

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет

Р.П. Заднепровский, А.В. Дяшкин

**МАТЕРИАЛЫ:**  
**ФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**  
**И ИХ РЕГУЛИРОВАНИЕ**

Учебное пособие

В двух частях

Часть 1



© Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Волгоградский государственный  
архитектурно-строительный университет», 2012

Волгоград  
ВолгГАСУ  
2012

УДК 691.620  
ББК 30.3  
З 155

*Рецензенты:*

доктор технических наук, профессор Волгоградского государственного  
технического университета (ВГТУ) *Л.М. Семенова*;  
доктор химических наук, профессор кафедры физики ВГТУ *А.О. Литинский*

**Заднепровский, Р.П.**

З 155

Материалы: физические и технологические свойства и их регулирование [Электронный ресурс] : учебное пособие : в 2-х ч. — Ч. 1 / Р.П. Заднепровский, А.В. Дяшкин ; М-во образования и науки Росс. Федерации ; Волгогр. гос. архит.-строит. ун-т. — Электрон. текстовые дан. (1,6 Кбайт). — Волгоград : ВолГАСУ, 2012. — Учебное электронное издание комбинированного распространения : 1 DVD-диск. — Систем. требования: PC 486 DX-33; Microsoft Windows XP; 2-скоростной дисковод DVD-ROM; Adobe Reader 6.0. — Официальный сайт Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. — Режим доступа: <http://www.vgasu.ru/publishing/on-line/> Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-98276-475-1 (ч. 1)

ISBN 978-5-98276-474-4

Содержатся расширенные сведения (в том числе полученные авторами) о сверхтвёрдых материалах, адгезионно-фрикционных свойствах и теории адгезионно-фрикционного взаимодействия тел, вопросы регулирования свойств материалов и особенно изменения их поверхностных свойств с использованием мало освещённых в учебной литературе методов электромагнитного и лазерного воздействий, неразрушающих методов контроля свойств материальных объектов и др. Даны общие понятия о наноматериалах и нанотехнологиях.

Рекомендуется в качестве учебного пособия по курсу материаловедения для студентов инженерных профилей, издание может быть полезно аспирантам и научным работникам.

**УДК 691.620**  
**ББК 30.3**

Нелегальное использование данного продукта запрещено

ISBN 978-5-98276-475-1 (ч. 1)  
ISBN 978-5-98276-474-4



© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет», 2012

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
<b>Общие понятия об атомно-молекулярном строении тел.....</b>	<b>5</b>
1.1. Периодические свойства химических элементов.....	8
1.2. Количественные характеристики химической связи.....	12
<b>2. Понятие о структуре материалов.....</b>	<b>18</b>
2.1. Кристаллическое состояние.....	20
2.1.1. Закономерности внешней формы кристаллов.....	21
2.2. О структуре реальных кристаллов, явлениях дислокации и дефектах структуры.....	24
2.3. Аморфная и смешанная структура.....	29
2.3.1. Аморфно-кристаллическая структура.....	30
2.4. Структура поверхностного слоя материалов.....	30
2.5. Основные характеристики макроструктуры.....	32
2.6. О классификации материалов и их свойствах.....	35
<b>3. Основные физические и эксплуатационно-технологические свойства.....</b>	<b>37</b>
3.1. Физические свойства материалов.....	37
3.1.1. Деформативные и прочностные свойства материалов.....	43
3.1.2. Упругие и механические характеристики материалов и допускаемые напряжения.....	48
3.2. Эксплуатационно-технологические свойства.....	57
3.3. Об акустических свойствах материалов.....	64
<b>4. Адгезионно-фрикционные свойства материалов.....</b>	<b>65</b>
4.1. Основы теории адгезии и трения.....	66
4.1.1. Основы адгезионного взаимодействия.....	66
4.1.2. Основные понятия и уравнения общей теории трения.....	74
4.2. Трение и износостойкость материалов.....	84
4.3. Методы снижения трения и прилипания.....	94
<b>5. Металлы и сплавы на их основе. Диаграммы состояния.....</b>	<b>102</b>
5.1. Классификация и маркировка конструкционных металлов.....	109

## ВВЕДЕНИЕ

Исключительное многообразие видов и свойств материалов, используемых человечеством затрудняют построение всеохватывающей классификационной схемы. Необходимо сначала разобраться в физико-химической сущности строения и структуры материальных объектов от которых зависит многообразие проявления свойств различных материалов. Природные и искусственно созданные материалы имеют различные физические и эксплуатационные свойства, которые в определенных пределах можно изменять. Строение атомов химических элементов определяет структуру и энергию образуемых ими химических связей, которые, в свою очередь, лежат в основе всего комплекса свойств веществ и материалов. Опираясь на понимание физико-химического взаимодействия характерных частиц материи можно управлять процессами, происходящими в веществах, и получать заданные эксплуатационные характеристики.

Проблема регулирования свойств материалов может решаться только на основе объединения основных положений физики, химии и прикладных научных направлений механики) для комплексного понимания взаимодействия веществ и их свойств.

Современное материаловедение направлено на получение материалов с заданными характеристиками и служит базой для наукоемких технологий XXI века.

*Материалом* можно называть любое вещество, обладающее необходимым комплексом свойств, для выполнения заданной функции. Современное материаловедение полностью сложилось как наука во второй половине XX века, что было связано с быстрым возрастанием роли материалов в развитии техники, технологии и строительства. Создание принципиально новых материалов с заданными свойствами, а на их основе сложнейших конструкций позволило человечеству достичь за короткое время небывалых успехов в атомной и космической технике, электронике, информационных технологиях, строительстве и т.д. *Материаловедение* - это раздел научного знания, посвященный изучению свойств и рациональному практическому использованию веществ и их направленному изменению с целью получения материалов с заранее заданными рабочими характеристиками. Оно опирается на фундаментальную базу всех разделов физики, химии, механики и смежных дисциплин и включает теоретические основы современных наукоемких технологий получения, обработки и применения материалов. **Основные задачи** изучения курса материаловедения:

- дать понимание физико-химической сущности явлений, происходящих в материалах при воздействии на них различных внешних

энергетических факторов в условиях производства и эксплуатации, и их влияния на свойства материалов;

- изучить теоретические основы и практику реализации различных способов получения и обработки материалов, обеспечивающих высокую надежность и долговечность строительных и других конструкций;

- основы взаимодействия атомов и молекул, позволяющие в дальнейшем объяснить влияние на свойства материала его химического состава и процессов направленной обработки;

*Стратегическая задача современного материаловедения - получение материалов с заранее заданными свойствами.* Для разработки материалов и технологий необходимо знание физических и химических явлений и процессов, протекающих в материале на различных стадиях его получения, обработки и эксплуатации, их предсказание, описание и управление ими.

Имеется несколько размерных градаций (уровней) частиц из которых состоит любой материал. Энергетический уровень связи между частицами и их структура (взаиморасположение частиц различных размеров) определяют прочность связи объема материального объекта как единого целого. Практически, нижним размерным уровнем можно считать атомы, вторым уровнем – молекулы, третьим - наноструктуры (размером  $10^{-9}$ – $10^{-8}$  мм.). Далее следуют более крупные структуры: кристаллы, полимерные цепи, конгломераты частиц первых – третьих размерных уровней, когда энергия связи между конгломератами менее чем между частицами его составляющими. Первичные физико-химические свойства вещества определяются электронным строением его атомов. Взаимодействия атомов связаны, в первую очередь, с взаимодействием их электронных оболочек. Поэтому при разработке материалов и процессов их получения необходимо представлять, как изменение электронного состояния влияет на свойства элементов.

## ***1. Общие понятия об атомно-молекулярном строении тел***

Все окружающие нас тела состоят из мельчайших частиц - атомов.

Из атомов, как из своеобразных кирпичиков собираются молекулы: из одинаковых атомов - молекулы *простых*, веществ, из атомов различного вида - молекулы *сложных* веществ.

Атомы - в свою очередь, состоят из ещё более мелких частиц. В настоящее время с большей или меньшей достоверностью доказано существование уже около трех сотен элементарных частиц, входящих в состав атомов.

Для изучения химических превращений в большинстве случаев нам достаточно указать три частицы, входящие в атом: *протон, электрон и нейтрон.*

Протон представляет собой частицу массой условно принятой за единицу (1/12 массы атома углерода) и единичным положительным зарядом. Масса протона –  $1,67252 \times 10^{-27}$  кг

Электрон - частица с массой в 1836 раз меньшей, чем у протона и единичным отрицательным зарядом. Масса электрона –  $9,1091 \times 10^{-31}$  кг.

Нейтрон, представляет собой частицу с массой практически равной массе протона, но не имеющую заряда (нейтрален). Масса нейтрона –  $1,67474 \times 10^{-27}$  кг.

Современная наука представляет атом, устроенным приблизительно, также как устроена наша солнечная система: в центре атома находится *ядро* (солнце), вокруг которого на относительно большом расстоянии вращаются электроны (как планеты вокруг солнца). Эта "планетарная" модель атома, предложенная в 1911 году Эрнестом Резерфордом и в 1913 году уточнённая постулатами Бора, сохранила своё значение до настоящего времени.

В ядре, состоящим из протонов и нейтронов и занимающем очень малую часть объема атома, сосредоточена основная масса атома (масса электронов в химических расчётах атомных и молекулярных масс обычно не учитывается).

Число протонов в ядре определяет *вид* атома. Всего сейчас открыто более ста видов атомов, которые и представлены в таблице элементов под номерами, соответствующими числу протонов в ядре.

Простейший атом содержит в ядре всего один протон: это атом водорода. Более сложный атом гелия имеет в ядре уже два протона, третий (литий) - три и т.д. *Определённый вид атома называется элементом.*

Число протонов определяет вид атома а также его порядковый номер в периодической системе элементов Д.И. Менделеева (при записи элемента число протонов указывается перед буквенным символом элемента внизу).

Вокруг положительно заряженного ядра вращаются отрицательно заряженные электроны. Число электронов атома равно числу протонов в ядре, так что в целом атом электронейтрален.

Согласно такой Резерфордской модели атома электрон, вращаясь вокруг ядра, должен излучать энергию. Это излучение должно быть непрерывным, т.е. спектр излучения атома должен быть сплошным. Представление о такого рода (сплошном) спектре может дать разложение солнечного света призмой на плавно переходящие друг в друга цвета радуги.

Однако уже в конце XIX века было экспериментально доказано, что спектры излучения атомов (в газообразном состоянии) не сплошные, а состоят из ряда чётко фиксированных полос ("*полосатый*" спектр).

Данная простейшая модель не могла объяснить устойчивости (долгоживучести) атома: электрон, теряя энергию в форме электромагнитного излучения, должен был упасть на ядро (согласно простейшим расчётам в течение 10 секунд).

Эти два основных противоречия модели Резерфорда были устранены постулатами Бора (1913 год), согласно которым допускалось что:

- в атоме имеются орбитали, находясь на которых, электрон не излучает и не поглощает энергию (так называемые *стационарные* орбиты),

- поглощение или выделение энергии происходит только как следствие перехода электронов с одной стационарной орбиты на другую стационарную. (Поглощение - при переходе с ближайшей к ядру орбиты на более отдалённую; излучение – наоборот, при переходе с отдаленной на ближайшую).

Радиус стационарной орбиты водорода, согласно расчёта, оказался равным.  $R = 0,053 \cdot 10^{-9}$  м.

Стационарные орбиты расположены вокруг ядра слоями. Для обозначения номера слоя, в котором находится данный электрон, введено *первое или главное* квантовое число.

Общее буквенное обозначение главного квантового числа -  $n$ . Условно принято обозначать стационарные орбиты порядковыми числами от 1 до бесконечности. Таким образом, главное квантовое число обозначает номер электронного слоя, в котором находится интересующий нас электрон.

Принимая во внимание, что электроны в столь маленьком пространстве движутся с огромной линейной скоростью (около 260 тыс. км/с), близкой к скорости света (300 тыс. км/с), электронный слой можно представить себе в форме электронного облака, то есть размытого электроотрицательного поля.

Согласно постулатам Н. Бора электрон, вращаясь по стационарным орбитам, не излучает и не поглощает энергии и только переход его с одной орбиты на другую вызывает изменение его энергии, т.е. излучение или поглощение. Переход из отдалённого слоя в более близкий к ядру слой вызывает излучение энергии, напротив, получив энергию из вне (поглотив), электрон приобретает возможность перескочить на более удалённый уровень.

Квантовые уровни не однородны, в пределах одного стационарного уровня может быть несколько близких по энергии стационарных подуровней. Для обозначений этих подуровней введено *второе* квантовое число, которое иногда называют также "*побочное*", а чаще всего "*орбитальное*".

Подуровни условно обозначены также, как и уровни, целыми числами, но начиная с нуля. Их число в каждом уровне зависит от номера уровня.

Для обозначения подуровней чаще используются не цифры, а малые буквы латинского алфавита-  $l = s, p, d, f, \dots$

Установлено, что подуровни различаются между собой не только энергией находящихся на них электронов, но и формой орбитали (электронного облака). Так подуровень  $s$  имеет *шаровую* форму электронного облака, подуровень  $p$  - форму, напоминающую *гантель*, формы  $d$  электронных облаков получили названия "*розетка*".

Установлено, что при помещении атома во внешнее магнитное или электрическое поле облака находящиеся даже на одном подуровне, по разному реагируют на внешнее магнитное поле. Для обозначения этих

подподуровней введено третье, **магнитное** квантовое число  $m_l$ , принимающее значения всех целых чисел. *Магнитное квантовое число ( $m_l$ ) показывает реакцию орбит на внешнее магнитное или электрическое поле, зависит, от орбитального квантового числа и обозначается целыми числами от  $-l$  до  $+l$ .*

Электрон помимо движения "вокруг ядра" вращается и вокруг собственной оси. Для обозначения направления этого вращения введено четвертое квантовое число – **спиновое** ( $m_s$ ). Собственный момент вращения – (*спин*) имеет два значения, условно обозначенные как  $+1/2$  и  $-1/2$ .

Следует помнить, что обозначения и числовые значения всем квантовым числам даны условно. Все квантовые числа являются *энергетическими* характеристиками электрона, т.е. *условным* образом указывают на различия в энергетическом состоянии электрона.

Горизонтальные ряды таблицы Менделеева называются *периодами*. Номер периода соответствует *главному квантовому числу  $n$* . Периоды определяют заполнение электронных *уровней* (слоев, оболочек) в атоме

*Главное* (радиальное) квантовое число  $n$  характеризует дискретность изменения энергии и расстояния электрона (радиуса орбиты) от атома,  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ .

Поскольку каждый отдельно взятый атом - электрически нейтральная система, то числу электронов в атоме химического элемента соответствует эквивалентное число *протонов* в *атомном ядре*, а, следовательно, пропорциональное значение электрического заряда ядра. Номер химического элемента в периодической системе соответствует электрическому заряду его ядра, выраженному в единицах заряда электрона  $e = 1,60217733 \cdot 10^{-19}$  Кл. У атома с номером  $Z$  положительный заряд ядра равен  $+Ze$ . Этот заряд несут  $Z$  протонов, каждый из которых имеет такую же массу, как ядро атома водорода и заряд  $+e$ . Увеличение числа электронов, а, следовательно, и протонов в атоме приводит к росту атомной массы. Однако одному и тому же химическому элементу могут соответствовать атомы с разной величиной массы - *изотопы*. Это связано с различным содержанием *нейтронов* в ядре химического элемента.

