрицательнее, чем потенциал защищаемого металла, они защищают металл не только механически, но и электрохимически, становясь анодом и растворяясь в случае нарушения покрытия. Защищаемый металл при этом становится катодом. Для стали анодными покрытиями являются цинк, алюминий и др. Металлические покрытия наносят гальванически, погружением в расплавленный металл, распылением расплавленного металла; плакированием – совместной горячей прокаткой листов защищающего и защищаемого металлов.

Защитные покрытия на органической основе. Лакокрасочные покрытия. Их основу составляют пленкообразователи – органические вещества, способные образовывать пленку. Лаки – покрытия, состоящие только из пленкообразователя. Краски – покрытия, содержащие кроме пленкообразователя наполнители и пигменты. Дополнительный эффект достигается, если наполнителем является металл с меньшим значением потенциала, чем у защищаемого металла. К достоинствам лакокрасочных покрытий относится простота технологии и возможность защищать изделия сложной формы; к недостаткам – пористость, недолговечность и низкая температуростойкость. Наносят лакокрасочные покрытия кистью, краскораспылителем, окунанием, поливом, электростатически. **Резиновые** (гуммировочные) покрытия. Применяют для защиты металлов, работающих в агрессивных жидкостях. Наносят либо, обкладывая изделие листами сырой резины и вулканизируя ее (сшивка полимерных молекул между собой); либо приклеивая вулканизированные резиновые листы. **Пластмассовые** покрытия – полиэтилен, поливинилхлорид, полипропилен, фторопласты, эпоксидные и фенолформальдегидные смолы. Устойчивы к действию многих кислот и растворов солей. Наносятся плакированием, напылением, приклеиванием, в виде порошков с последующим сплавлением, в виде растворов.

Защитные покрытия на неорганической основе. Оксидные покрытия. Естественные оксидные пленки на поверхности металлов не всегда обладают защитным действием вследствие их рыхлости. Оксидированию подвергают углеродистые стали, сплавы алюминия и магния для защиты от атмосферной коррозии. **Фосфатные покрытия** получают обработкой стальных деталей в растворах фосфорной кислоты и ее солей. Сохраняют защитные свойства до 500°C. Фосфатную пленку обычно пропитывают маслами или покрывают лакокрасочными покрытиями. **Силикатные эмали** – стеклообразные легкоплавкие сплавы. Используют для аппаратуры, работающей при

повышенных температурах, давлениях, в сильно агрессивных средах. Обладают износостойкостью и жаростойкостью, однако, хрупкие при ударах и растрескиваются при резком перепаде температур.



а

б



в

Рисунок 28 – Процесс окраски подводной части корабля
а - до окраски, б - в процессе окраски, в - готовый вид окрашенного корабля

2.7.3 Электрохимическая защита

Основана на явлении поляризации – изменении электродного потенциала металла. Электрохимическую защиту подразделяют на протекторную, катодную и анодную. При *протекторной и катодной защите* происходит катодная поляризация. Протекторная основана на присоединении защищаемого изделия к металлу с более

отрицательным электродным потенциалом (протектору), а катодная – на присоединении к отрицательному электроду внешнего источника постоянного тока. При этом защищаемый металл становится катодом и перестает корродировать, а разрушается в первом случае протектор (Mg, Zn), а во втором – металл, присоединенный к положительному электроду внешнего источника тока (анод). **Анодная защита** основана на анодной поляризации. При анодной защите отрицательный полюс источника питания присоединяют к дополнительному электроду – катоду, а положительный - к защищаемой конструкции. При этом электродный потенциал защищаемого металла смещается в область потенциалов, в которой на его поверхности происходит образование защитной пленки. Этот вид защиты применяется только для металлов, которые способны пассивироваться в данной агрессивной среде.

2.7.4 Защита от коррозии на стадии проектирования

Выбор материалов должен учитывать свойства среды и основные параметры химико-технологического процесса – температуру, давление, механические нагрузки и др. Необходимо избегать **контакта металлов** с различной величиной электродного потенциала, т.к. при этом образуются пары анод-катод и скорость коррозии возрастает. Разнородные металлы необходимо изолировать друг от друга. В аппаратах не должно быть **застойных зон**, в которых скапливаются коррозионно-активные жидкости. Поверхность металлов не должна иметь **острых углов**, т.к. в таких местах концентрируются внутренние механические напряжения, что увеличивает скорость коррозии. В трубопроводах желательно избегать **турбулентного** (вихревого) режима течения жидкостей. Необходимо также исключать **неравномерность нагрева** отдельных частей конструкции и местного перегрева. В ряде случаев возможна замена металлов на более коррозионностойкие материалы (например, изготовление трубопроводов из специальных марок полимеров).

При эксплуатации систем обратного водоснабжения металл оборудования и трубопроводов со стороны воды подвергается интенсивной коррозии. Солеотложению и биобрастанию. В случае с морской водой, происходит постоянное движение воды в СОВ, трубопровод изготовлен из стали, то наиболее близкая область эксплуатации, при которой проводят защиту металла от коррозии с помощью лакокрасочных покрытий – это эксплуатация подводной части морских судов. Стандартными схемами окраски подводной части морских судов, проверенная многолетним опытом, это окраска по следующей схеме: грунтовочный слой, антикоррозионная эмаль на эпоксидной основе.

Сроки эксплуатации такой системы в зависимости от применяемого лакокрасочного покрытия варьируются от 5 лет до 15 лет при условии соблюдения условий подготовки поверхности и установленным требованиям к самому лакокрасочному материалу.

Таким образом, для защиты систем трубопроводов СОВ рекомендованы схемы защиты лакокрасочными покрытиями, применяемыми для защиты подводной части морских судов как наиболее простая, имеющая многолетнюю практику в применении, а также легкодоступность таких материалов.

2.8 Биокоррозия и биообрастание

Обычными конструкционными материалами для изготовления металлических труб и других металлоконструкций, эксплуатирующихся в воде, являются малоуглеродистые стали общего назначения, например, стали Ст3, Ст20 и т.д., в которых среднее количество углерода составляет 0,15...0,25%. Содержание марганца в этих сталях в среднем колеблется от 0,3 до 0,9%. Считается, что небольшие изменения в составе малоуглеродистых сталей оказывают влияние на их коррозионную стойкость, и что в природных водах они корродируют с одинаковой скоростью, не зависящей от их состава и структуры.

Известно, что микроорганизмы, особенно некоторые группы бактерий, способны участвовать в процессах электрохимической коррозии малоуглеродистых сталей, интенсифицируя их. Так, присутствие микроорганизмов в воде увеличивает скорость коррозии углеродистой стали на 30-35%. При этом отдельные штаммы коррозионно-активных бактерий способны вдвое увеличить скорость коррозии углеродистой стали. Скорость коррозии стали в присутствии наиболее коррозионноопасных культур составляет около 0,07 мм/год.

Основными возбудителями коррозии являются бактерии, относящиеся к физиологическим группам сульфатвосстанавливающих и тионовых бактерий, а также железобактерий и бактерий-нитрификаторов. Свой вклад в разрушение металлов вносят и другие микроорганизмы, выделяющие определенные метаболиты, слизи и способные к адгезии.

Микроорганизмы, участвующие в коррозии сталей в воде, по отношению к кислороду можно подразделить на две группы:

- аэробные бактерии, развивающиеся в присутствии кислорода (тионовые и железобактерии);
- анаэробные бактерии, развивающиеся в среде, лишенной кислорода (сульфат- и нитратвосстанавливающие бактерии).

Коррозионная активность микроорганизмов может проявляться как в аэробных, так и в анаэробных условиях, и может быть следствием деятельности сульфататредуцирующих, тионовых, нитрифицирующих и железooksисляющих бактерий.

В биокоррозионных процессах могут принимать участие и другие, неспецифические группы бактерий и другие группы организмов, присутствующие в воде и способные прикрепляться к твердым поверхностям. Например, известно, что очистные сооружения пропускают до 30% микроорганизмов (бактерии, водоросли, простейшие и т.д.), находящиеся в природной воде. Все они являются потенциальными обрастателями, способными вызывать коррозию в аэробных или анаэробных условиях.

Известно, что металлоконструкции, эксплуатирующиеся в воде, подвержены биообрастанию и биокоррозии, что приводит к ухудшению их технологических свойств и разрушению. Эти проблемы существуют в различных отраслях промышленности, в том числе и в системах водоснабжения.

Тенденция к биообрастанию обусловлена особенностями взаимодействия твердых поверхностей с веществами и биологическими объектами, особенно с объектами малых размеров, сравнимых с размерами коллоидных частиц. Согласно теории ДЛФО (теории лиофобных коллоидов), для того, чтобы произошла адгезия, бактерии должны приблизиться к поверхности на расстояние, соответствующее вторичному (10...15 нм) или первичному (0,5...1,0 нм) минимумам энергии.

Известно, что на поверхностях объектов, погруженных в воду, происходит адсорбция растворенных в воде неорганических и органических веществ, в том числе сахаров, аминокислот, белков, жирных и гуминовых кислот и других соединений, которые могут служить пищей для биообрастателей. Примечательно, что процесс адсорбции протекают быстро и насыщающие концентрации веществ на поверхности достигаются в течение десятков минут.

Основным механизмом транспорта неподвижных и подвижных микрообрастателей, включая бактерий, из-за малой скорости плавания подвижных форм является течение. Но при этом подвижные бактерии, как и другие микрообрастатели, до некоторой степени избирательны по отношению к субстратам, на которые они оседают, привлекаемые одними из них и отпугиваемые другими.

Закономерно, что определенные химические и физические факторы поверхности стимулируют или ингибируют оседание и прикрепление к ней микрообрастателей. Эти факторы могут действовать контактно или дистантно.

При этом известно, что уже существующая пленка биообрастания стимулирует оседание и прикрепление микрообрастателей сильнее, чем чистая поверхность. Твердые поверхности, таким образом, могут активно влиять на обрастание и могут быть аттрактантными, токсичными, биоцидными, репеллентными.

Сообщества микрообрастания представлены преимущественно бактериями, диатомовыми водорослями, а также простейшими. Так, в сформированном биоценозе обрастания бактерии в совокупности с диатомовыми водорослями могут охватывать более 99% общей численности микроорганизмов. Скорость микрообрастания достаточно велика. Так, уже через 1 час на погруженных в воду предметах можно наблюдать осевших и прикрепившихся бактерий.

Сообщества обрастания развиваются по общим законам биологической сукцессии. Эти сообщества нередко называют бактериально-водорослевыми пленками, так как на всех стадиях в них доминируют бактерии и диатомовые водоросли. По современным представлениям, первыми на твердой поверхности, погруженной в воду, оказываются копиотрофные (быстрорастущие) виды бактерий. Уже через 1-2 часа или раньше они прикрепляются к ней.

Эти голодающие карликовые клетки могут расти только при высоких концентрациях питательных веществ – в условиях, которых обычно не бывает в олиготрофных (чистых) водах. Однако на твердых поверхностях, где адсорбированы значительные количества органических и неорганических веществ, бактерии способны к их быстрой утилизации и к высокой скорости роста. Истощив запасы пищи на субстрате, на котором они поселились, копиотрофы делают среду благоприятной для развития олиготрофных форм, растущих при низких концентрациях питательных веществ.

Общий порядок оседания микроорганизмов из планктона и колонизации искусственных субстратов следующий: бактерии, дрожжи, гетеротрофные жгутиконосцы, почти одновременно с последними – диатомовые водоросли, и наконец, - инфузории. Порядок может быть также таким: бактерии, диатомовые водоросли, автотрофные жгутиконосцы, гетеротрофные жгутиконосцы, амёбы, солнечники, инфузории.

В количественном отношении, как показано в работах Раилкина и др., в зрелом сообществе микрообрастания при общем количестве 10^6 клеток на 1 см^2 обросшей поверхности соотношение численностей «бактерии : диатомовые водоросли : гетеротрофные жгутиконосцы» составляло соответственно 640:4:1. При этом на долю остальных одноклеточных организмов (дрожжей, автотрофных жгутиконосцев, саркодовых и инфузорий) приходилось всего около 0,15% от общей численности клеток.

Экспериментально доказано, что бактерии стимулируют развитие диатомовых водорослей и, таким образом, способствуют наступлению автотрофной фазы сукцессии. В развивающемся сообществе между численностями различных групп микроорганизмов (палочковидных бактерий, кокков, диатомовых водорослей и др.) устанавливаются статистически значимые корреляции, что служит косвенным доказательством взаимодействия между ними. Совокупность этих и ряда других факторов гово-

рит в пользу того, что развитие микрообрастания протекает по типу автогенной сукцессии, т.е. направляется в основном биологическими взаимодействиями, а не влиянием внешних, например сезонных факторов.

Особый практический интерес представляют сведения о том, что нарушенные сообщества восстанавливаются в течение 3-9 дней и лишь в отдельных случаях несколько дольше. Поэтому механическая очистка поверхностей от биообрастания без применения биоцидов не всегда эффективна. При этом в восстановившихся сообществах число видов нередко бывает даже большим, чем в исходных, ненарушенных сообществах.

Это, возможно, связано с появлением свободных участков, куда могут осесть новые организмы со стимулирующими их развитие веществами, освобожденными при частичном разрушении микроорганизмов в этих сообществах. Временное прерывание их развития не может нарушить общей направленности (детерминированности) сукцессионного процесса.

Известно, что полная механическая очистка поверхностей от микрообрастания должна повторяться в морских условиях не реже, чем один раз в три дня, чтобы быть эффективной. Морские и пресноводные сообщества обрастания, будучи «разобраны на составные части», т.е. удалены с твердой поверхности в воду так, чтобы не повредить микроорганизмы, сами собираются из суспензии на горизонтальной поверхности, восстанавливая свою первоначальную видовую, численную и пространственную структуру в порядке, соответствующем сукцессионной последовательности их основных групп, но со скоростью более высокой, чем скорость сукцессии, и не зависящей от ее стадии. Наблюдаемое явление было названо самосборкой сообществ. Самосборка протекает 12...24 ч, независимо от того, на какой стадии развития находилось сообщество обрастания.