Любая изолированная система стремится занять состояние с минимальной энергией - *основное состояние*. Соответственно ведут себя и электроны в атоме. Распределение электронов по орбиталям (по энергетическим уровням) определяется *принципом исключения Паули*, который гласит, что в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа одинаковы.

## 1.1. Периодичность свойств химических элементов

Периодичность заполнения электронных оболочек в соответствии с условиями квантования приводит к сходству свойств химических элементов. Выделяют следующие классы: *благородные газы* - элементы с полностью



заполненными электронными оболочками (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn); *типичные элементы* - элементы, у которых все электронные слои атомов), кроме *внешнего*, заполнены (*s- и p-элементы*); *переходные элементы* - элементы, имеющие два незаполненных внешних электронных слоя, в том числе подуровни  $(n-1)d$  (*d-элементы*); *внутрирядные переходные элементы (редкоземельные)* - элементы, имеющие три незаполненных внешних электронных слоя, в том числе подуровни  $(n-2)f$  (*f-элементы*). Таким образом, полнота заполнения электронами внешних (валентных) орбиталей имеет важнейшее значение и определяет свойства элементов.

*Валентными электронами* называются электроны внешних электронных орбиталей атома. Число валентных электронов, отдаваемых атомом для образования связей, определяет величину его валентности в конкретном случае взаимодействия.

Рост числа электронов, с одной стороны, и соответствующее экранирование электрического заряда ядра (заряд ядра становится *эффективным*), с другой стороны, приводят к периодическому изменению *атомных радиусов* химических элементов, а соответственно, и *атомных объемов*. *Атомный объем имеет существенное значение при взаимодействии атомов различных химических элементов*, особенно в твердом состоянии (при образовании *твердых растворов*).

В процессах межатомного взаимодействия, в частности, в технологии строительных материалов, существенную роль играют *окислительно-восстановительные способности* элементов — склонность отдавать или принимать электроны. Естественно, чем меньше *энергия (потенциал) ионизации*, тем легче атом отдает электроны и тем самым может являться более сильным *восстановителем*. Чем легче атом химического элемента присоединяет электроны, чем выше его *сродство к электрону*, тем более сильным *окислителем* он может являться. Понятия окислителя и восстановителя - это понятия относительные и очевидны лишь при образовании чисто *ионной связи*.

*Ионы* - одноатомные или многоатомные частицы, несущие электрический заряд, например  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ . Положительно заряженные ионы называют катионами, а отрицательно заряженные - анионами.

При взаимодействии атомов разных химических элементов с образованием *гетерополярной ковалентной связи* полезно использовать понятие *электроотрицательности*, которой также свойственна периодичность изменения в зависимости от атомного номера химического элемента.

Нужно помнить, что не только свойства свободных атомов, но и свойства простых веществ, которые они составляют, подчиняются периодической закономерности.

В среднем атомный радиус возрастает с ростом порядкового номера элемента (заряда ядра), особенно с переходом к новому периоду. Однако

внутри каждого периода с ростом числа электронов величина радиуса падает, что обусловлено ростом заряда атомного ядра, увеличивающую силу притяжения электронов на данной орбите.

При заполнении *p*-подуровня подобная тенденция слабее, хотя также имеет место. Незначительные искажения, обнаруживаемые для радиусов переходных элементов, обусловлены особенностями заполнения электронами *d*-орбитали.

*Энергия ионизации* характеризует величину силы связи электрона с ядром, по которой можно судить о стабильности той или иной электронной конфигурации, а также, частично, о легкости или трудностях передачи электрона от одного атома к другому при образовании чисто *ионной химической связи* в окислительно-восстановительных процессах.

*Первая энергия (первый потенциал) ионизации  $I_1$*  - наименьшее количество энергии, которое необходимо для удаления электрона от свободного атома в его низшем (основном) энергетическом состоянии. *Вторая  $I_2$ , третья  $I_3$*  (и т.д.) энергии ионизации представляют собой энергии, необходимые для удаления наиболее слабо связанных электронов от однократно, двукратно (и т.д.) положительно заряженных ионов в их основном состоянии.

Почти все нейтральные атомы обладают способностью присоединять электрон:  $\text{Эл}_{(г)} + e_{(г)}^- \rightarrow \text{Эл}_{(г)}^-$ , где Эл - химический элемент;  $e^-$  - электрон; (г) - газ.

Энергия, которая выделяется при присоединении электрона к свободному нейтральному газовому атому в его основном состоянии с образованием свободного отрицательно заряженного иона, называется *сродством к электрону*. Следует различать первую энергию сродства, вторую, третью и т.д., хотя добавление более одного электрона всегда требует затраты энергии.

*Сродство к электрону, как и потенциал ионизации, является характеристикой межатомной связи.*

Атомы большинства элементов могут взаимодействовать между собой или атомами других элементов, образуя *молекулярные частицы*. Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что при этом получается система частиц, состоящая из атомных ядер и окружающих их внутренних и валентных электронов. Строго говоря, простейшими структурными составляющими химических веществ являются не атомы, а ядра атомов и электроны.

*Молекула - наименьшая совокупность атомных частиц, химически связанных в определенном порядке, способная к самостоятельному существованию и обладающая определенной структурой.*

Образование общей электронной пары, в которую каждый атом дает по одному электрону из своей внешней оболочки определяет химическую *КОВАЛЕНТНУЮ СВЯЗЬ*. Молекула фтора, например, по этой теории образуется при обобществлении по одному электрону от каждого атома.

Устойчивой может быть не только двух- или восьмиэлектронная внешняя оболочка, но и оболочки, содержащие 6, 10, 12 и 16 электронов, как например, в соединениях CO, AlCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, SF<sub>6</sub>, OsF<sub>8</sub>. Из сказанного видна искусственность представления об особой устойчивости только двух- или восьмиэлектронной конфигурации.

Получить ответ, удовлетворительно объясняющий природу и механизм химической связи, оказалось возможным только после появления *квантово-механической теории строения атома*, так как при образовании связи проявляются специфические для микрообъектов свойства электронов.

С точки зрения квантовой механики при образовании химической связи между атомами их электронные орбитали перекрываются. В результате в межъядерной области создается повышенная электронная плотность по сравнению с электронной плотностью в изолированных атомах, которая как бы стягивает ядра в единую устойчивую систему. В силу особенностей электронных состояний между ядрами может происходить не повышение электронной плотности, а, наоборот, уменьшение ее до нуля. В этом случае химическая связь не образуется. Причины устойчивости многоатомной частицы заключаются в понижении энергии её образования.

На определенном этапе сближения силы притяжения становятся равными силам отталкивания, а энергия системы принимает свое минимальное значение. При дальнейшем сближении атомов силы отталкивания будут больше сил притяжения и потенциальная энергия системы начинает резко возрастать. Графическая зависимость потенциальной энергии системы из двух атомов водорода от межъядерного расстояния, называемая *ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ КРИВОЙ*, представлена на рис.1. Таким образом, при сближении двух атомов водорода с электронами, обладающими антипараллельными спинами, на расстояние  $r_0$  система имеет минимальную энергию и, следовательно, в этом случае образуется устойчивая химическая связь.

В случае, когда спины параллельны, квантово-механические расчеты по уравнению Шредингера показывают, что потенциальная энергия системы при любом расстоянии между сближающимися атомами больше, чем сумма энергий двух отдельных атомов и образование химической связи невозможно. Потенциальная кривая в данном случае выглядит иначе (рис. 1. б).

В заключение отметим, что в рамках этой модели ядро атома не закрепляется неподвижно в точке O, а постоянно колеблется. В реальной же двухъядерной молекуле колеблются оба ядра, достигая определенных предельных состояний. Молекулы все время как бы растягиваются и сжимаются. При этом  $r_0$  — среднее расстояние между ядрами, а  $E_{min}$  — минимальная энергия молекулы с учетом колебания ядер.

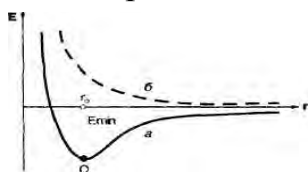


Рис 1. потенциальная кривая

## 1.2. Количественные характеристики химической связи

Химическая связь характеризуется рядом параметров. Чаще всего говорят об ее энергии и длине. Если молекула состоит из трех и более атомов, то к перечисленным параметрам добавляют еще один — валентные углы.

*ЭНЕРГИЕЙ СВЯЗИ* называют ту энергию, которую необходимо затратить для ее разрыва. При этом молекула должна находиться в основном (невозбужденном) состоянии и при 0°К. Эта величина определяет прочность связи. Чем больше энергия, затрачиваемая на разрыв связи, тем прочнее связь. Единица измерения энергии связи — кДж/моль. Например, энергия связи Н—Н в молекуле водорода равна 436 кДж/моль. Если в молекуле несколько одинаковых связей, то, очевидно, для разрушения каждой следующей потребуется различная энергия и в таком случае говорят о средней энергии связи.

Величина энергии химических связей в большинстве соединений колеблется в пределах 100-1000 кДж/моль. Энергия связи в ряду однотипных молекул постепенно изменяется. Например, энергия связи Н-Г в ряду гало-геноводородов HF, HCl, HBr, HI уменьшается с 565,7 кДж/моль у HF, до 294,7 кДж/моль у HI. Зная энергию связей в молекуле, можно судить также о ее реакционной способности и производить различные термодимические расчеты.

*ДЛИНОЙ СВЯЗИ* называют среднее расстояние между ядрами, отвечающее минимуму энергии системы. В ряду аналогичных по составу молекул длины связей также изменяются закономерно. Например, в ряду HF, HCl, HBr, HI длина связи увеличивается с возрастанием размера атома и соответственно равна 0,091; 0,127; 0,141; 0,160 нм. В молекулах, близких по химической природе, одного гомологического ряда, длины связей между ядрами элементов мало различаются и могут считаться практически постоянными (например, длины связей С - С в предельных углеводородах и т. д.).

Валентные углы между связями в молекуле схематически можно представить как углы между прямыми линиями, соединяющими ядра атомов в молекуле. Эти воображаемые прямые, проведенные через два ядра, называют *линиями связи*. Величины валентных углов зависят от природы атомов и характера связи. Простые двухатомные молекулы всегда имеют линейную структуру. Трехатомные и более сложные молекулы могут обладать различными конфигурациями. Например, в молекуле воды угол между линиями связи Н—О равен 104,5°, а в сходной молекуле сероводорода валентный угол между связями составляет 92°.

Все рассмотренные параметры химической связи можно определить экспериментально при исследовании молекулярных спектров веществ. Их также, в большинстве случаев, можно найти в справочнике.

Известны два механизма образования общих электронных пар: *обменный и донорно-акцепторный*.

**ОБМЕННЫЙ МЕХАНИЗМ** объясняет образование ковалентной химической связи участием в ней двух электронов с антипараллельными спинами (по одному от каждого атома).

**ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЙ МЕХАНИЗМ** предполагает образование ковалентной химической связи за счет неподеленной пары (не участвовавшей ранее в образовании связи) одного из связывающихся атомов и вакантной орбитали другого атома. Например, при сближении молекулы аммиака и иона водорода неподеленная пара электронов атома азота занимает вакантную орбиталь иона водорода. Это приводит к образованию общей электронной пары и, следовательно, к образованию химической связи между ними. Первый атом называют *ДОНОРОМ*, второй — *АКЦЕПТОРОМ*. Вещества, в которых есть химические связи донорно-акцепторного происхождения, широко распространены среди неорганических соединений. Большая часть таких соединений относится к так называемым *комплексным соединениям*.

Ковалентная связь обладает рядом важных свойств. К их числу относятся: *насыщаемость и направленность*.

**НАСЫЩАЕМОСТЬ** — характерное свойство ковалентной связи. Она проявляется в способности атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Это связано с тем, что одна орбиталь атома может принимать участие в образовании только одной ковалентной химической связи. Данное свойство определяет состав молекулярных химических соединений. Так, при взаимодействии атомов водорода образуется молекула  $H_2$ , а не  $H_3$ . С точки зрения МВС третий атом водорода не может присоединиться, так как спин его электрона окажется параллельным спину одного из спаренных электронов в молекуле. Способность к образованию того или иного числа ковалентных связей у атомов различных элементов ограничивается получением максимального числа неспаренных валентных электронов.

**НАПРАВЛЕННОСТЬ** — свойство ковалентной связи, определяющее геометрическую структуру молекулы. Причина направленности связи заключается в том, что перекрывание электронных орбиталей возможно только при их определенной взаимной ориентации, обеспечивающей наибольшую электронную плотность в области их перекрывания. В этом случае образуется наиболее прочная химическая связь.

**Полярность связей и молекул.** В молекулах положительные заряды ядер скомпенсированы отрицательными зарядами электронов. Однако положительные и отрицательные заряды могут быть пространственно разделены. Предположим, что молекула состоит из атомов разных элементов ( $HC1$ ,  $CO$  и т. д.). В этом случае электроны смещены к атому с большей электроотрицательностью и центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают, образуется *электрический диполь* —

система из двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов  $q$ , находящихся на расстоянии  $l$ , называемом *длиной диполя*. Длина диполя — векторная величина. Ее направление условно принято от отрицательного заряда к положительному. Такие молекулы называют *полярными молекулами* или *диполями*.

Полярность молекулы тем больше, чем больше абсолютная величина заряда и длина диполя. Мерой полярности служит произведение  $q \cdot l$ , называемое электрическим моментом диполя  $\mu$ :  $\mu = q \cdot l$ .

Единицей измерения  $\mu$  служит Дебай (Д).  $1 \text{ Д} = 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ .

В молекулах, состоящих из двух одинаковых атомов  $\mu = 0$ . Их называют *неполярными*. Если такая частица попадает в электрическое поле, то в ней под действием поля произойдет *поляризация* — смещение центров тяжести положительных и отрицательных зарядов. В частице возникает электрический момент диполя, называемый *наведенным диполем*.

Дипольный момент двухатомной молекулы АВ можно отождествить с дипольным моментом связи А—В в ней. Если общая электронная пара смещена к одному из атомов, то электрический момент диполя связи не равен нулю. Связь в этом случае называется *полярной ковалентной связью*. Если электронная пара симметрично расположена относительно атомов, то связь называется *неполярной*.

В многоатомной молекуле определенный электрический момент диполя можно приписать каждой связи. Тогда электрический момент диполя молекулы может быть представлен как векторная сумма электрических моментов диполя отдельных связей. Существование или отсутствие момента диполя у молекулы связано с ее симметрией. Молекулы, имеющие симметричное строение, неполярны ( $\mu = 0$ ). К ним относятся двухатомные молекулы с одинаковыми атомами ( $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и др.), молекула бензола, молекулы с полярными связями  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{BeCl}_2$  и др.

Электрический момент диполя молекулы является важным молекулярным параметром. Знание величины  $\mu$  может указать на геометрическую структуру молекулы. Так, например, полярность молекулы воды указывает на ее угловую структуру, а отсутствие момента диполя  $\text{CO}_2$  — на ее линейность.

Предельным случаем ковалентной полярной связи является *ионная связь*. Если электроотрицательности атомов различаются очень сильно (например, атомов щелочных металлов и галогенов), то при их сближении валентные электроны одного атома полностью переходят на второй атом. В результате этого перехода оба атома становятся ионами и принимают электронную структуру ближайшего благородного газа. Например, при взаимодействии атомов натрия и хлора, они превращаются в ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , между которыми возникает электростатическое притяжение. Ионная связь может быть описана в рамках методов ВС и МО, однако обычно ее рассматривают с помощью классических законов электростатики.

Молекулы, в которых существует в чистом виде ионная связь, встречаются в парообразном состоянии вещества. Ионные кристаллы состоят из бесконечных рядов чередующихся положительных и отрицательных ионов, связанных электростатическими силами. При растворении ионных кристаллов или их плавлении в раствор или расплав переходят положительные и отрицательные ионы.

Следует отметить, что ионные связи обладают большой прочностью, поэтому для разрушения ионных кристаллов необходимо затратить большую энергию. Этим объясняется тот факт, что ионные соединения имеют высокие температуры плавления.

В отличие от ковалентной связи ионная не обладает свойствами насыщаемости и направленности. Причина этого состоит в том, что электрическое поле, создаваемое ионами, имеет сферическую симметрию и действует одинаково на все ионы. Поэтому количество ионов, окружающих данный ион, и их пространственное расположение определяются только величинами зарядов ионов и их размерами.

Рассматривая ионную связь, необходимо иметь в виду, что при электростатическом взаимодействии между ионами происходит их деформация, называемая *поляризацией*. На рис. 2.а изображены два взаимодействующие электростатически нейтральных иона и сохраняющие идеально сферическую форму. На рис. 2. б показана поляризация ионов, которая приводит к уменьшению эффективного расстояния между центрами положительных и отрицательных зарядов. Чем больше поляризация ионов, тем меньше степень ионности связи, т. е. тем больше ковалентный характер связи между ними. В кристаллах поляризация оказывается невысокой, т. к. ионы симметрично окружены ионами противоположного знака и ион подвергается одинаковому воздействию во всех направлениях.

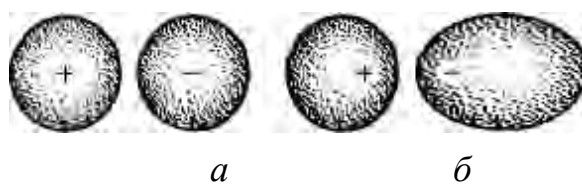


Рис2. Поляризация ионов

*Металлическая связь.* Особенностью всех металлов является их высокая электропроводность и теплопроводность. Эти свойства свидетельствуют о том, что валентные электроны способны свободно перемещаться в пределах кристаллической решетки. Простейшая модель строения металла выглядит так: в узлах кристаллической решетки находятся положительные ионы металла, которые прочно связаны электронным газом. Валентные электроны одновременно находятся на всех

доступных орбиталях соседних атомов, осуществляя между ними связь. Такая нелокализованная связь называется *металлической*. Эта связь является достаточно прочной, т. к. большинство металлов имеет высокую температуру плавления. Указанная модель объясняет также свойственные металлам ковкость (способность расплющиваться в тонкие листы) и пластичность (способность вытягиваться в проволоку). Эти свойства обусловлены тем, что подвижный электронный газ позволяет плоскостям, состоящим из положительных ионов, скользить одна по другой.

**В атомах неметаллов** число валентных электронов велико и валентная зона кристалла практически заполнена электронами. Зона проводимости в кристаллах, содержащих атомы или ионы неметаллов, образуется за счет орбиталей, имеющих намного большую энергию по сравнению с валентными орбиталями, т. е. принадлежащих к следующему электронному уровню. В таких кристаллах между валентной зоной и зоной проводимости находится запрещенная зона. Электроны не могут перемещаться вдоль кристалла, даже если к нему приложить высокое напряжение — такие вещества называются *изоляторами* или *диэлектриками*.

Промежуточное положение между проводниками электрического тока и диэлектриками занимают *полупроводники* (кремний, германий, многие сложные вещества). Особенность полупроводников состоит в том, что у них сравнительно небольшая ширина запрещенной зоны. Поэтому даже при незначительном нагревании электроны переходят в зону проводимости и вещество проводит электрический ток. В некоторых случаях переход электронов в зону проводимости происходит при освещении — возникает *фотопроводимость*.

В диэлектриках ширина запрещенной зоны более 3 эВ, а в полупроводниках она составляет 0,1—3 эВ.

Под действием внешнего электрического поля на диэлектрик часть его электронов, получив достаточное количество энергии, может переброситься из полностью заполненной валентной зоны в зону проводимости и участвовать в переносе электричества. При этом в валентной зоне появится эквивалентное число так называемых *дырок* (вакантных мест), имеющих положительный заряд. Они также могут участвовать в переносе тока. Такая проводимость называется *электронно-дырочной*.

*Межмолекулярное взаимодействие* — взаимодействие, не приводящее к разрыву или образованию новых химических связей. Силы притяжения, действующие между молекулами на больших расстояниях (от 5-8 до 100 Å), называются *силами Ван-дер-Ваальса* и представляют собой *кулоновские* силы, возникающие между электронами и ядрами двух молекул.

При небольшом смещении отрицательных и положительных зарядов в нейтральной молекуле она перестает быть неполярной, превращаясь в электрический диполь. Имеются **молекулы**, обладающие постоянным электрическим дипольным моментом и называемые *полярными*. При



сближении они стремятся развернуться так, чтобы их обращенные друг к другу стороны были заряжены разноименно. В этом случае суммарная сила притяжения между зарядами больше, чем суммарная сила отталкивания, поэтому полярные молекулы притягиваются. Эти *электростатические* силы иногда называют *дипольно-ориентационными*.

Если молекулы не имеют постоянного дипольного момента, то при помещении во внешнее электрическое поле они его приобретают. Во внешнем электрическом поле положительные заряды молекулы несколько смещаются в направлении поля, а отрицательные - в противоположном направлении. Поляризация может быть обусловлена также деформацией электронной оболочки неполярной молекулы под влиянием электрического поля полярной (*индуцированный диполь*), что всегда приводит к понижению энергии системы и притяжению молекул. Такие силы межмолекулярного взаимодействия называют *поляризационными (индукционными)*. Межмолекулярное взаимодействие может быть связано также с переносом электронного заряда с одной молекулы на другую. Перенос заряда происходит при перекрывании электронных оболочек молекул, если их сродство к электрону различно. Перенос заряда можно рассматривать как предельный случай поляризации.

При сближении неполярных молекул электрические поля составляющих их зарядов быстро меняются во времени и лишь в среднем компенсируют друг друга в различных точках пространства. Поэтому при сближении молекулы поляризуют друг друга, причем обращенные друг к другу стороны поляризованных молекул обладают зарядами противоположного знака.

В результате взаимно поляризованные молекулы притягивают друг друга. Такие силы межмолекулярного взаимодействия называются *дисперсионными (лондоновскими)*. Они действуют между любыми атомами и молекулами независимо от их строения.

Таким образом, различают три вида сил Ван-дер-Ваальса: электростатические (дипольно-ориентационные), поляризационные (индукционные) и дисперсионные.

*Водородная связь* возникает между молекулами, в которых атом водорода связан с атомом элемента, обладающего высокой электроотрицательностью. Так, атом водорода, образующий в молекуле  $\text{HX}$  прочную ковалентную связь с атомом  $X$ , может образовывать водородную связь с атомом  $X$  (или  $Y$ ) другой молекулы. Водородную связь принято изображать пунктиром:  $X - H \dots Y$ . Обычно энергия водородной связи (8-80 кДж/моль) значительно уступает энергии химической связи, но намного больше энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия (1-5 кДж/моль). Исключением является *сильная водородная связь* в ионе (FHF) (250 кДж/моль).

Возникновение водородной связи обусловлено двумя причинами:

- атом водорода, связанный полярной ковалентной связью с атомом X, фактически не имеет электронов и способен легко внедряться в электронные облака других частиц.

-обладая вакантной s-орбиталью, атом водорода может принимать неподеленную электронную пару атома Y, образуя с ним донорно-акцепторную связь.

Определенный вклад в образование водородной связи вносит электростатическое взаимодействие между положительно поляризованным атомом водорода в молекуле H—X и отрицательно поляризованным атомом Y в другой молекуле. Чаще всего водородная связь образуется с участием атомов таких элементов, как кислород, фтор, азот. Наиболее типичный пример соединения с водородными связями — это вода. В жидком состоянии вода находится в виде ассоциатов (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, а в кристаллах льда каждый атом кислорода образует по две водородные связи, что определяет его тетраэдрическое окружение.

Водородная связь существенно влияет на свойства веществ. Так, при ее наличии повышаются температура кипения, теплоты испарения и плавления, молекулы веществ в жидком состоянии становятся ассоциированными. Структура и свойства большинства органических веществ определяются образованием таких связей. Так, молекулы протеинов сохраняют свою спиральную форму из-за водородных связей. Они же удерживают вместе двойные спирали ДНК.

Мерой энергии межмолекулярного взаимодействия могут служить температура кипения и теплота испарения  $\Delta H_{\text{исп}}$  жидкости.

Повышение  $T_{\text{кип}}$  и  $\Delta H_{\text{исп}}$  при переходе от Ag к Xe обусловлено увеличением поляризуемости, а с увеличением размеров частиц и, как следствие, к усилению дисперсионного взаимодействия. Увеличение  $T_{\text{кип}}$  и  $\Delta H_{\text{исп}}$  при переходе от CH<sub>4</sub> к C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> связано с тем, что с удлинением углеводородной цепи увеличивается число точек соприкосновения между молекулами и усилением межмолекулярного взаимодействия. Сравнительно высокие значения  $T_{\text{кип}}$  и  $\Delta H_{\text{исп}}$  воды — следствие ассоциации в результате возникновения водородных связей.

## **2. Понятие о структуре материалов**

В материаловедении под *структурой* понимается совокупность устойчивых связей тела, обеспечивающих его целостность. Такое определение является достаточно общим. Поэтому его стараются конкретизировать, например, путем введения дополнительных понятий: кристаллическая структура, стеклообразная структура, аморфно-кристаллическая структура. Часто при рассмотрении материалов употребляют термины «плотная» или «пористая» структура. Различают микро- и макроструктуру.

При изучении макроструктуры материалов часто используют термин «текстура», который уточняет наше отношение к данному материалу. Например, для уточнения характера структуры применяют термины «волокнистая», «зернистая», «чешуйчатая» текстуры.

*Текстура материала* – это преимущественно ориентированное расположение элементов, составляющих материал, характеризующих рисунок его внутренних слоев или поверхности. Текстура, в отличие от структуры, не имеет такой логической связи с составом, химическими связями и свойствами и является дополнением к более широкому понятию – «структура материала».

В зависимости от агрегатного состояния и устойчивости твердые вещества могут иметь строго упорядоченное строение – кристаллическое, или неупорядоченное, хаотическое строение – аморфное.

Природа частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, и преобладающие силы взаимодействия (химические связи) определяют характер кристаллической решетки: атомный с ковалентными связями, молекулярный с ван-дер-ваальсовыми и водородными связями, ионный с ионными связями, металлический с металлическими связями.

*Атомная решетка* состоит из нейтральных атомов, связанных между собой ковалентными связями. Вещества с ковалентными связями отличаются высокой твердостью, тугоплавкостью, нерастворимостью в воде и в большинстве других растворителях. Примером атомных решеток являются алмаз и графит. Энергия ковалентных связей составляет от 600 до 1000 кДж/моль

*Молекулярная решетка* построена из молекул ( $I_2$ ,  $Cl_2$ ,  $CO_2$  и т.д.), связанных друг с другом межмолекулярными или водородными связями. Межмолекулярные связи имеют небольшую величину энергии, не более 10 кДж/моль; несколько большую величину имеют водородные связи (20-80 кДж/моль), поэтому вещества с молекулярной решеткой имеют невысокую прочность, низкую температуру плавления, высокую летучесть. Такие вещества не проводят ток. К веществам с молекулярной решеткой относятся органические материалы, благородные газы, некоторые неорганические вещества.

*Ионная решетка* образуется атомами, сильно отличающимися по электроотрицательности. Она характерна для соединений щелочных и щелочноземельных металлов с галогенами. Ионные кристаллы могут состоять и из многоатомных ионов (например, фосфаты, сульфаты и пр.). В такой решетке каждый ион окружен определенным числом его противоположных ионов. Например, в кристаллической решетке NaCl каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора, а каждый ион хлора – шестью ионами натрия. Вследствие ненаправленности и ненасыщенности ионной связи кристалл можно рассматривать как гигантскую молекулу, а обычное понятие молекулы здесь утрачивает свой смысл. Вещества с ионной решеткой характеризуются высокой температурой плавления, малой

летучестью, высокой прочностью и значительной энергией кристаллической решетки. Эти свойства сближают ионные кристаллы с атомными. Энергия связи ионной решетки примерно равна, по некоторым источникам меньше, энергии ковалентной решетки.

*Металлические решетки* образуют металлы. В узлах решеток находятся ионы металлов, а валентные электроны делокализованы по всему кристаллу. Такие кристаллы можно рассматривать как одну огромную молекулу с единой системой многоцентровых молекулярных орбиталей. расстояниях, а в случае идеально образованных кристаллов – во всем объеме материала. Такая упорядоченность строения твердых тел носит название *дальний порядок*.

В телах с менее упорядоченным или хаотичным расположением частиц, что свойственно аморфным телам, имеет место лишь местная упорядоченность, которая не распространяется дальше данной совокупности частиц. В этом случае говорят, что имеет место *ближний порядок*. Хаотичность расположения частиц свидетельствует о неустойчивом агрегатном состоянии системы, способном изменяться как под действием внутренних, так и внешних факторов. Аморфные тела, например, не имеют определенной точки плавления.

Каждому агрегатному состоянию соответствует определенное соотношение между потенциальной и кинетической энергиями частиц вещества. У твердых тел потенциальная энергия частиц больше кинетической. Поэтому они занимают в теле вполне определенное положение относительно других частиц и лишь колеблются около этих положений.

Существуют понятия: микроструктура – это структура материала, которую можно рассматривать, изучать с помощью оптических, электронных, рентгеновских и пр. приборов; макроструктура – это структура материала, которую можно видеть невооруженным глазом. Традиционно микроструктуру подразделяют на кристаллическую, аморфную и аморфно-кристаллическую состояний твердых тел.

## **2.1. Кристаллическое состояние**

Твёрдые тела в природе имеют в большинстве случаев кристаллическое строение. Это металлы, кремнезём и глинозём, граниты, базальты, пески, известняки, доломиты, гипс, полевые шпаты и т. д. Кристаллическое строение имеют и вещества находящиеся в растениях (белки, каротин, щавелевокислый кальций и пр.)

В современной технике, кристаллы широко используются в радиотехнике, электронике, автоматике, телемеханике, технике ультразвука, спектроскопии, оптике и т.п.