Жизненный цикл обрастателей можно представить состоящим из двух частей – планктонной и перифитонной, а также трех периодов – репродукции, расселения и роста. Непродолжительная планктонная жизнь протекает во временной среде обитания – в толще воды. Ее ведут расселительные формы (микроорганизмы, личинки беспозвоночных, споры макроводорослей), которые разносятся течением и сами активно (или пассивно) оседают на твердые субстраты. В планктонный период обрастатели могут проходить некоторые этапы своего развития. Но в планктоне микроорганизмы плохо защищены от хищников и случайных элиминирующих факторов, и их смертность обычно высока.

Перифитонная (прикрепленная) как основная часть жизни обрастателей более продолжительна, протекает на твердой поверхности, точнее – на границе раздела твердой и жидкой сред и состоит из ростового и репродуктивного периодов. На этой

стадии цикла они в меньшей степени подвержены действию элиминирующих факторов. При этом живые организмы, поселяющиеся на границах раздела фаз или около них, приспособливают окружающую их среду к своим потребностям, создавая потоки вещества и энергии между различными средами, и структурируют пространство вокруг себя.

Таким образом, сообщество биообрастания представляет собой динамичную систему, в которой организмы могут переходить из перифитона (обрастания) в планктон и обратно. Для того, чтобы попасть в планктон и быть перенесенными течением к новым обрастаемым поверхностям, микроорганизмы должны быть смыты с поверхности либо открепиться от нее сами. Такая особенность адгезии микроорганизмов определяет не только степень колонизации ими различных материалов, но и их расселение.

Большую роль в пассивном поступлении микроорганизмов в планктон играет детрит, как в донных осадках, так и в толще воды. Подвижные микроорганизмы могут самостоятельно уходить с поверхности, в том числе с частиц детрита.

Несмотря на динамичность сообщества обрастания, вектор их развития направлен на прогрессивное увеличение численности организмов и их биомассы. Организмы, переходящие из обрастания в планктон, делают это не массово и не одновременно, поскольку сроки размножения и расселения разных видов не совпадают, а сосредоточены по времени и по сезонам.

Таким образом, несмотря на разнообразие сообществ обрастания, различия в видовом составе и структуре, они развиваются, имея общие этапы: транспорт, оседание, прикрепление, развитие и рост. При этом анализ закономерностей колонизационных процессов является основой для разработки методов экологически безопасной защиты от биообрастания, а также для экологического прогнозирования развития биообрастаний. Зная сроки массового развития видов, вызывающих помехи в работе технических объектов, можно своевременно провести мероприятия, снижающие его негативные последствия или вовсе предотвращающие его.

Точно такому же воздействию подвергается и подводная часть морских судов. В состав биоценозов на твердых субстратах, входят как прикрепленные (обрастатели), так и подвижные формы, которые живут среди них и находят там убежище, пищу, место нереста и т.д. Среди обрастателей наиболее часто встречаются двустворчатые моллюски, усоногие ракообразные, мшанки, гидроиды, полихеты, асцидии, кораллы, губки, водоросли, микроорганизмы. Подвижные вида обрастания представлены преимущественно моллюсками, полихетами, ракообразными рыбами. Наиболее распространенным и доступным методом защиты от обрастания является применение ЛКМ, содержащих биоцидные добавки. Выщелачиваясь в окружающую среду, биоциды

препятствуют оседанию и /или прикреплению обрастателей. Срок службы таких покрытий варьируется от 18 до 60 месяцев.

Предсказуемо обрастания трубы водовода представлены сообществами с доминированием мидий и баянусов. Количественные показатели указывают на достаточно комфортное существование сообществ обрастателей. Судя по размерам осевших обрастателей, возраст сообществ можно определить, как 1...1,5 года. Хотя, обрастания на дне трубопровода могут быть более старыми – около 2 лет. Вероятнее всего, это обуславливается тем, что во время осушки трубопровода в этом участке (у дна) остаётся вода.

Осушение трубопровода в зимний период на срок около недели может быть недостаточным для гибели баянусов и мидий, т.к. и баянусы, и мидии способны выносить высыхание на такой срок. Более того, низкие температуры способствуют этому, только если не происходит длительного промерзания и эти виды способны выдерживать промерзание при -20°C в течение 1...2 часов.

Формирование полноценного обрастания в трубопроводе происходит достаточно быстро (менее чем за 1 год).

Наличие различных размерных стадий баянусов и мидий свидетельствует о более или менее круглогодичном оседании их личинок, поэтому для более эффективной борьбы с обрастаниями необходимо не только осушение трубы, но и её очистка от обрастателей [17 - 25].

3. ОГНЕЗАЩИТА СТАЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

3.1 Огнестойкость стальных конструкций

Огнестойкость строительных конструкций – способность конструкции сохранять несущие и (или) ограждающие функции в условиях пожара. Предел огнестойкости конструкции — промежуток времени (в минутах) от начала огневого воздействия в условиях стандартных испытаний до наступления одного из нормированных для данной конструкции предельных состояний. Классификация строительных конструкций по огнестойкости необходима для определения возможности их применения в зданиях, сооружениях и пожарных отсеках определенной степени огнестойкости или для определения степени огнестойкости зданий, сооружений и пожарных отсеков [26, 27].

Наступление пределов огнестойкости несущих и ограждающих строительных конструкций в условиях стандартных испытаний или в результате расчетов устанавливается по времени достижения одного или последовательно нескольких из следующих признаков предельных состояний:

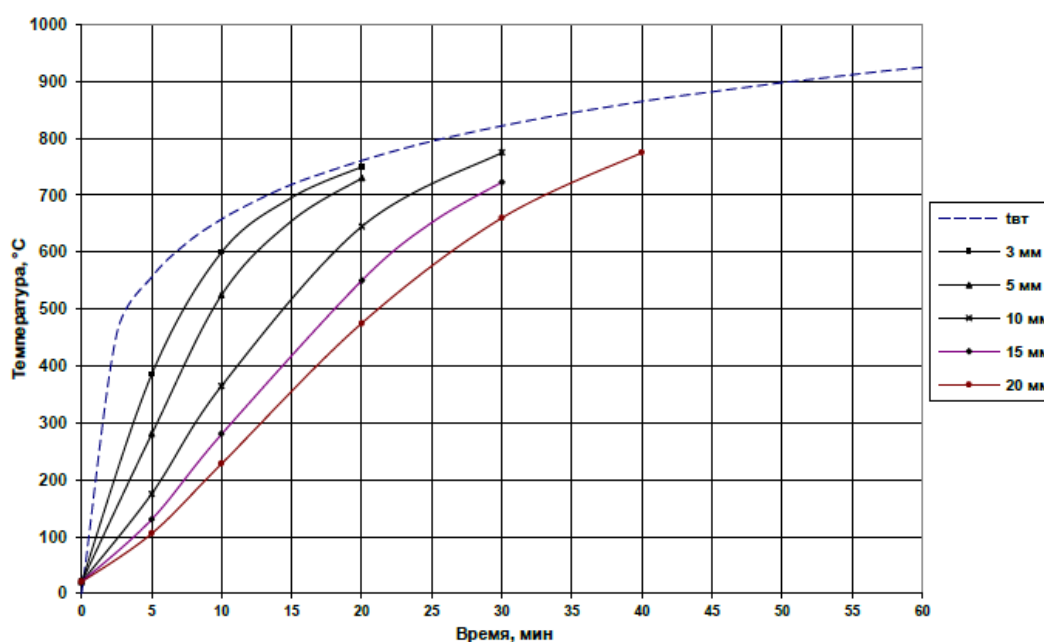
1. Потеря несущей способности (R).
2. Потеря целостности (E).
3. Потеря теплоизолирующей способности вследствие повышения температуры на необогреваемой поверхности конструкции до предельных значений (I).
4. Достижение предельной величины плотности теплового потока на нормируемом расстоянии от необогреваемой поверхности конструкции (W) [27].

Предельное состояние стальных конструкций наступает в результате потери прочности или за счет потери устойчивости конструкции или её элементов. Обоим случаям соответствует определенная температура нагрева металла, называемая критической. Значение критической температуры зависит от многих факторов: нагрузки на конструкцию, схемы нагружения, площади сечения и характера воздействия пламени на конструкцию.

Для унификации поведения при пожаре разнообразных профилей сечения конструкций, используют понятие «приведенная толщина металла», характеризующееся отношением площади поперечного сечения металлической конструкции к периметру ее обогреваемой поверхности.

Часто в инженерной практике, для упрощения расчетов, критическая температура принимается как 500°C [28].

Изменение температуры нагрева стальных конструкций без огнезащиты, в зависимости от приведенной толщины металла и времени температурного воздействия стандартного пожара определяется по номограмме (рисунок 29), промежуточные значения определяются методом линейной интерполяции.



$t_{вт}$ – стандартная температурная кривая по ГОСТ 30247.0;
 $\delta_{пр}$ – приведенная толщина металла: 3 мм, 5 мм, 10 мм, 15 мм, 20 мм.

Рисунок 29 – Номограмма прогрева незащищенных стальных конструкций при стандартном температурном режиме

Расчет предела огнестойкости строительных конструкций сводится к решению двух задач: статической и теплотехнической. Целью статической задачи является определение несущей способности конструкции с учетом изменения свойств стали при высоких температурах, т.е. определения критической температуры в момент наступления предельного состояния при пожаре. В результате решения теплотехнической задачи определяется время нагрева стали от начала действия пожара до достижения в расчетном сечении критической температуры, т.е. решение этой задачи позволяет определить фактический предел огнестойкости конструкции, зависящий от толщины элементов и величины действующих напряжений, то есть для обеспечения требуемого предела огнестойкости строительных конструкций должна предусматриваться огнезащита. Требуемый предел огнестойкости строительной конструкции – минимальный предел огнестойкости, которым она должна обладать для удовлетворения требованиям пожарной безопасности [29].

При определении параметров огнестойкости зданий и сооружений для сравнения поведения различных рассматриваемых объектов при максимально приближен-

ных условиях пожара возникает необходимость выбора температурного режима. Температурный режим пожара – изменение температуры на различных этапах развития пожара.

В области стандартизации огневых испытаний для конструкций регламентируются следующие температурные режимы: «стандартный» (целлюлозный), наружный, медленно развивающийся (тлеющий) и углеводородный режим (рисунок 30).

Требования к пожарно-техническим характеристикам некоторых строительных конструкций в определенных случаях могут быть более низкими по сравнению с требованиями к элементам, используемым в качестве противопожарных преград внутри здания. Например, наружные стены зданий могут подвергаться воздействию внешнего пожара, распространяющегося от соседнего здания или из окон зданий. Учитывая особенности внешнего пожара для оценки пределов огнестойкости наружных строительных конструкций, используется наружный температурный режим. При горении материалов, способных поддерживать тление, огнестойкость элементов должна определяться в условиях медленно развивающегося (тлеющего) температурного режима, учитывающего начальную стадию развития пожара. Углеводородный температурный режим пожара учитывает реальные условия пожара при горении углеводородного топлива, к которому относятся *легковоспламеняющиеся* и горючие жидкости и сжиженные углеводородные газы. Углеводородный режим, характеризующийся высокотемпературным воздействием и избыточным давлением, имеет вероятность возникновения при аварии на объектах НГК, морских стационарных платформах и танкерах, заводах по производству и хранению сжиженных природных газов (СПГ) и других объектах топливно-энергетического комплекса [30 - 32].

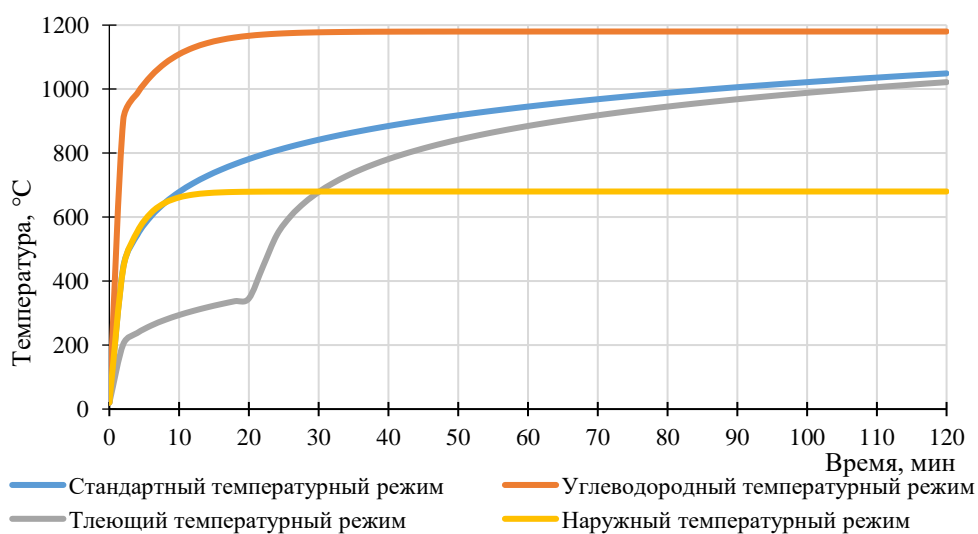


Рисунок 30 – Температурные кривые пожара

В целях приближения к реальным условиям, испытания на огнестойкость следует проводить при температурных режимах, соответствующих условиям эксплуатации строительных конструкций. Общие требования к методам испытаний строительных конструкций на огнестойкость при стандартных условиях теплового воздействия для установления пределов огнестойкости описываются в ГОСТ 30247.0-94 [32] и являющийся методологической основой для проведения огневых испытаний в России. Требования к альтернативным температурным режимам, учитывающим реальные условия пожара, методам испытаний строительных конструкций, подвергнутых огневому воздействию, на удар, а также к способам измерения теплового потока, установлены в ГОСТ Р ЕН 1363-2-2014 [30], а также метод определения их огнезащитной эффективности установлены в ГОСТ Р 53295-2009 [28].