Уже выращиваются искусственные кристаллы корунда, кварца и алмаза,

которые находят разнообразное техническое применение. В лабораториях в наши дни получают новые минералы, которые не встречаются в природе, например коэсит, имеющий тот же химический состав, что и кварц, но большую плотность, или боразон (нитрид бора) близкий по свойствам к алмазу.

Чтобы управлять свойствами кристаллов, чтобы искусственно изготавливать новые кристаллические тела, надо знать законы, которым эти тела подчиняются.

Кристаллы состоят из частиц (атомов, ионов, молекул и т. д.), но они имеют такие свойства, каких нет у отдельной частицы.

Особенностью расположения частиц в кристаллах является периодическая повторяемость одинаковых частиц, из которых кристалл построен. Эта закономерность в размещении частиц выражается с помощью пространственной решётки.

Вследствие упорядоченного размещения частиц кристаллы приобретают такие свойства, каких нет у некристаллических тел. Таким свойством является плоскогранность и постоянство углов между гранями монокристаллов. Слово «кристалл» употреблялось древними греками как название горного хрусталя, который встречается в природе в виде тел правильной формы – куба, октаэдра, призмы и т.п. Упорядоченность в размещении частиц есть основное свойство кристаллов.

Важнейшими особенностями кристаллов, обусловленными закономерным размещением частиц, являются *анизотропия* и *симметрия физических свойств*. Этими свойствами обладают монокристаллы. *Монокристаллам* называются одиночные кристаллы. В природе и технике кристаллические вещества чаще всего встречаются в виде огромной совокупности связанных друг с другом беспорядочно ориентированных монокристаллов. Такие вещества называются *поликристаллическими*.

### **2.1.1. Закономерности внешней формы кристаллов**

Следствием закономерного размещения частиц в кристаллах является их правильная внешняя форма. Это подтверждается опытами.

Например, если выточить из кристаллика каменной соли шар и выдержать его некоторое время при температуре на несколько градусов ниже точки плавления, то на шаре появятся крохотные площадки граней, которые, постепенно расширяясь, превратят наш шар в куб. Этот процесс происходит без притока строительных элементов извне и не сопровождается изменением объема. Опыт имеет объяснение: ионы натрия и ионы хлора движутся по поверхности шара, оставляя одни места и закрепляясь на других, в результате чего они в конце концов образуют кристалл правильной формы.

Существенными особенностями внешней формы кристалла являются следующие: наличие плоских граней, прямолинейность рёбер и постоянство

углов между соответствующими гранями, а также между соответствующими ребрами кристалла.

Закон постоянства углов впервые был сформулирован *Стено*: у различных кристаллов одного и того же вещества величина и форма граней, их взаимные расстояния и число могут изменяться, но углы между соответствующими гранями при этом остаются постоянными.

Стено открыл закон постоянства углов на кристаллах двух минералов кварца и гематита. М.В. Ломоносов пришел к очень важному выводу что правильная внешняя форма кристаллов связана с закономерным размещением частиц, образующих кристалл.

Учение Ломоносова о наличии тесной связи между внешней формой кристаллов и их внутренним строением развил и обосновал Е. С. Федоров - основоположник кристаллохимического анализа, позволяющего определять по внешней форме кристалла его химический состав.

Кристаллы приобретают правильную форму только при условии свободного роста. Внешние воздействия мешают кристаллам принимать правильную форму в процессе роста (неравномерность распределения температуры, неодинаковая концентрация вещества в различных местах раствора, примеси посторонних веществ, механические препятствия и т. п.)

*Совокупность точек, расположенных на бесконечной плоскости так, что около каждой точки все прочие точки расположены совершенно одинаково, называется двумерной решеткой* (рис. 3). Этой решеткой определяется и форма возможных для данного рисунка параллелограммов повторяемости (рис. 4).

Теперь по аналогии можно дать определение понятию «*пространственная решетка*», которое применяется к распределению точек в пространстве.

*Пространственная решетка есть бесконечная совокупность точек, расположенных в пространстве таким образом, что около каждой точки все прочие точки размещены совершенно одинаково.*

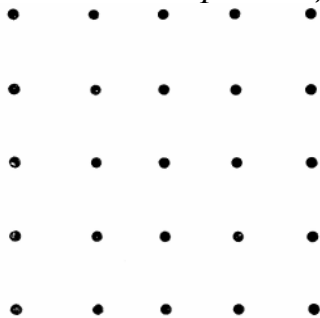


Рис. 3

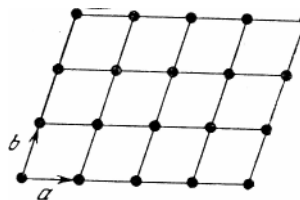


Рис. 4

Размеры элементарного параллелограмма двумерной решётки можно найти с помощью двух векторов  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$ . Эти векторы являются *параметрами решётки*. Если известен элементарный параллелограмм, то его бесконечным параллельным переносом (трансляцией) можно построить всю решётку. Можно построить все точки решётки путём переноса (трансляции)

данной точки, определяемого вектором

$$T = n_1a + n_2b$$

где  $n_1, n_2$  – целые числа, а  $a$  и  $b$  – параметры решётки. Придавая всевозможные целочисленные значения, можно построить всю решётку.

В качестве двумерного кристалла (двухмерной кристаллической решётки – структуры) мы воспользуемся гранью кристалла NaCl. Строительными частицами такого кристалла являются ионы натрия и ионы хлора. На рис. 5, а ионы натрия изображены светлыми кружочками а ионы хлора крестиками. Решетка этого двумерного кристалла изображена точками, поставленными внутри кружков, а на рис. 5, б просто точками. Для удобства точки соединены линиями. Период решетки равен кратчайшему расстоянию между двумя одинаковыми частицами, например нонами натрия. В данном случае  $a = b$  т.е. решётка квадратная.

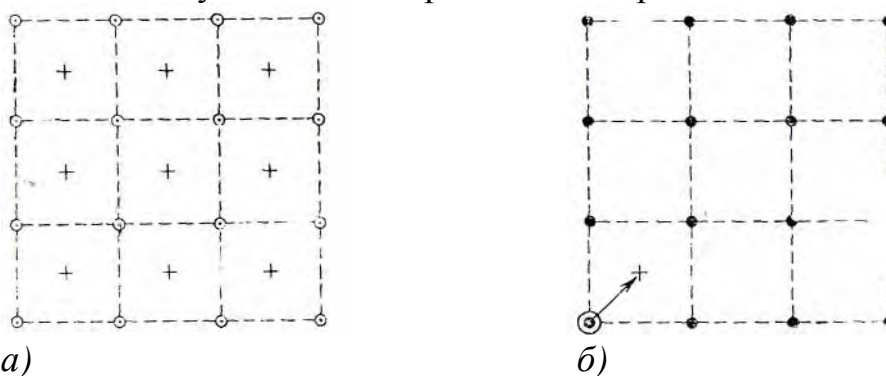


Рис. 5

Чтобы уяснить себе свойства решетки, переснимем ее па лист прозрачной бумаги. Эту решетку мы будем называть подвижной. Если положить подвижную решетку на двумерный кристалл и совместить какие-нибудь две точки этой подвижной решетки с одинаковыми частицами, например, с нонами натрия, то все точки (узлы) решетки также совпадут с ионами натрия. Но если передвинуть решетку параллельно самой себе в новое положение и совместить один из узлов решетки с ионом хлора, то все узлы решетки совпадут с ионами хлора. Если же при параллельном переносе совместить узел решетки с точкой кристалла, которой делит расстояние между двумя ближайшими друг к другу ионами натрия и хлора в отношении, например 1:3, то все остальные также совпадут с эквивалентными точками, делящими в отношении 1:3 расстояния между соседними ионами натрия и хлора. Таким образом, если плоскую решетку, соответствующую структуре данного двумерного кристалла, перемещать по его по поверхности параллельно самой себе, то узлы решетки будут указывать эквивалентные точки кристалла. То же справедливо и для пространственной решетки. С помощью пространственной решетки возможно находить эквивалентные точки кристаллической структуры.

Одну и ту же решетку могут иметь различные кристаллические структуры, например медь и алмаз. Поэтому для описания кристаллической

структуры недостаточно указать тип решетки. Необходимо также указать способ размещения частиц, составляющих кристалл, базис.

Базисом структуры мы называем совокупность частиц, связанных с каждым узлом решетки и ориентированных относительно их совершенно одинаково. Например, базис решётки двухмерной кристаллической на рис.3 составляют ион натрия и ион хлора, расположенные друг от друга на концах вектора, длина которого равна половине диагонали квадрата ячейки решетки (рис. 3). Если такую совокупность связать с каждым узлом решетки так, чтобы ион натрия был связан с узлом, а ион хлора с центром ячейки, то получится вся кристаллическая структура.

## 2.2. О структуре кристаллов, явлении дислокации и дефектах структуры

В реальных кристаллах частицы размещаются не в идеальном порядке, как предполагается их решёточным строением. В их структуре всегда существуют дефекты.

Дефекты в кристаллической структуре можно условно разделить на макроскопические и микроскопические. Макроскопические дефекты (поры, трещины, раковины, инородные включения и т.п.) возникают в процессе образования и роста кристалла. Микроскопические дефекты обусловлены тепловым движением частиц кристалла. Так как частицы кристалла всегда участвуют в тепловом движении, то микроскопические дефекты возникают даже в кристаллах выращенных с соблюдением всех необходимых предосторожностей.

Кинетическая энергия произвольного атома остается: она изменяется благодаря взаимодействию с соседними атомами. По закону Больцмана, относительное число атомов, имеющих данную кинетическую энергию  $E$ :

$$n = n_0 e^{-E/kT}.$$

Здесь  $T$  – температура,  $k$  – термодинамическая константа.

Всегда найдется несколько атомов с кинетической энергией, во много раз превышающей среднюю её величину. Поэтому, всякий атом рано или поздно получит энергию, достаточную для того, чтобы, преодолев силы, удерживающие его около положения равновесия, удалиться из этого положения дальше, заняв новое место и поменяв своих ближайших соседей. При этом он израсходует избыток своей кинетической энергии и некоторое время будет колебаться около нового положения равновесия, пока снова не получит энергию, достаточную для перемены положения. Таким образом, атомы в кристаллической структуре не только колеблются около равновесных положений, но и участвуют в поступательном движении.

Если атом оставит узел в кристалле и перейдет в междоузлие, то одновременно возникнут два следующих дефекта: 1) вакантный узел (дырка,



вакансия) и 2) атом, внедрившийся в межузлие (межузельный атом). Расстояние между вакансией и межузельным атомом со временем может значительно увеличиться благодаря перемещениям как межузельных атомов, так и вакансий.

Число вакансий в кристалле не обязательно равно числу межузельных атомов, хотя вакансии и межузельные атомы и возникают попарно. Можно себе представить, например, что какой-нибудь межузельный атом, перемещаясь в кристалле, выберется на его поверхность. Тогда в кристалле останется вакансия, не имеющая парного ей межузельного атома. Наоборот, вакансия может выйти на поверхность, оставив тогда в кристалле межузельный атом без пары.

Число образующихся в кристалле вакансий зависит от температуры: чем выше температура, тем вакансий больше. Поэтому вакансии поверхности движутся при понижении температуры изнутри к поверхности с энергией  $E_1$ .

Число вакансий

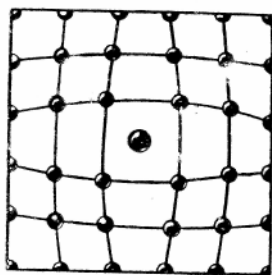
$$n = Ne^{-E/kT}.$$

Рассмотрим конкретный пример. Согласно опытным данным величина  $E_1$  для меди  $1,6 \cdot 10^{-19}$  дж. Если взять температуру  $1000^\circ \text{K}$ , то получим  $n / N \approx 10^{-5}$ .

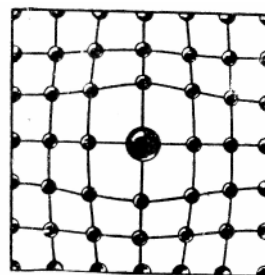
Таким образом, в структуре кристалла меди в условиях термодинамического равновесия при  $1000^\circ \text{K}$  на 100000 мест приходится одна вакансия. При отсутствии равновесия число вакансий может оказаться очень большим.

В узлах решётки и в межузлиях могут оказаться и чужеродные атомы (рис. 6)

Атомы малых размеров (H, B, C, N) в структурах металла обычно находятся в межузлиях (примеси внедрения). При этом период решетки изменяется незначительно.



a)



б)

Рис. 6

Перемещающиеся в кристалле вакансии могут сливаться вместе, образуя двойные, тройные и ещё более сложные, вакансии. Возможны также скопления в одном месте кристалла нескольких чужеродных атомов.

*Дислокации в кристаллах* - это линейные дефекты, нарушающие правильное чередование атомных плоскостей. Различают два главных вида дислокаций *краевую* и *винтовую*.

Представление о краевой дислокации даёт рис.7. Одна из атомных

плоскостей обрывается внутри кристалла. Край этой плоскости и образует краевую дислокацию и называется линией дислокации.

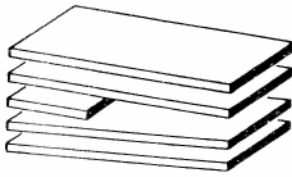


Рис. 7

Отчётливое представление о размещении атомов на плоскости, перпендикулярной к линии краевой дислокации, даёт модель из мелких мыльных пузырьков, размещённых на плоскости (рис. 8). Эту дислокацию легко заметить если повернуть фотографию на угол около  $30^\circ$  по часовой стрелке и рассматривать под малым углом к плоскости рисунка (в направлении стрелки). Один короткий ряд вклинился в правильное размещение пузырьков и немного отодвинул одну часть «кристалла» от другой.

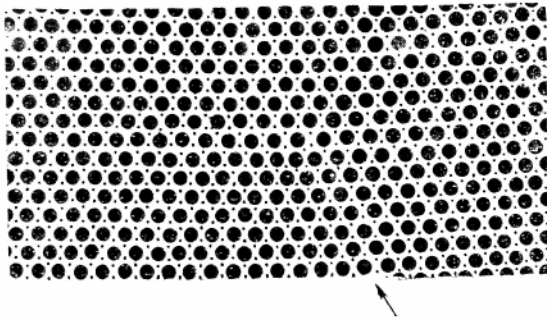


Рис. 8

Смещение атомов (или ионов) вдоль оси перпендикулярной к плоскости образует винтовую дислокацию (см. рис.9)

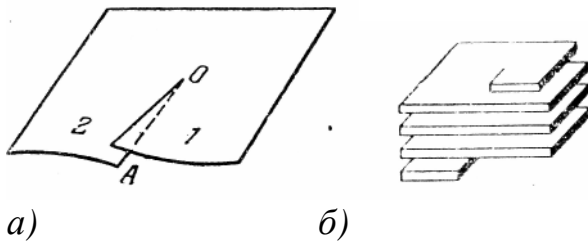


Рис. 9

Пространственные сетки дислокаций наблюдаются непосредственным наблюдением с помощью электронного микроскопа и ионного микропроектора. На рис.10 воспроизводится репродукция с дислокаций в кристалле хлористого калия.

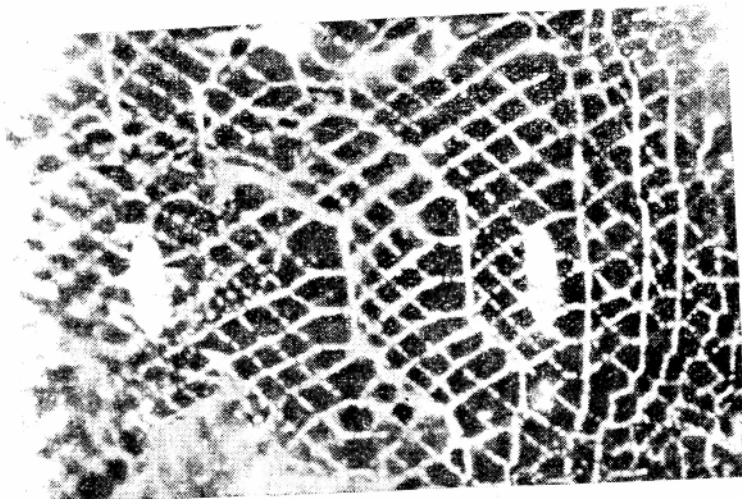


Рис. 10

Плотность дислокаций в кристаллах. Плотность дислокаций – это число дислокаций, приходящихся на единичную площадь поверхности кристалла. В монокристаллах, выращенных с соблюдением всех необходимых условий, плотность дислокации составляет  $10^6 \text{ см}^{-2}$ . В деформированных кристаллах доходит до  $10^{12} \text{ см}^{-2}$ .

В противоположность точечным дефектам, дислокации являются динамически неустойчивыми дефектами. При правильном расположении атомов в кристаллах свободная энергия минимальна. При наличии дислокации энергия металла больше, чем в идеальном кристалле. Энергия дислокаций определяется работой упругой деформации при зарождении дислокации. При образовании дислокаций увеличивается не только энергия кристалла, но и его энтропия, так как дислокации вносят беспорядок.

Дислокации увеличивают свободную энергию, а отсюда следует термодинамическая неустойчивость дислокаций.

В настоящее время дислокациями объясняются многие свойства кристаллов, например, прочность, пластичность.

Дислокации оказывают влияние на электросопротивление, оптические и полупроводниковые, магнитные и другие свойства кристаллов.

Между двумя частями кристалла (блоками), плоскости которых наклонены друг к другу под весьма малым углом (несколько минут или даже секунд), образуется ряд краевых дислокаций, которые можно обнаружить при химическом травлении. На рис. 11 вдоль границ блоков вдвинуты дополнительные плоскости.

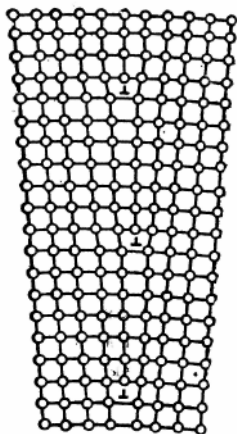


Рис. 11

Структура кристалла называется мозаичной, если кристалл состоит из блоков, повернутых друг относительно друга на очень малые углы. Мозаичная структура кристалла возникает при росте, а также при термической обработке. Размеры блоков и их взаимная ориентация могут изменяться в довольно широких пределах в зависимости от природы вещества и условий образования мозаичной структуры. Так в кристалле каменной соли линейные размеры блоков достигают  $10^{-2} - 10^{-3}$  см, а в корунде и в кальците они равны всего  $10^{-4} - 10^{-7}$  см.

Различают несколько механизмов диффузии в металлах.

1. *Диффузия по вакансиям.* Если в решетке имеется вакантный узел, то это место может занять один из соседних атомов. Тогда появится новая вакансия, которую займет другой атом (если прежний атом не вернется обратно). Путём последовательного перескока ряда атомов с занятого места на соседнее свободное вакансия может переместиться на значительное расстояние. Если все атомы одинаковы, то перемещение атомов по вакансиям представляет собой самодиффузию, которая проявляется в беспорядочном перемещении (миграции) вакансий. При наличии градиента концентрации средний «дрейф» вакансий будет направлен таким образом, чтобы происходило выравнивание концентраций. Для перехода из одного положения в другое ему необходимо преодолеть энергетический барьер, высота которого зависит от типа кристалла, природы диффундирующего атома, межатомных сил и т. д. Энергия необходимая для преодоления атомом этого барьера, приобретает им за счет кинетической энергии колебаний атомов и является энергией активации диффузии.

Примерами систем, в которых диффузия происходит по межузлиям, являются сплавы, содержащие компоненты, атомные радиусы которых значительно отличаются друг от друга (не менее чем на 20%), К таким системам относятся, например, золото - свинец, серебро - свинец, железо - углерод и др.

*Диффузия по межузлиям путем вытеснения.* При этом механизме атом, находящийся в межузлии, выталкивает в межузлие соседний атом, занимающий нормальное положение, а сам занимает его место.

Удельный поток молекул через сечение высотой  $dz$  определяется по закону Фика:

$$T_1 = -D \frac{\partial c}{\partial z},$$

где  $c$ —концентрация.

Коэффициент диффузии  $D$  во многих случаях зависит от концентрации, например, при взаимной диффузии металлов.

### 2.3. Аморфная и смешанная структура

**Аморфные вещества** характеризуются двумя особенностями. Во-первых, свойства таких веществ при обычных условиях не зависят от выбранного направления, т.е. они - *изотропны*. Во-вторых, при повышении температуры происходит размягчение аморфного вещества и постепенный переход его в жидкое состояние. Точное значение температуры плавления отсутствует.

Общим для кристаллического и аморфного состояний веществ является отсутствие поступательного перемещения частиц и сохранение только их колебательного движения около положения равновесия. Различие между ними состоит в наличии геометрически правильной решетки у кристаллов и отсутствии дальнего порядка в расположении атомов у аморфных веществ.

Аморфное состояние вещества, по сравнению с кристаллическим, всегда менее устойчиво и обладает избыточным запасом внутренней энергии. В связи с этим, при определенных условиях, самопроизвольно осуществляется переход из аморфного состояния в кристаллическое.

Твердые тела в аморфном состоянии можно получить двумя путями. Первый путь – быстрое охлаждение расплавов кристаллических веществ, преимущественно ионного и ковалентного строения. Типичный представитель таких аморфных тел – силикатные стекла, битумы, смолы и пр.

Второй путь – диспергация кристаллических структур. В результате диспергации кристаллических тел образуются аморфизованные дисперсии в виде коллоидов и растворов. Разрушаясь или конденсируясь, дисперсии изменяют свое агрегатное состояние. Пересыщенные растворы, например, могут превратиться в гель и образовать полимер или кристаллизоваться.

**Дисперсные системы** – мельчайшие частицы размером  $10^{-7}$ - $10^{-9}$  м. к ним относятся коллоиды, золи (органозоли, гидрозоли), пасты, клеи мастики краски, латексы и пр. К дисперсным аморфным системам относятся также некоторые горные породы (диатомит, опоки), имеющие общую формулу  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; а также активный кремнезем, который образуется в результате разложения глины при их нагревании. К аморфным телам можно отнести

полимеры – вещества, характерной особенностью которых является большой размер и большая молекулярная масса молекул. Кроме того, молекулы объединены в структурные единицы, включающих  $10^3$ - $10^5$  молекул-мономеров.

### 2.3.1. Аморфно-кристаллическая структура

Многие природные и искусственные каменные материалы в своем составе содержат и кристаллические, и аморфные фазы. Соотношение между объемами кристаллической и аморфной фазами, а также их взаимное расположение оказывают огромное влияние на свойства материалов, имеющих такую структуру. Типичными представителями подобных материалов являются ситаллы, фарфор и другие керамические материалы. Свойства некоторых материалов, имеющих аморфно-кристаллическую структуру приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства материалов с аморфно-кристаллической структурой

Наименование материала	Содержание стеклофазы, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность, МПа	Водопоглощение, %
Фарфор	40-60	2.3-2.5	680	< 0,5
Плитка керамическая	10-30	2.0-2,2	20-50	1,5-4,0
Каменное литье	< 5	2,6-3,0	200-250	0
Ситаллы	5-10	2,3-2,5	~ 500	0

Все представленные в таблице материалы обладают аморфно-кристаллической структурой, содержат кристаллы и стекловидную фазы. Как видно из приведенных данных, содержание фаз не оказывает решающего влияния на свойства материалов. Ситаллы и каменное литье имеют небольшое количество стеклофазы по сравнению с керамической плиткой и, видимо, поэтому имеют более высокую (в 10-20 раз большую) прочность, чем плитка. Однако, фарфор содержит стекловидную фазу в большем размере, чем ситаллы и каменное литье, а прочность имеет большую, чем эти материалы.

### 2.4. Структура поверхностного слоя материалов

Эта структура существенно отличается от структуры внутренних слоев. Атомы и молекулы, расположенные на поверхности, имеют избыточную энергию по сравнению с частицами, расположенными внутри материала.

Поверхностный слой постоянно взаимодействует с окружающей средой, благодаря чему он претерпевает постоянные изменения, как в процессе изготовления изделий, так и в процессе их эксплуатации.

Избыточная энергия поверхностного слоя возникает вследствие того, что каждая частица на поверхности твердого тела и жидкости имеет некомпенсированные химические связи, которые образуют на поверхности несимметричное силовое поле. Это силовое поле втягивает поверхностные частицы во внутрь материала, создавая на поверхности напряжение сжатия. Поверхностный слой, таким образом, постоянно находится в упруго-напряженном состоянии, а его частицы обладают значительно большим запасом потенциальной энергии, чем частицы внутреннего слоя. Благодаря этому частицы поверхностного слоя более активно реагируют с окружающей средой, более активно вступают в химические реакции.

Величина энергии поверхностного слоя прямо пропорциональна энергии химической связи данного материала и зависит от параметров окружающей среды. Так, например, поверхностная энергия твердого тела на границе с жидкостью, которая его смачивает, уменьшается на величину, равную силе взаимодействия поверхностных частиц с жидкостью.

Большое влияние на строение и поверхностных, и внутренних слоев материала оказывают примеси, смачивание поверхности активными жидкостями, диффузионные процессы.

*Примеси* оказывают не однозначное влияние на свойства внешних и внутренних слоев. Если примеси имеют меньшую поверхностную энергию, чем материал, то они равномерно распределяются по поверхности, уменьшая его энергию. Если большую, - то концентрируются на отдельных участках поверхности или перемещаются во внутренние слои материала, где могут оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на его свойства.

*Смачивание* компонентов искусственных смесей необходимо для уменьшения энергии поверхностей твердых составляющих, что позволяет получать более плотные их упаковки в искусственных конгломератах.

*Диффузия* представляет собой самопроизвольное перемещение частиц вещества, в результате которого устанавливается равновесное распределение концентрации этих частиц в объеме газа, жидкости, твердого тела. Перенос частиц методом диффузии мы наблюдаем при получении - обжиге строительной керамики, глазуровании керамических плит, получения фарфора и пр.

Макроструктура внутреннего слоя строительного материала достаточно хорошо просматривается на срезе невооруженным глазом или через обычную лупу. В состав структуры входят отдельные твердые тела (зерна) различной крупности, поры и матрица, объединяющая зерна в единый монолит. В качестве матрицы могут быть затвердевший цементный камень, алюмосиликатное или полимерное стекло, затвердевшая глина и пр.

*Оптимальная* структура характеризуется равномерным распределением компонентов системы (заполнителей, пор, элементов

матрицы и пр.) по строительному материалу; отсутствием или минимальным количеством дефектов; наличием непрерывной пространственной сетки – матрицы; наибольшей плотностью упаковки зерен твердой дискретной составляющей как на микро-, так и на макро-уровне.

## 2.5. Основные характеристики макроструктуры

*Пористость* – степень заполнения объема материала порами. Обычно выражают в %:

$$P = [(V_{\text{ест}} - V_n)/V_{\text{ест}}] \cdot 100;$$

Где  $V_{\text{ест}}$  – объем твердого тела вместе с порами;

$V_n$  – объем твердой фазы тела.

Пористость строительных материалов колеблется от 0 до 90-98%. Для сравнения в табл. 3.3. приведены величины пористости некоторых материалов.

Помимо объема пор на свойства материалов большое влияние оказывают *геометрическая и структурная* характеристики пор. К геометрической характеристике относят размер пор, их общую удельную поверхность, общий объем пор. К структурной характеристике относят форму пор (ячеистая, замкнутая, волокнистая) и характер пор (открытые, замкнутые, сообщающиеся).

Таблица 3

Значения пористости некоторых материалов  
(Истинная плотность- без учета объема пор)

Наименование материала	Плотность, кг/м <sup>3</sup>		Пористость, %
	истинная	Кажущаяся	
Гранит	2700-2800	2600-2700	0,5-1
Тяжелый бетон	2600-2700	2200-2500	8-12
Кирпич	2500-2600	1400-1800	25-45
Керамзит (зерна)	2400-2600	250-1000	60-90
Пеностекло	2350-2450	100-300	88-95
Древесина	1500-1600	400-800	45-70
Пенопласт	900-1200	20-100	90-98

Поры, которые способны впитывать жидкость называются *капиллярами*. Впитывание жидкости происходит, если так называемый капиллярный потенциал в каждой точке соприкосновения жидкости с внутренней поверхностью превышает потенциал поля тяжести.

Впитывание жидкости происходит, если так называемый капиллярный потенциал  $\varphi_{\text{к.п}}$  в каждой точке соприкосновения жидкости с внутренней поверхностью капилляра превышает потенциал поля тяжести  $\varphi_{\text{к.п.т}}$ . Эффект впитывания тем выше, чем больше разность потенциалов, т.е.  $\varphi_{\text{к.п}} - \varphi_{\text{к.п.т}} \rightarrow \infty$ .



Под капиллярным потенциалом понимают потенциальную энергию поля капиллярных сил, отнесенную к единице массы жидкости (плотности).

Для цилиндрического капилляра, один конец которого находится в воде, капиллярный потенциал в Н/кг определяют по формуле:  $\varphi_{к.п} = (2\sigma_{п.н.}/\rho_{ж}) \cdot (1/r)$ , где:  $\sigma_{п.н.}$  - коэффициент поверхностно натяжения, Н/м;  $\rho_{ж}$  - плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $r$  - радиус кривизны мениска, м.

Средний радиус капилляра, т.е. поры, в которой имеет место капиллярный подсос, для различных материалов неодинаков. В стеновых материалах, где основными взаимодействующими фазами являются вода и цементный камень, верхний критический размер пор, впитывающих воду, не превышает 20 мкм, тогда как в огнеупорных материалах, работающих в среде расплавленных шлаков, этот критерий составляет - 25 мкм. В последнем случае химическое взаимодействие жидкой и твердой фаз уменьшает потенциал капиллярного подсоса.

Интересно отметить, что значения нижних критических радиусов капилляров при заполнении водой и силикатными расплавами практически одинаковы и равны примерно 0,1 мкм. Это указывает на близкие значения длин свободного пробега молекулы воды при тем температуре 20°C и силикатных расплавов при 1500°C.