Разрушительное воздействие на целостность многих сталей, имеющих температуру охрупчивания в диапазоне от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, и конструктивных соединений, например, сварных швов, оказывает криогенное воздействие газов, сжатых до жидкого состояния, находящихся при сверхнизких – криогенных температурах (ниже $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$). В стандарте ГОСТ Р 71127-2023 «Нефтяная и газовая промышленность. Средства защиты строительных конструкций от воздействия криогенных сред. Общие требования. Методы испытаний» используется жидкий азот для определения эффективности средств огнезащиты при криогенном воздействии [33].

3.2 Способы повышения пределов огнестойкости стальных конструкций

Скорость нагрева стальных конструкций в условиях пожара зависит от следующих факторов: интенсивность теплового излучения, приведенная толщина металла, способ огнезащиты и др. Одним из способов для предотвращения распространения пожара и обеспечения устойчивости зданий и сооружений при пожаре является пассивная огнезащита.

В целом, разделяют три различных способа огнезащиты стальных конструкций: нанесение интумесцентных красок, штукатурных составов и применение конструктивной огнезащиты конструкций (плиты, скорлупы, рулоны) [34]. Схема по средствам и способам огнезащиты стальных конструкций представлена на рисунке 31.

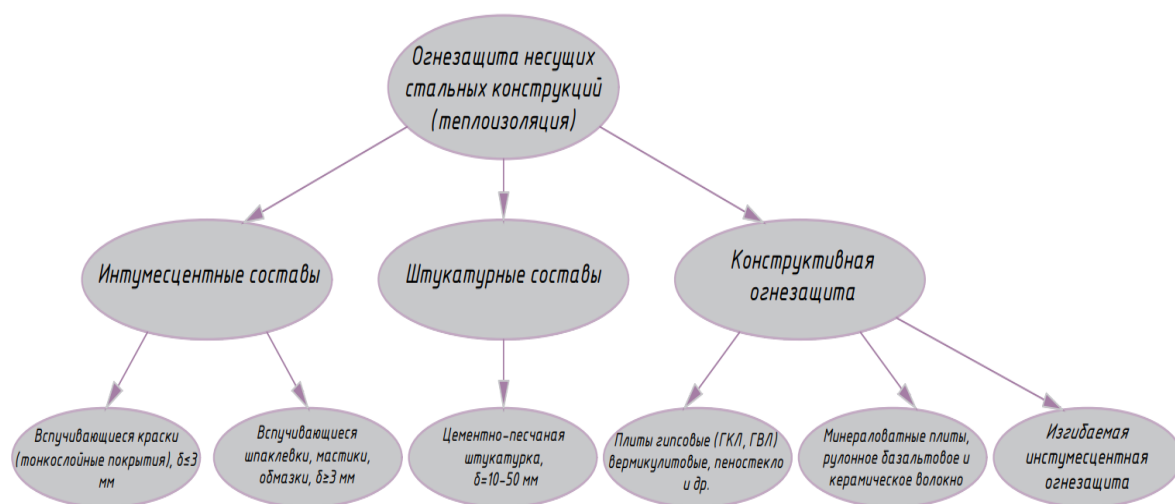


Рисунок 31 – Схема по средствам и способам огнезащиты стальных конструкций

3.2.1 Тонкослойные вспучивающиеся огнезащитные покрытия

Интумесцентные (вспучивающиеся) покрытия расширяются под воздействием высокой температуры, образуя пенококсы, формирующий термический барьер (рисунок 32).

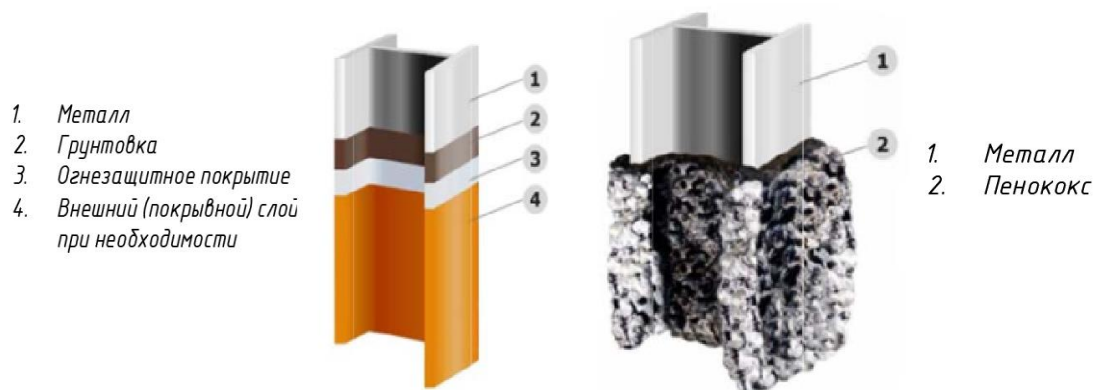


Рисунок 32 – Тонкослойное вспучивающееся покрытие до и после огневого воздействия

Увеличиваясь в объеме и уменьшаясь по плотности, интумесцентные покрытия замедляют нагрев стали и продлевают время до достижения предельного состояния (рисунок 32).

Важным компонентом итумесцентной краски является связующее, обладающее следующими основными функциями: эластичность, твердость, долговечность, позволяющие получить качественное, бездефектное, прочное огнезащитное покрытие. В

зависимости от вида связующего, различают акриловые, эпоксидные, полиуретановые интумесцентные покрытия. При использовании на поверхностях, подверженных контакту с водой или влажной средой, эффективность защиты основания снижается из-за возможного вымывания соединений, ответственных за вспучивание [34].

3.2.2 Штукатурные составы

Огнезащитная штукатурка представляет собой плотный водный раствор смеси связующего и наполнителя, в своем составе имеющая различные негорючие неорганические вещества и материалы. Огнезащитные штукатурные составы толщиной 10-50 мм обеспечивают пределы огнестойкости до 240 минут в зависимости от конструкции [35] (рисунок 33).