Крупнопористая структура (макропоры) без учета некоторых факторов может отвечать требованиям к акустическим, теплоизоляционным и некоторым видам стеновых материалов, а мелкопористая (микропоры) — материалам для несущих, гидротехнических и других конструкций. Однако создание крупнопористой, а значит, высокопористой структуры влечет за собой резкое снижение прочностных характеристик изделий. Получение же плотной структуры с пористостью ниже 10% представляет в настоящее время серьезную проблему.

В кристаллическом состоянии характерен *полиморфизм*, т.е. способность вещества существовать в виде нескольких кристаллических структур с различными свойствами. Полиморфизм простых веществ называется *аллотропией*. Известны полиморфные модификации углерода (алмаз, графит), кварца ( $\alpha$ -кварц,  $\beta$ -кварц), железа, вольфрама и др.

Наличие дислокаций значительно снижает прочность кристаллов, на несколько порядков. Дислокации влияют на электрические, оптические, магнитные и другие свойства материалов.

Вместе с тем замечено, что при определенных условиях дислокации и другие дефекты кристаллов увеличивают прочность материалов.

Прочность бездефектного материала в сотни раз больше прочности материала с «оптимальным» количеством дефектов. Необходимо также отметить возможность локального скопления дислокаций, которые могут вызвать местные концентрации напряжений, которые способны образовать зародыши микротрещин (трещины Гриффитса).

Одной из важнейших характеристик структур – пористость (плотность упаковки частиц).

Пористость определяет такие свойства материалов как газо- и водопроницаемость и гигроскопичность.

Получение плотной структуры с пористостью ниже 10% представляет в настоящее время серьезную проблему, особенно для гидратационных материалов.

Для снижения капиллярного потенциала  $\phi_{к.п}$  гидратационных систем ограничиваются снижением смачиваемости за счет применения гидрофобных добавок. Гигроскопичность. При уменьшении радиуса пор ниже критического значения ( $< 0,5$  мкм) исчезает капиллярный подсос, однако жидкость все же заполняет даже мельчайшие поры за счет конденсации паров на их стенки с последующим переходом пленок в столбик жидкости. Такое свойство заполнения пор жидкостью называют гигроскопичностью структуры.

Такие высокопористые материалы, как силикагель, древесина керамзитовый гравий и др., могут быть использованы в качестве регуляторов влажности в замкнутых объемах. Ограждающие конструкции из древесины и керамического кирпича благодаря гигроскопичности структуры и в зависимости от климатических условий регулируют влажностный режим помещения, т.е. они как бы дышат.

Газопроницаемость - свойство пористой структуры пропускать газ при перепаде давлений. Газопроницаемость зависит от размеров и вида пор, поэтому этот показатель часто используют при оценке равномерности структуры.

Наибольшее значение газопроницаемости соответствует размеру пор порядка 20... 100 мкм. Однако проницаемость газов через бетоны может происходить и при более низких значениях размера пор (0,1 мкм и ниже), например, в тонких трещинах.

Газопроницаемость весьма чувствительна к изменению структуры изделий. Так, если при некотором изменении структуры открытая пористость изменилась в 2 раза, то газопроницаемость меняется более чем в 100 раз.

Поскольку материал, как правило, имеет макро- и микропоры, перенос газа может происходить одновременно вязкостным и молекулярным потоками, которые подчиняются соответственно законам Пуазейля и Кнудсена.

Таблица 4

Сопротивление воздухопроницанию некоторых материалов и конструкций.

Материал конструкции	Толщина слоя, мм	Сопротивление воздухопроницанию, $\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па} / \text{кг}$
Кирпичная кладка	120	2000
Обшивка из шпунтованных досок	20...25	15
Плиты минераловатные, жесткие	50	2

Легкий бетон, слитный	400	13000
Цементно-песчаная штукатурка	15	373
Пенобетон автоклавный	100	1960
Бетон тяжелый, слитный	100	19620

Для расчета газопроницаемости строительных изделий и конструкций используют упрощенную формулу Дарси, хотя она описывает лишь перенос газа через стенку:

$V = K_r \cdot A \cdot \tau \cdot \Delta p / \delta$ , где  $V$  — объемный или массовый поток газа в единицу времени ( $\text{м}^3/\text{с}$ ).  $K_r$  — коэффициент газопроницаемости ( $\text{м}^2/\text{Па}\cdot\text{с}$ );  $A$  — площадь сечения потока, ( $\text{м}^2$ );

$\tau$  — время протекания процесса, (с);  $\delta$  — глубина проникания газа в м.  $\Delta p$  — разность давлений газа на входе и выходе из поры ( $\text{Па}\cdot\text{с}$ ).

Коэффициент газопроницаемости фактически является той физической константой для каждой пористой структуры, которая оценивает ее способность, при определенных условиях, пропускать газ.

Паропроницаемость является разновидностью газопроницаемости с той лишь особенностью, что пар способен в зависимости от условий изменять свое агрегатное состояние, т.е. конденсироваться, вытесняя газовую фазу, и значительно изменять свойство структуры.

На практике применяют так называемую пароизоляцию с внутренней стороны ограждающих конструкций, в частности наружных стен и покрытий здания, из газопаронепроницаемых материалов.

Водопроницаемость - способность пористой структуры пропускать воду (жидкие среды) под давлением. Как характеристика структуры водопроницаемость аналогична газопроницаемости и подчиняется тем же законам течения жидкости под давлением. Значение водопроницаемости одной и той же структуры значительно ниже, чем газопроницаемости.

## 2.6. О классификации материалов и их свойствах

Системная классификация материалов должна учитывать: физическое состояние (твердое, дисперсное, пластичное, вязкое, эластичное (упругое), жидкое, порошкообразное, газообразное и их комбинации); минерально-химический состав, физико-механические и эксплуатационные свойства, назначение материала и требования конструкции (конструкционные критерии - прочность, долговечность, коррозионные свойства и т.п.); возможность переработки в изделие (технологические критерии обрабатываемости резанием, требования к сварке и обработки давлением и т.п.). В общем случае классификация материалов включает в себя три основных разновидности : металлические материалы, неметаллические материалы, композиционные материалы. По геометрическим признакам материалы и вещества принято классифицировать по виду полуфабрикатов:

листы, профили, гранулы, порошки, волокна и т.п. Поскольку материал того или иного полуфабриката изготавливается по разной технологии, применяют разделение по структуре.

Металлические материалы принято классифицировать по основному компоненту. Различают черную и цветную металлургию. К материалам черной металлургии принадлежат стали, чугуны, ферросплавы и сплавы на основе железа, легированные цветными металлами. К материалам цветной металлургии принадлежат важнейшие цветные металлы - алюминий, медь, цинк, свинец, никель, олово и сплавы на их основе. К *металлическим материалам* относятся и материалы порошковой металлургии. *Неметаллические материалы* различают по основным группам: искусственные материалы (резина, керамика, стекло, пластические массы, ситаллы, сплавы, и т.п.); природные материалы (грунты: глины, суглинки, супеси, песок, скальные породы; известняки, и другие рудные породы) *Композиционными материалами* состоят из двух или более разнородных материалов (например: стекла + пластмассы образуют стеклопластики). Их принято классифицировать по типу структуры, материалу матрицы, назначению и способу изготовления. Более подробно классификация материалов изложена ниже в разделах посвященных отдельным группам материалов. Технические материалы можно классифицировать по назначению, например, строительные, материалы приборостроения, машиностроительные материалы, стали для судостроения или мостостроения. В научном аспекте материалы разделяют по типу структуры: аморфные, кристаллические, гетерофазные. При выборе материала для той или иной детали или конструкции учитывают экономическую целесообразность его применения. Стоимость технического материала связана с затратами на его производство и уровнем запасов его в промышленном и государственном резервах, с содержанием в земной коре веществ и элементов, необходимых для его производства. Для классификации материалов применяют также параметры удельной прочности и энергозатрат производства материалов. Классификация известных материалов находит свое отражение в Государственных Стандартах (ГОСТ).

Для технического прогресса наиболее важными материалами были металлы и сплавы, в первую очередь стали и чугуны, медь.

Содержание металлов и элементов в Земной коре:

Медь  $Cu = 0.01 \%$ , Серебро  $=4 \cdot 10^{-6} \%$ , Олово  $=6 \cdot 10^{-4} \%$ , Титан  $=0.58 \%$ , Магний  $=1.94 \%$ , Золото  $=5 \cdot 10^{-7} \%$ , Бериллий  $=5 \cdot 10^{-4} \%$ , Цинк  $=2 \cdot 10^{-2} \%$ , Железо  $=4.7 \%$ , Алюминий  $=7.5 \%$ , Кремний  $=25.7 \%$ , Свинец  $=8 \cdot 10^{-4} \%$ , Хром  $=3.3 \cdot 10^{-2} \%$ , Никель  $=1.8 \cdot 10^{-2} \%$ .

Анализ этих данных показывает, что наиболее перспективным элементом для использования в технике является алюминий, это совпадает с общемировой тенденцией машиностроения. Усилия разработчиков новых материалов направлены на создание материалов на основе тугоплавких соединений: нитридов и боридов в кристаллической и аморфной формах,

пригодных для конструктивного применения и обработки твердых материалов на больших скоростях. Так как материальные ресурсы Земли ограничены, это находит свое отражение в формировании цен, перед машиностроением всегда стоит задача расширения сырьевой базы и сокращения затрат материалов на единицу техники.

Элементы, преимущественно металлические, находятся в Земной коре в виде окислов, нитридов, гидридов и гидратов, хлоридов и т.п., для превращения минерального сырья в полуфабрикаты необходимы значительные затраты энергии и дополнительных видов минералов и веществ. Наименьшими потерями среди технических материалов обладает производство стали и чугуна, что положительно сказывается на их относительной стоимости. Мировой объем производства основных материалов следующий: стали - 700 млн. тон, конструкционного чугуна - 46 млн тонн, пластических масс - 100 млн. тон., конструкционных стекла и керамики - 180 млн тонн. *Отметим, что плотность пластмасс в 2-3 раза ниже, чем металлов, и в объемных процентах пластмасс выпускается в 2 раза больше других материалов.* Отличительной особенностью современного машиностроения является расширение номенклатуры применяемых материалов. Среди металлических материалов мировой объем производства следующий: Алюминий - 12.2, Медь - 7.3, Цинк - 4.68, Свинец - 3.77, Никель - 0.52 (млн. тонн.). Наибольшие темпы роста производства у композиционных и порошковых материалов.

### ***3. Основные физические и эксплуатационно-технологические свойства***

#### **3.1. Физические свойства материалов**

*Физические свойства* - это количественная характеристика, материала, выраженная в физических единицах.

Такие свойства — отличительная особенность материала или изделия, которая проявляется во взаимодействии с окружающей средой или с другими веществами и соединениями.

Все свойства объединены в крупные группы. Например, теплопроводность, теплоемкость, температуропроводность и др. относятся к теплофизическим свойствам; водопоглощение, водопроницаемость и др. часто называют гидрофизическими свойствами; водостойкость, кислотостойкость, коррозионная стойкость и др. составляют группу

химических свойств; упругость, пластичность, хрупкость и др. — упругодеформативные свойства, и т.д.

Количественно свойства определяются при испытании, в соответствии с действующими стандартами.

Известно, что при изменении какого-либо одного свойства под действием каких-то факторов изменяются и другие свойства материала. В строительном материаловедении хорошо известны такие зависимости, как плотность — теплопроводность, плотность — прочность, теплопроводность — электропроводность упругость — пластичность и др.

*Плотность*-физическая величина, определяемая для однородного вещества его массой в единице объема.

Для характеристики макроструктуры материала с учетом наличия газовой фазы используют термин «средняя плотность», обозначаемый символом  $\rho_m$ . Средняя плотность всегда меньше истинной, так как на одну и ту же единицу массы приходится больший объем ( $\rho_{cp} < \rho$ ). Разность между этими величинами, отнесенная к большей величине, есть пористость.

Плотность кристаллических решеток оксидов очень высока, так как пустоты, образуемые ионами, частично или полностью заполнены катионами. Кроме того, при одинаковой упаковке атомов плотность зависит от молекулярной массы оксида.

**Теплофизические свойства.** *Теплоемкость* является мерой энергии, необходимой для повышения температуры материала. Эта энергия затрачивается на:

- увеличение энергии колебательного движения атомов относительно их равновесного положения в узлах решетки;
- повышение энергетического состояния некоторых электронов в решетке;
- изменение положения атомов (при образовании дефектов структуры или при перестройке структуры).

**Теплоемкость вещества  $C$**  — один из важнейших термодинамических параметров, значение которого используют для определения энтропии, энтальпии, энергии Гиббса и других величин. Например, согласно третьему абсолютного значения энтропии -  $S$  основано на измерении температурной зависимости теплоемкости в области низких температур..

*Величина  $C$  характеризуется отношением количества теплоты сообщенного телу (системе) в каком-либо процессе, к соответствующему изменению его температуры  $dT$ :*

$$C = Q/dT.$$

Отношение теплоемкости к массе тела  $m$  называют удельной теплоемкостью  $c_m$ , а отношение теплоемкости к количеству вещества  $M$  в молях называют молярной теплоемкостью —  $c_M$ :

$C/m$  [ккал/кг<sup>0</sup>С] — удельная теплоемкость;

$C/M$  [Дж/моль К] - молярная теплоемкость.

Обычно различают теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$  (изобарический процесс) и при постоянном объеме  $C_v$  (изохорический процесс).

Различие двух процессов заключается в том, что при нагревании в первом случае ( $P = \text{const}$ ) часть теплоты идет на производство работы по расширению тела, а часть — на увеличение внутренней энергии, тогда как при нагревании во втором случае ( $V = \text{const}$ ) вся теплота расходуется на увеличение внутренней энергии тела.

Разница между этими величинами у твердых тел невелика при низких температурах, однако, при высоких температурах она может быть значительной.

Взаимосвязь теплоемкость — температура достаточно сложна. Она объясняется основными положениями квантовой теории и характеризуется “температурой Дебая”. При этом теплоемкость пропорциональна температуре лишь при низких значениях температуры.

Теплоемкость резко возрастает при переходе тела из кристаллического состояния в аморфное. Следовательно, можно заключить, что теплоемкость расплава значительно превышает теплоемкость исходного кристаллического соединения.

Органические вещества имеют значительно большую удельную теплоемкость чем минеральные. Можно представить следующий условный ряд строительных материалов, различающихся химическим составом, по удельной теплоемкости кДж/кг $^{\circ}$ С при  $t = 25^{\circ}$ С (в сторону увеличения):

железо -	0,45
сталь -	0,48
гранит -	0,65
стекло -	0,74
бетон, цемент, известь -	0,84
строит. керамика -	0,88
известняк -	0,92
перлитофосфогелевые изделия -	1,05
пенопласты типа ПВХ -	1,26
пенополистирол -	1,34
пенополиуретан -	1,47
битумы, фенопласты -	1,68
древесина, древесное волокно -	2,30
вода -	4,18

Возникает вопрос: почему на нагрев единицы массы металла или бетона расходуется значительно меньше тепловой энергии, чем на нагрев полимеров или древесины? Видимо, за счет химической природы одни материалы способны передавать энергию, оставаясь устойчивыми, а другие — накапливать ее до момента их разрушения. Другими словами, неорганические вещества, атомное строение которых имеет *волновой*

*характер*, являются проводниками тепла, а органические вещества — накопителями или изоляторами.

Удельная теплоемкость «*c*» имеет взаимосвязь с теплопроводностью «*λ*», температуропроводностью «*a*»:

$$c = \lambda / a \rho ; \quad b = \sqrt{\lambda \cdot c \cdot \rho}$$

Удельная теплоемкость *c* является также важнейшей характеристикой при расчете тепловых потерь ограждающих конструкций и составлении балансов тепловых агрегатов.

Следует заметить, что *теплоемкость*, так же, как и плотность, не зависит от анизотропии кристаллов.

*Тепловое расширение* — это физическое свойство вещества и материала, характеризующееся изменением размеров тела в процессе его нагревания.

С точки зрения термодинамики тепловое расширение следует рассматривать как изобарический процесс, при котором теплота при нагревании затрачивается на производство работы по расширению и на увеличение внутренней энергии тела. Количественно оно характеризуется изобарным коэффициентом расширения или коэффициентом объемного теплового расширения  $\beta$ :

Практически значение  $\beta$  определяется по формуле:

$\beta = (V_1 - V_2) / V_1(T_2 - T_1)$ ; где:  $T_1$  и  $T_2$  — температуры соответственно до и после нагревания;

$V_1$  и  $V_2$  — объемы тела соответственно при  $T_1$  и  $T_2$ .

Тепловое расширение зависит от химических связей, типа структуры кристаллической решетки, ее анизотропии и пористости твердого тела.

Таблица 5

Коэффициенты линейного температурного расширения некоторых анизотропных минералов

Минералы	$\alpha \times 10^{-6}, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	
	перпендикулярно к с-оси	параллельно с-оси
Кварц ( $\text{SiO}_2$ )	14	9
Корунд ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	8,3	9
Альбит [ $\text{NaAl}(\text{Si}_3\text{O}_8)$ ]	4	13
Кальцит ( $\text{CaCO}_3$ )	6	25
Графит (C)	1	27

Если поверхность контактов различных фаз велика и непрерывна, что имеет место в случае контакта керамического слоя с глазурью, то трещины из-за разности коэффициентов термического расширения слоев не образуются и релаксация наступает. Тогда напряжения суммируются и



происходит отрыв слоев. Во избежание этого явления производят расчет и подбор  $\alpha$  глазури по химическому составу с учетом  $\alpha$  черепка.

Пористость не влияет на  $\alpha$  в случае, если непрерывной средой является твердая фаза. Если материал состоит из слабосвязанных частиц и непрерывной средой являются поры, то  $\alpha$  в некоторой степени зависит от размера частиц и сил их сцепления и, следовательно, от величины пор.

*Теплопроводность* является физическим свойством материалов, связанным с переносом в них тепловой энергии за счет взаимодействия их мельчайших частиц (атомов, ионов, электронов, молекул).

Перенос тепловой энергии осуществляется непосредственно от частиц, обладающих большей энергией, к частицам с меньшей энергией и приводит к выравниванию температуры тела. Взаимодействие частиц происходит в результате непосредственного их столкновения, при перемещении или колебании.

Когда такие условия переноса тепловой энергии выполняются и такой вид переноса является доминирующим, соблюдается закон Фурье, согласно которому вектор плотности теплового потока пропорционален и противоположен по направлению градиенту температуры  $T(\text{grad } T)$ :  $Q = -\lambda \text{ grad } T$ ;

где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности (теплопроводность), который не зависит от  $\text{grad } T$ , а зависит от агрегатного состояния вещества, его атомно-молекулярного строения, состава, температуры, давления и других физических показателей.

Теплопроводность  $\lambda$  газов зависит от молекулярной массы  $M$  и количества атомов в молекуле  $n$ . При прочих равных условиях между  $\lambda$  и  $M$  существует следующая зависимость:  $\lambda = 1/M^{0,5}$

Теплопроводность жидкости  $\lambda$  тем больше, чем выше ее удельная теплоемкость  $c_v$  и плотность  $\rho$ . При повышении температуры жидкости расстояние между молекулами увеличивается, жидкость расширяется, а ее теплопроводность снижается. Исключения составляют вода, тяжелая вода и глицерин.

В неорганических, неметаллических, тугоплавких материалах (керамика, природные каменные материалы, бетоны и др.) количество свободных электронов, которые могли бы двигаться через кристаллическую решетку и осуществлять перенос энергии, недостаточно и теплота в основном передается за счет колебаний решетки.

Величина теплопроводности зависит от характера колебаний решетки. При гармонических колебаниях сопротивление переносу энергии отсутствует и теплопроводность может достигать огромных значений. Однако в реальных кристаллах колебания имеют ангармонический характер, который способствует частичному затуханию упругих тепловых колебаний и значительному снижению теплопроводности.

Состав и структура кристаллов тесно взаимосвязаны, поэтому и оказывают совместное влияние на теплопроводность. Глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и

периклаз (MgO) имеют примерно равные, но очень высокие значения теплопроводности, порядка 30. . 35 Вт/м·К, в то время как теплопроводность алюмомагнезиальной шпинели (MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) значительно ниже — порядка 13...15 Вт/м·К.

Взаимосвязь температура и теплопроводность твердого тела сложна и неоднозначна. Она определяется характеристической “температурой Дебая” (температура Дебая – интервал от 100 до 1000° К), которая устанавливает для каждого вещества температурную границу, выше которой теплопроводность теряет физический смысл.

Для большинства обжиговых и плавящихся материалов эта температурная граница находится в пределах 100... 1000 К. При температурах выше 1500°С теплопроводность огнеупорных оксидов обычно увеличивается, так как составляющая переноса тепла излучением значительна.

Влияние давления на теплопроводность твердых тел выражается линейной зависимостью. Для многих минералов и металлов теплопроводность растет с увеличением давления.

Тела с сильно разупорядоченной кристаллической решеткой, а также с полностью некристаллическим строением имеют низкую теплопроводность (стекла и другие аморфные тела) и слабую зависимость от температуры.

Теплопроводность различных твердых тел типа минералов составляет 0,1-40 Вт/м°С, металлов- 40-400.

Природные и синтетические полимеры ввиду особого строения макромолекул обладают самой низкой теплопроводностью

При увеличении пористости теплопроводность системы снижается еще и за счет уменьшения теплопроводности самой твердой фазы.

Наличие крупных пор приводит к повышению общей теплопроводности системы, особенно при высокой температуре, в то время как мелкие поры являются хорошим препятствием для переноса теплоты.

**Температура плавления ( $T_{пл}$ )** - параметр состояния твердого тела, характеризующий границу его устойчивости. Другими словами, это температура равновесного фазового перехода твердого тела в жидкость при постоянном внешнем давлении.

Наличие определенной температуры плавления - важный признак кристаллического строения тел. По этому признаку их легко отличить от аморфных твердых тел, не имеющих фиксированной температуры плавления.

Для обычных условий, без учета сверхвысоких давлений, также влияющих на  $T_m$ , следует считать температуру плавления одной из характеристических констант вещества.

*Вещественный состав и температура плавления.* Различные химические соединения имеют разную температуру плавления, что вполне очевидно. Однако во многих случаях прослеживается определенная закономерность изменения температуры плавления в зависимости от типа

соединений. Так, для соединений одних и тех же металлов температура плавления повышается в последовательности *металлы < оксиды < нитриды < карбиды и т.д.*

Низкая температура плавления молекулярных кристаллов, к которым можно отнести органические полимеры, объясняется тем, что, несмотря на ковалентный тип связи между частицами, образующими молекулы, межмолекулярное взаимодействие осуществляется слабыми ван-дер-ваальсовыми силами

Таблица 6

Тип химической связи и температура плавления

Соединения				Химическая связь	Т °С
Металлы	Оксиды	Нитриды	Карбиды		
A1				Металлическая	659
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Ковалентная	2050
		AlN		Ковалентно-ионная	2400
			Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	Тоже	2800
Ti				Металлическая	1668
	TiO <sub>2</sub>			Ионная	1870
		TiN		Ковалентно-ионная	1950
			TiC	Тоже	3140
Si				Ковалентная	1417
	SiO <sub>2</sub>			Тоже	1710
		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		»»»	-2000
			SiC	»»»	-2830

### 3.1.1. Деформативные и прочностные свойства материалов

*Деформативные свойства материалов* проявляются при воздействии на них механических и термических нагрузок. Деформация — это нарушение взаимного расположения множества частиц материальной среды, которое приводит к изменению формы и размеров тела и вызывает изменение сил взаимодействия между частицами, т.е. возникновение напряжений.

Простейшими элементами деформации являются относительное удлинение и сдвиг.

В твердых телах деформация называется *упругой*, если она исчезает после снятия нагрузки, и *пластической*, если она после снятия нагрузки не исчезает; если она исчезает не полностью, то называется *упругопластической*, если она изменяется во времени и обратима, то называется *вязкоупругой*.

Разрушение — это ослабление взаимосвязи между частицами при нарушении сплошности структуры.

Различают *хрупкое*, т.е. мгновенное (без деформации) и *пластическое* (с деформацией) разрушение твердого тела.

Таким образом, к этой группе свойств можно отнести упругость, пластичность, хрупкость, вязкость, прочность и твердость.

После снятия нагрузки конфигурация упруго деформированного тела с неравновесными межатомными расстояниями и валентными углами оказывается неустойчивой и самопроизвольно возвращается в равновесное состояние. Запасенная в теле избыточная потенциальная энергия превращается в кинетическую энергию колеблющихся атомов, т.е. в теплоту.

Количественно упругость характеризуется константами, свойственными каждому материалу. При этом необходимо учитывать, что большинство свойств, кроме плотности и теплоемкости, связано с анизотропией структуры. Упругость является ярко выраженным анизотропным свойством. Поэтому следует различать *упругость кристаллов и анизотропных материалов и упругость изотропных тел*.

Для большинства природных и искусственных материалов (горные породы, керамика, бетон, металлы и т.д.) при малых деформациях зависимости между напряжениями « $\sigma$ » и деформациями « $\epsilon$ » можно считать линейными и описывать обобщенным законом Гука:  $\sigma = E\epsilon$ , где  $E$  — модуль упругости (модуль Юнга).

Подобным образом напряжение сдвига « $\tau$ » прямо пропорционально относительной деформации сдвига или углу сдвига  $\gamma$ :  $\tau = G \cdot \gamma$ , где  $G$  — модуль сдвига.

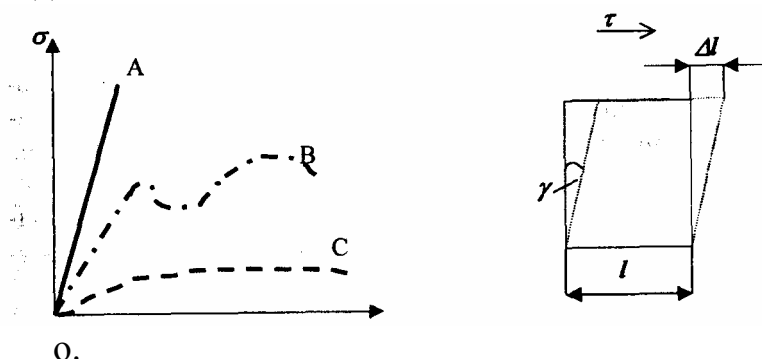


Рис12. Классическая зависимость напряжение — деформация:

$A$  — керамики;  $B$  — металлов;  $C$  — полимеров и т.д. Упругая деформация твердого тела при сдвиге

Удлинение образца при растяжении сопровождается уменьшением его толщины. Относительное изменение толщины  $\Delta l/l$  к относительному изменению длины  $\Delta d/d$  называется коэффициентом Пуассона « $\mu$ » или коэффициентом поперечного сжатия:  $\mu = (\Delta l/l) / (\Delta d/d)$ .

Если при деформации тела его объем не изменяется, а это может иметь место только при пластическом или вязком течении, то  $\mu = 0,5$ . Однако, практически, эта величина значительно ниже теоретического показателя и для разных материалов она различна. Упругие материалы (бетон, керамика и

др.) имеют невысокие значения коэффициента Пуассона (0,15-0,25), пластичные (полимерные материалы) — более высокие (0,3-0,4). Это объясняется зависимостью между силами притяжения и отталкивания и изменением межатомного расстояния при деформации.

Увеличение пористости структуры снижает ее модуль упругости. При высоких температурах упругая составляющая понижается значительно, тело теряет свои упругие свойства, т.е. переходит из состояния неустойчивого равновесия в равновесное состояние, в котором величина напряжения и силы межатомного взаимодействия зависят только от температуры.

В материаловедении такое состояние, называемое *пропластическим*, и является необходимым условием для формования (ковка, прокат, горячее прессование, термопластичное формование и пр.) различных материалов и изделий.

*Пластичность* (от греч. *plastikos* — податливый) — свойство твердых тел и материалов деформироваться (изменять свою форму и размеры) без нарушения сплошности структуры под действием внешних сил и сохранять часть деформации после прекращения действия этих сил. Такие сохраненные (необратимые или остаточные) деформации часто называют пластическими.

Все реальные твердые тела, даже при малых деформациях, в большей или меньшей степени обладают пластическими свойствами, т.е. наряду с упругими деформациями также имеют место пластические. Соотношения между двумя противоположными видами деформации для различных материалов неодинаковы. В керамике это соотношение в пользу упругой деформации, в полимерах — в пользу пластической. По этому показателю условный ряд материалов с повышением доли пластической деформации может быть представлен следующим образом:

*керамика → металл → высокомолекулярные соединения.*

Это соотношение зависит от многих факторов, в том числе от структуры твердого тела. Например, в отформованном глиняном сырце доля упругой деформации невелика по сравнению с пластической. В высушенном глиняном образце доля пластической деформации значительно уменьшилась, а в спеченной керамике эта доля ничтожна.

Заметим, что при нагружении любое твердое тело можно считать упругим, т.е. не проявляющим заметных пластических деформаций, до тех пор, пока нагрузка не превысит некоторого предела, после которого часть деформаций становится необратимой. Напряженное состояние этого момента называется пределом текучести  $\sigma_T$ . После этого предела линейный характер взаимосвязи напряжение — деформация нарушается, в дальнейшем он может восстановиться, но в другом соотношении  $\sigma/\epsilon$ . При пластической деформации, сопровождающейся нарушением связности структуры, наступает разрушение, характеризующееся резким падением напряжения. Пограничное состояние между пластической деформацией и разрушением называется предельным напряжением структуры  $\sigma_{np}$ , которое численно равно пределу прочности  $R_{np}$  твердого тела.

Из графика (рис. 13) следует, что при повышении нагрузки до предела текучести  $\sigma_m$  проявляются только упругие деформации, и напряжение возрастает с большой скоростью. После достижения  $\sigma_{np}$  проявляются только пластические деформации, хотя в обоих случаях имеют место и те, и другие. В этот период напряжение возрастает медленно и только за счет наличия упругих деформаций, вплоть до нарушения сплошности структуры,  $R_{np}$ .