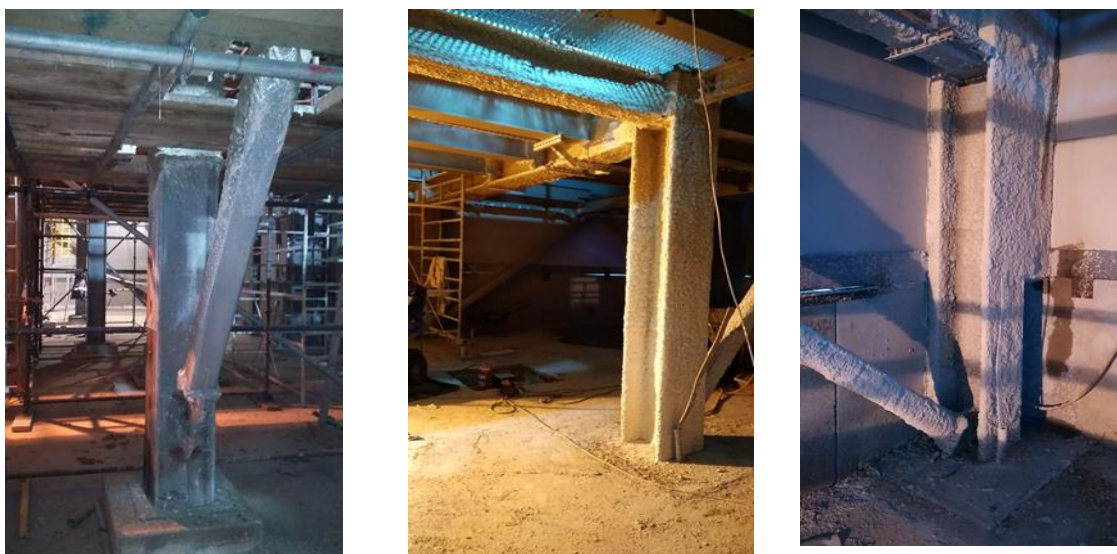


Рисунок 33 – Стальные конструкции с нанесенными огнезащитными штукатурными составами

В зависимости от основного наполнителя, различают глиняную, известковую и цементную штукатурки с огнезащитной эффективностью 120 минут. Цементно-песчаная штукатурка рекомендуется для защиты колонн, ригелей, связей и узлов сопряжения между элементами. Из-за невысокой влагостойкости применение гипсовых штукатурок возможно только внутри помещений с относительной влажностью воздуха не более 70%.

3.2.3 Конструктивная огнезащита

Применение конструктивной огнезащиты считается наиболее эффективным методом защиты конструкций зданий и сооружений от воздействия высокой температуры при пожарах. Перспективной основой теплоизоляционных материалов и изделий являются базальтовые супертонкие волокна (БСТВ), изготавливаемые исключительно из

базальтов без примесей других минералов [36]. Теплоизоляционные изделия на основе БСТВ практически не имеют альтернативы в таких отраслях, как энергетическое (тепловое, атомное) судостроение и авиастроение, в строительстве, основным направлением применения которого является повышение огнестойкости конструкций. На рис. 34-35 изображены огнезащитные чехлы, изготовленные из кремнеземной ткани, БСТВ и керамических матов. Такие чехлы обеспечивают огнезащитную эффективность более 180 мин [37].

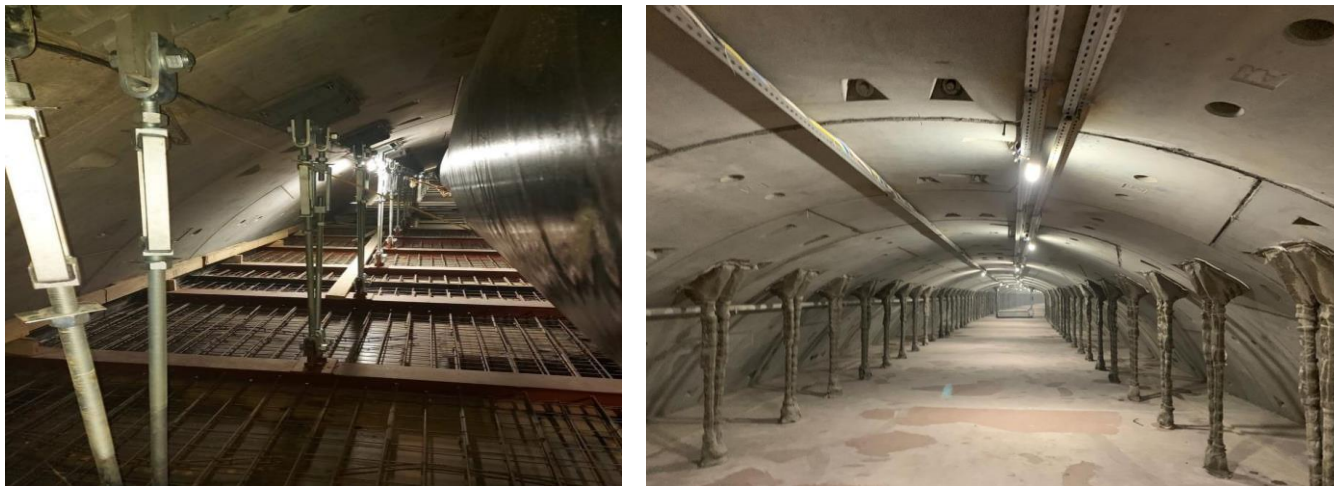


Рис. 34 – Огнезащита стальных талрепов в метрополитене

Минеральная вата различной плотности, относящаяся к конструктивной огнезащите, широко распространена не только в жилом строительстве, общественных зданиях, но и используется для защиты морских сооружений. Для обеспечения конструктивной огнестойкости морских судов и платформ, изоляционные материалы, как правило, должны быть негорючими, либо слабораспространяющие горение.

Технические решения по повышению огнестойкости стальных конструкций с минеральной ватой также могут использоваться при проектировании легких стальных тонкостенных конструкций.

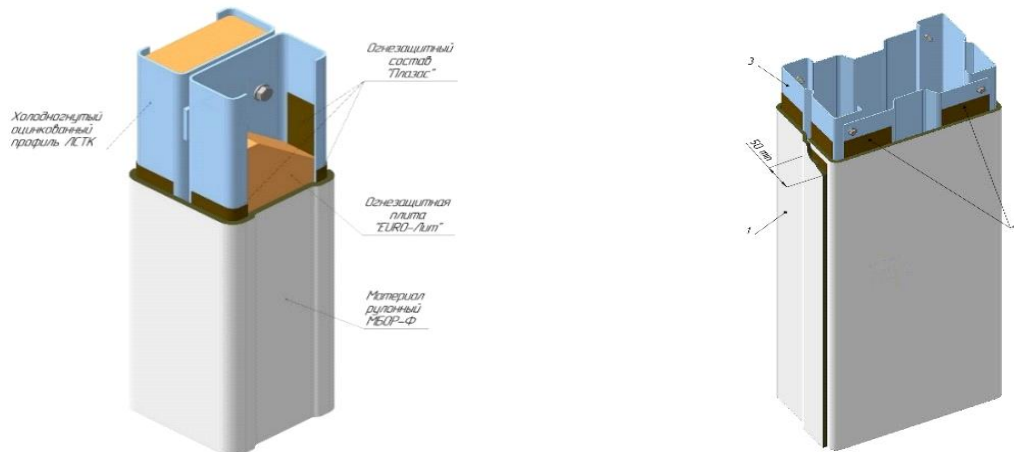


Рисунок 35 – Решение конструктивной огнезащиты стального профиля

В качестве конструктивной защиты также используют различные плитные материалы, например, на основе цементного связующего с легким минеральным наполнителем, армированные стеклосеткой. Плиты предназначены для повышения огнестойкости всех видов конструкций, устройства огнестойких перегородок, стен, огнезащиты кабельных линий, воздухопроводов и других инженерных конструкций, изготовления звукопоглощающих и огнестойких изделий, а также декоративной отделки зданий и сооружений. Такие плиты применяют в гражданском, промышленном строительстве, на объектах нефте- и газодобычи, нефте- и газопереработки, а также в строительстве транспортных тоннелей, метрополитенов, путепроводов, объектов инфраструктуры железнодорожного транспорта, эксплуатируемых во всех климатических районах.

В классификации средств огнезащиты необходимо выделить относительно новый вид огнезащиты - изгибаемую (рулонную) интумесцентную огнезащиту, которая наносится «сухим» способом и при этом вспучивается при огневом воздействии (рисунок 36). Образование пенококса происходит во всех трех измерениях (верх, вниз и вдоль поверхности) - «3-dimension».



Рисунок 36 – Защищенные интумесцентной сеткой стальные конструкции, в том числе и для наружной эксплуатации в морском климате

Данное средство огнезащиты можно отнести к отдельному классу, поскольку оно сочетает характерные признаки как для конструктивного материала, так и вспучивающихся покрытий. Пенококк образуется в виде равномерного вспучивающегося «пушистого» покрытия, обволакивающего поверхность конструкции, отсутствуют растрескивания, отвалившиеся части и т.д.

Перечислим несколько перспективных направлений и преимуществ перед ранее известными средствами огнезащиты:

- совместимость со всеми ранее нанесенными огнезащитными или антикоррозионными покрытиями на стальные конструкции, поскольку сетка просто бесконтактно «оборачивается» вокруг поверхности конструкции;

- отсутствие требований к специальной подготовке защищаемой поверхности (грунтование, обеспыливание и обезжиривание) перед монтажом; требования предъявляются исключительно к антикоррозионным работам;

- монтаж, эксплуатация и ремонт при температурах от -60°C до $+90^{\circ}\text{C}$ в таких условиях большинство огнезащитных покрытий уже теряют эксплуатационные свойства), влажности 100%; при наличии осадков и порывов ветра, допускающих работу согласно требованиям техники безопасности труда и уровню квалификации персонала;

- ремонт и замена поврежденного участка огнезащитного покрытия силами собственного персонала службы эксплуатации;

- простота периодического или контрольного осмотра ответственных узлов стальных конструкций, с последующим восстановлением огнезащитного покрытия;

- возможность проектирования огнезащиты легких стальных тонкостенных конструкций (ЛСТК) за счет малого веса и занимаемого объема;

- широкий диапазон исполнения в насыщенных цветах для решения различных архитектурно-эстетических задач [38].

ЛИТЕРАТУРА

1. Солнцев Ю. П. Материаловедение: Учебник для вузов. Изд.7 стереотип. / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2020., 784 с. ISBN 078-5-93808-345-6
2. Солнцев, Ю.П. Материаловедение. Применение и выбор материалов: учебное пособие / Ю.П. Солнцев, Е.И. Борзенко, С.А. Вологжанина – СПб.: Химиздат, 2007. – 200 с. ISBN 978-5-93808-140-6
3. Колесов, С.Н. Материаловедение и технология конструкционных материалов: / С.Н. Колесов, М.С. Колесов. – М.: Высшая школа. 2007.– 535 с.
4. Гнесин, Г.Г. Энциклопедический словарь по материаловедению: в 2 т. / Г. Г. Гнесин; под ред. В. В. Скорохода; Нац. Акад. наук Украины, Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича. Терминологический словарь. - Санкт-Петербург: Наука, 2013. - 261, ISBN 978-5-02-038204-6.
5. ГОСТ Р 70817-2023 «Сталь и сплавы. Наименования и основные обозначения марок».
6. ГОСТ 380-2005 «Сталь углеродистая обыкновенного качества».
7. ГОСТ 5632-2014 «Легированные нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные».
8. ГОСТ 4832-95 «Чугун Литейный»
9. Закалка углеродистых сталей: Методические указания к лабораторной работе: / В. Н. Коробко [и др.]; СПбГТИ(ТУ). Каф. теорет. основ материаловедения. – СПб., 2010. – 22 с.
10. Лахтин, Ю.М. Материаловедение: учебник для вузов. / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. – М.: Альянс, 2009. – 528 с.
11. Сильман, Г.И. Материаловедение: / Г.И. Сильман. – М.: Academio, 2008. – 335 с.
12. Материаловедение: учебное пособие для вузов / Г.Г. Бондаренко [и др.]. – М.: Высшая школа. 2007, – 360 с.
13. Карпман, М.Г. Материаловедение и технология металлов: учебное пособие для вузов / М.Г. Карпман, Г.П. Фитисов, В.М. Матюнин. – М.: Высшая школа. 2007. – 862 с.
14. Богданов С.П. Получение покрытий на порошках методом йодного транспорта / С.П. Богданов // Физика и химия стекла. - 2011, Т.37, № 2. - С. 229-237.
15. Солнцев, Ю.П. Нанотехнологии и специальные материалы: учебное пособие для вузов / Солнцев Ю.П. [и др.] - СПб.: «ХИМИЗДАТ», 2009 г., 336 с.
16. Коробко, В. Н. Иллюстративный материал для лекций по курсу "Материаловедение": учебное пособие [Электронный ресурс] / Коробко В.Н., Сычев М.М., Горянина Г.Е. // СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2012. - Режим доступа: <http://bibl.lti-gti.ru>

17. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий – Л.: Химия, 1989 – 384 с.
18. Кондрашов Э. К. Лакокрасочные материалы и покрытия на их основе в машиностроении: [монография] / Э. К. Кондрашов. - Москва: Пэйнт-Медиа, 2021. - 255 с. : ил., табл.: 25 см - (Серия: Лакокрасочные материалы и их применение).; ISBN 978-5-902904-14-4.
19. Шевченко, В.Я., Шилова, О.А., Кочина, Т.А, Барина, Л.Д., Белый, О.В. Ресурсосбережение и безопасность на транспорте за счет внедрения экологически безопасных защитных покрытий / В. Я. Шевченко [и др.]. - Физика и химия стекла. - 2019. - Т. 45, № 1. - С. 3-15.
20. Бурлов В.В., Алцыбеева А.И., Кузинова Т.М. Система защиты от коррозии оборудования переработки нефти – СПб.: ЦОП «Профессия», 2015 – 336 с.
21. Терентьев В.И., Караван С.В., Павловец Н.М. Борьба с коррозией в системах водоснабжения – СПб: «Просвет Науки», 2007.- 328 с.
22. Ильичев В.Д., Виноградов М.Е., Гусев М.В. [и др]. Обрастание и биокоррозия в водной среде – «Наука», 1981 - 277с.
23. Карпов В.А., Ковальчук Ю.Л., Полтаруха О.П., Ильин И.Н. Комплексный подход к защите от морского обрастания и коррозии – Т-во научных изданий КМК, 2007 – 156 с.
24. Раилкин А.И. Процессы колонизации и защита от биообрастания [Текст] / А. И. Раилкин; С.- Петерб. гос. ун-т. Биол. НИИ СПбГУ. - Санкт-Петербург : Изд-во С-Петербург. гос. ун-та, 1998. - 269 с. : ил. табл.; 22 см.; ISBN 5-288-02040-X : 300 экз.
25. Зевина Г.Б., Лебедев Е.М. Морское обрастание.// Биоповреждения материалов и изделий в пресных и морских водах (справочник) М: МГУ, 1971 с.88-158.
26. СП 2.13130.2020. Системы противопожарной защиты. Обеспечение огнестойкости объектов защиты [Электронный ресурс]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/565248963> (дата обращения: 08.12.2021).
27. Федеральный закон от 22.07.2008 N 123-ФЗ. “Технический регламент о требованиях пожарной безопасности” (с изменениями и дополнениями) [Электронный ресурс]. URL: <https://base.garant.ru/12161584/> (дата обращения: 08.12.2021).
28. ГОСТ Р 53295-2009. Средства огнезащиты для стальных конструкций. Общие требования. Метод определения огнезащитной эффективности [Электронный ресурс]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200071913> (дата обращения: 25.10.2021).
29. Гравит М.В. Огнестойкость легких стальных тонкостенных конструкций: монография / М. В. Гравит, И. И. Дмитриев. – СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2020. – 213 с. ISBN 978-5-7422-7032-4
30. ГОСТ Р ЕН 1363-2-2014. Конструкции строительные. Испытания на огнестойкость. Альтернативные и дополнительные методы

31. СТО АРСС 11251254.001-022-1 Методические рекомендации по разработке проекта огнезащиты стальных конструкций.
32. ГОСТ 30247.0-94. Конструкции строительные. Методы испытаний на огнестойкость. Общие требования [Электронный ресурс]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/9055248> (дата обращения: 11.12.2021).
33. ГОСТ Р 71127-2023 «Нефтяная и газовая промышленность. Средства защиты строительных конструкций от воздействия криогенных сред. Общие требования. Методы испытаний».
34. Zybina O, Gravit M. Intumescent Coatings for Fire Protection of Building Structures and Materials. Springer Series on Polymer and Composite Materials. 2020. Publisher Springer International Publishing. XI, p.210. ISBN 978-3-030-59422-0.
35. Гравит М. В., Шабунина Д.Е. Штукатурные составы как огнезащита стальных конструкций объектов нефтегазового комплекса // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация, №. 3, 2022, С. 46-55.
36. Прусаков В.А., Гравит М.В., Симоненко Я.Б. Базальтовое супертонкое волокно как основа матрицы огнестойкого заполнения деформационных швов в строительных конструкциях // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49. № 1. С. 89-96.
37. Прусаков В.А., Гравит М.В., Антонов С.П. Огнестойкое многослойное изделие для огнезащиты строительных конструкций. Патент на изобретение RU 2725720 С1, 2020.07.03.
38. Гравит М.В., Прусаков В.А., Коротин И.Г., Тимофеев Н.В., Симоненко Я.Б. Итумесцентная конструктивная изгибаемая огнезащита для строительных конструкций и кабельных линий. Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety. 2020; 29(3): 18-32. <https://doi.org/10.22227/PVB.2020.29.03.18-32>

Кафедра теоретических основ материаловедения

Учебное пособие

**Строительное материаловедение.
Металлы и сплавы**

Максим Максимович Сычев
Марина Викторовна Гравит
Ольга Александровна Зыбина
Юлия Николаевна Дмитриева
Семен Владимирович Дьяченко
Анастасия Максимовна Сычева

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60x90 1/16

Печ. л. 5,1. Тираж 100 экз.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)
(СПбГТИ(ТУ))

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., дом 24-26/49 литера А
Типография издательства СПбГТИ(ТУ)



Сычев Максим Максимович

Лауреат премии им. И.В. Гребенщикова РАН, премий им. Б.Л. Розинга и П.П. Ваймарна, награжден медалью «За вклад в реализацию государственной политики в области образования» Минобрнауки РФ. Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Теоретических основ материаловедения Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). Председатель российского отделения международного дисплейного общества (SID).



Гравит Марина Викторовна

Кандидат технических наук, доцент по специальности «Промышленная и пожарная безопасность», академик Национальной Академии наук пожарной безопасности (НАНПБ). Научный консультант и ведущий научный сотрудник ряда компаний с профилем деятельности в строительстве и пожарной безопасности. Доцент Высшей школы промышленно-гражданского и дорожного строительства Инженерно-строительного института ФГАОУ ВО СПбПУ, представитель ИСИ ФГАОУ ВО СПбПУ в ТК 274 «Пожарная безопасность». Автор более 250 статей и трех монографий.



Дмитриева Юлия Николаевна

Кандидат технических наук, генеральный директор ООО «НИПРОИНС». Соавтор более 30 научных работ, в том числе двух патентов. Председатель Комитета по лакокрасочным материалам для судостроения в Ассоциации производителей лакокрасочных материалов «СОЮЗКРАСКА». Научно-исследовательская деятельность относится к области лакокрасочных покрытий различного назначения, биоцидам, пленкообразующим материалам, отвердителям для эпоксидных смол.



Зыбина Ольга Александровна

Доктор технических наук, доцент, заместитель начальника университета по научной работе СПбУГПС МЧС России, зав. кафедрой «Пожарная безопасность» Инженерно-строительного института ФГАОУ ВО СПбПУ. Представитель ООО «Холдинга Гефест» в ТК 274 «Пожарная безопасность». Входит в состав редакционных коллегий высокорейтинговых специализированных российских и зарубежных журналов. Ведущий научный сотрудник в ряде организаций по профилю пожарная безопасность. Автор более 300 статей и двух монографий.



Дьяченко Семен Владимирович

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Санкт-Петербургского Государственного Технологического института (технического университета); многократный победитель научных конкурсов Российского научного фонда, Российского фонда фундаментальных исследований, программы УМНИК, Комитета по науке и высшей школе Правительства Санкт-Петербурга, участник проектов Фонда развития промышленности и Программы развития Концерна ВКО «Алмаз - Антей». Специалист в области физико-химических методов анализа и контроля механических, электрических и магнитных свойств материалов, аддитивных технологий.



Сычева Анастасия Максимовна

Доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Строительные материалы и технологии» ФГБОУ ВО «Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I». Автор более 200 учебно-методических, научных работ и 150 изобретений. Область научных интересов – разработка новых материалов для гражданского, военного и специального строительства.