Появление пластических деформаций свидетельствует о начале процесса разрушения структуры твердого тела

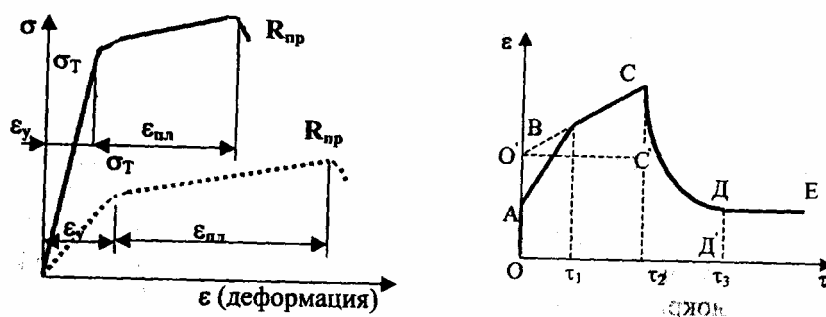


Рис.13. Кривые зависимости напряжение – деформация:

(\_\_\_\_\_ упругая деформация;-----пластическая деформация) и зависимость упругой и пластической деформаций от времени приложения нагрузки

С течением времени в твердом теле развивается необратимая деформация. Совокупное развитие обратимой и необратимой деформаций во времени характеризуется отрезком АВ. В момент времени  $\tau_i$ , соответствующий т. В, обратимая деформация достигает равновесного значения при действующем напряжении и больше не увеличивается. Если бы наблюдаемая деформация была обусловлена только обратимой (упругой) составляющей деформации, то в дальнейшем она не изменялась бы во времени, и отрезок ВС располагался бы параллельно оси времени. В действительности деформация непрерывно увеличивается, но уже за счет необратимой составляющей, и отрезок ВС характеризует ее изменение во времени.

Дислокации, как и иные дефекты кристаллов, влияют не только на такие их свойства, как пластичность и прочность, но и на другие физические свойства кристаллов. Например, с увеличением плотности дислокаций возрастает внутреннее трение, изменяются оптические свойства, повышается электрическое сопротивление (металлов). Дислокации увеличивают скорость диффузии в кристаллах, ускоряют процессы старения, увеличивают химическую активность и уменьшают стойкость кристаллических структур в различных средах.

Таким образом, пластичность наряду с упругостью является важнейшей характеристикой твердых тел.

Наличие значительных пластических деформаций — положительный момент для обеспечения качественного формования и обработки твердых тел давлением (прокатка, штамповка, ковка и т. п.). Если при нагружении твердых тел возникают преимущественно упругие деформации, а пределы текучести и прочности имеют близкие значения, то такие тела называются *хрупкими*. (У идеально хрупких тел  $\sigma_T = R_{пр}$ ). Хрупкие тела разрушаются почти мгновенно, с едва заметной деформацией. *Хрупкость* — свойство материала разрушаться при незначительной, преимущественно упругой, деформации, при напряжениях, средний уровень которых несколько ниже предела текучести.

*Эластичность*) — способность материала или изделия испытывать значительные упругие (обратимые) деформации без разрушения при сравнительно небольших усилиях. Такой способностью обладают каучуки (натуральные и синтетические), резина, некоторые, в основном линейные, полимеры. Благодаря этой способности их обычно называют эластомерами.

В отличие от упругости кристаллических материалов и стекол, обратимые деформации которых составляют доли процента или несколько процентов, упругие деформации эластомеров достигают 100% и более. Это связано с особым состоянием полимеров, которое называется высокоэластическим.

Высокоэластическое состояние является устойчивым в определенном для каждого полимера интервале температур, ниже которого полимер находится в стеклообразном состоянии, а выше — в вязко - текучем состоянии.

*Прочность*-способность материалов сопротивляться разрушению, происходящему в результате действия внешних сил. Кроме того, причиной разрушения материала могут быть такие факторы, как неравномерно протекающие тепло- и массообменные процессы, действие электрических и магнитных полей и многие другие физические и физико-химические процессы и явления.

*Критериями прочности* в зависимости от класса материала, вида напряженного состояния (растяжение, сжатие, сдвиг и др.) и условий эксплуатации (температура, время действия нагрузки и пр.) могут быть временное сопротивление, предел текучести, предел усталости и другие виды сопротивления.

Прочность строительных материалов чаще всего оценивают временным сопротивлением, *или пределом прочности «R»(Па)*, определяемым при данном виде деформации. для хрупких материалов (природных и искусственных каменных материалов) основными прочностными характеристиками являются пределы прочности при сжатии и изгибе, а для эластичных (полимеры) — предел прочности при растяжении.

Полученные показатели пределов прочности материалов (особенно предела прочности при сжатии) носят условный характер, так как при испытании на конечный результат существенное влияние оказывают

различные факторы: размер и форма образца; время и скорость приложения нагрузки; методы испытаний и особенности конструкций испытательных машин.

*(вставка по опред. прочности с рис)*

Влияние размера и формы образца на показатели предела прочности при сжатии обусловлено двумя факторами: образованием при сжатии поперечных растягивающих усилий и наличием в большем объеме образца большего количества дефектов структуры, влияющих на прочностные свойства материала.

При одноосном сжатии, благодаря наличию у образца свободных вертикальных поверхностей, образуются поперечные растягивающие усилия. Между опорными гранями образца и плитами пресса эти усилия уравновешиваются силами трения. По мере удаления от поверхности образца действие сил трения уменьшается и растягивающие усилия растут, достигая своего максимума к середине образца (по высоте). Поэтому предел прочности при сжатии у образцов кубической формы выше, чем у призм.

Случайное распределение структурных неоднородностей по объему и поверхности образца приводит к различным значениям прочности в разных локальных участках структуры. Предел прочности всего образца определяется прочностью самого слабого участка.

Следует заметить, что значительное количество дефектов в виде микротрещин, выступов, шероховатостей и т. д. образуется на поверхности изделия, так как при формировании структуры поверхность слоя испытывает большие напряжения, чем внутренние слои материала. Полировка поверхности нивелирует эти дефекты, а защитные покрытия препятствуют их развитию, увеличивая прочность изделия. Показатели прочности и других механических

Свойств различных материалов даны в приложениях.

Значение разрушающего напряжения такого же образца, разрушенного медленно, оказывается более низким.

Поскольку для хрупких материалов разрушение рассматривается как процесс зарождения и роста трещин, время от момента приложения нагрузки до момента разрушения характеризует жизнеспособность материала, которую в материаловедении принято называть долговечностью.

### **3.1.2. Упругие и механические характеристики материалов и допускаемые напряжения**

Для упругих тел, в следствии с законом Гука, нормальное напряжение  $\sigma = E\varepsilon$  и касательное напряжение (срез)  $\tau = G\gamma$ , где  $\gamma$  и  $\varepsilon$  – относительные деформации среза или растяжения (сжатия).



Упругие свойства материалов характеризуются упругими постоянными, которые связаны между собой зависимостью

$$E = 2(1+\mu)G,$$

где  $E$  – модуль упругости первого рода (модуль упругости при растяжении);  $G$  – модуль упругости второго рода, модуль сдвига;  $\mu$  – коэффициент поперечной деформации (коэффициент Пуассона).

Основными характеристиками материалов являются напряжения:  $\sigma_n$  – предел пропорциональности, для которого практически сохраняется прямая пропорциональная зависимость между напряжением и деформациями, выражающаяся законом Гука;  $\sigma_y$  – предел упругости, при котором остаточные удлинения достигают некоторой малой величины, устанавливаемой техническими условиями (например, 0,001; 0,01% и т.д.),  $\sigma_e$  – предельное напряжение при разрушении материала.

Прочность связана с показателями твердости: НВ – по Бринеллю (ГОСТ 9012-59), HRC - твердость, измеренная по Роквеллу (ГОСТ 9013-59), НУ - твердость, измеренная по Виккерсу (ГОСТ 2999~59). Между ними существует определенная взаимосвязь, установленная экспериментально. Показатели твердости определяются по величине отпечатка (глубине или поперечному размеру) шарика (в испытаниях по Бринеллю) или алмазного или стального конуса нагруженного определенной силой вдавливания.

В случае нагружения симметричными циклами допускаемые напряжения ниже, чем при обычном нагружении. Существуют приближенные эмпирические взаимозависимости пределов выносливости для случаев с симметричным циклом:

для углеродистых сталей: при изгибе  $\sigma_{-1} = (0,40-0,46) \sigma_e$ ;

при растяжении или сжатии  $\sigma_{-1p} = (0,65 - 0,75) \sigma_{-1}$ ; при кручении  $\tau_{-1} = (0,55 - 0,65) \sigma_{-1}$ ;

для легированных сталей: при изгибе  $\sigma_{-1} = (0,35-0,45) \sigma_e$ ;

при растяжении или сжатии  $\sigma_{-1p} = (0,65-0,75) \sigma_{-1}$ ; при кручении  $\tau_{-1} = (0,55-0,65) \sigma_{-1}$ ;

для стального литья: при изгибе  $\sigma_{-1} = (0,35-0,45) \sigma_e$ ;

при растяжении или сжатии  $\sigma_{-1p} = (0,65 - 0,75) \sigma_{-1}$ ;

при кручении  $\tau_{-1} = (0,55 - 0,65) \sigma_{-1}$ .

Таблица 7

## Модули упругости и коэффициент Пуассона некоторых материалов

Материал	Модуль упругости МПа		Коэффициент Пуассона
	<i>E</i>	<i>G</i>	
1	2	3	4
Чугун серый,	$(1,15-1,60)10^5$	$4,5 \cdot 10^4$	0,23-0,27
белый	$1,55 \cdot 10^5$	-	-
Ковкий чугун	$(2,0-2,1)10^5$	$8,1 \cdot 10^4$	0,24-0,28
Углеродистая	$2,1 \cdot 10^5$	$8,1 \cdot 10^4$	0,25-0,30
сталь	$1,75 \cdot 10^5$	-	-
Легированная	$1,1 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^4$	0,31-0,34
сталь	$1,3 \cdot 10^5$	$4,9 \cdot 10^4$	-
Стальное литье	$0,84 \cdot 10^5$	-	-
Медь прокатная	$1,15 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^4$	0,35-0,36
Медь			
холоднотянутая	$1,1 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^4$	0,35
Медь (литье)			
Фосфористая	$1,5 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^4$	-
бронза катаная			
Марганцовистая	$(0,91-0,99)10^5$	$(3,5-3,7)10^4$	0,32-0,42
бронза катаная			
Алюминиевая	$0,69 \cdot 10^5$	$(2,6-2,7)10^4$	0,32-0,36
бронза (литье)	$0,71 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^4$	-
Латунь			
холоднотянутая	$0,84 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^4$	0,27
Алюминий	$0,17 \cdot 10^5$	$0,70 \cdot 10^4$	0,42
катаный	$0,49 \cdot 10^5$	-	-
Дюралюминий	$0,56 \cdot 10^5$	-	-
катаный			
Цинк катаный	$(0,09-0,1)10^5$	-	-
Свинец	$0,06 \cdot 10^5$	-	-
Гранит	$(0,027-0,030)10^5$	-	-
Мрамор			
Каменная кладка			
из:	$(0,196-0,146) \cdot 10^5$	-	-
гранита	$(0,214-0,164)10^5$	-	-
известняка	$(0,232-0,182)10^5$	-	-
кирпича	$(0,10-0,12)10^5$	$0,055 \cdot 10^4$	-
Бетон на пределе	$(0,005-0,01)10^5$	-	-
прочности:	$0,00008 \cdot 10^5$	-	0,47
100	$(0,02-0,03)10^5$	-	-
150	$(0,06-0,10)10^5$	-	-
200	$(0,10-0,17)10^5$	-	-
Дерево			
вдоль	$0,56 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^4$	0,25

волокон	$0,10 \cdot 10^5$	$(0,28-0,3)10^4$	-
То же поперек	$0,35 \cdot 10^5$	-	-
Каучук	$(0,1-0,2)10^5$	55,0	-
Бакелит			
Текстолит			
Гетинакс			
Стекло			
Лёд			
Мрамор			
Дерево			

Таблица 8

Ориентировочные пределы прочности некоторых материалов

Материал	В МПа	Материал	В МПа
<b>Растяжение</b>			
Сталь:		Стекло	600-1200
Ст.2	340-420	Базальт	250-320
Ст.3	380-470	Гранит	120-260
Ст.4	420--520	Мрамор	100-180
Ст.5	500-620	Песчаник	70-90
Ст.6	600-720		
легированная	800	Известняк:	
хромистая		плотный	100-150
хромоникель-	1000	пористый	20-50
молибденовая			
Латунь	320-600	Высокопрочный	20
Бронза	200-600	гипс (возраст 1	
Дюралюминий	180-500	сутки)	7-30
		Кирпич	2-10
<b>Сжатие</b>		Кирпич из шлака	2,5-9,0
Чугун серый:	650	Каменная кладка	
СЧ 15-32	750	на растворе	
СЧ 21-40	850		
СЧ 24-44	1000		
СЧ 38-48	1100	Бетон:	11
СЧ 32-52	1200	литой	23
СЧ 35-56	1300	мягкий	48
СЧ 38-60		прочный	

Таблица 9

## Ориентировочные пределы прочности древесины

Порода леса	Предел прочности, МПа		
	на статический изгиб	на скалывание	на сжатие вдоль волокон
Сосна	50,0-115,0	6,5-9,5	25,0-62,5
Сосна сибирская	28,6-115,0	-	16,2-50,0
Ель	52,4-101,0	-	31,8-56,5
Пихта кавказская	53,4-107,8	4,5-9,0	28,2-55,0
Кедр сибирский	39,8-70,1	-	25,6-40,8
Лиственница	80,0-125,0	7,7-10,0	41,4-67,0
Береза	60,6-114,4	9,1-15,4	31,5-62,0
Каштан кавказский	60,8-89,1	7,4-10,1	34,3-49,0
Тополь	45,7-89,6	6,5-9,5	38,4-54,7
Ильм дальневосточный	55,7-122,3	-	28,0-56,4
Акация	90,3-151,2	-	46,5-71,5
Бук кавказский	81,0-148,0	12,3-14,5	43,2-82,0
Ясень украинский	70,0-170,0	-	37,5-72,5
Дуб	77,0-130,0	-	42,5-65,0
Липа	47,8-83,9	-	25,9-46,3

Таблица 10

Ориентировочные пределы прочности на растяжение  $\sigma_e$  для волокон

Волокно	МПа	Волокно	МПа
Хлопок	376	Пенька	450
Шерсть	109	Манильская пенька	477
Шелк-сырец	448	Копра	292
Лен	352	Растительный шелк	355
Джут	287	Рами	287

Таблица 11

Допускаемые напряжения для углеродистых сталей обыкновенного качества,

в

горячекатаном состоянии

Марка стали (ГОСТ 380-71)	[ $\sigma_p$ ], МПа			[ $\sigma_u$ ], МПа			[ $\tau_{кр}$ ], МПа			[ $\tau_{ср}$ ], МПа			[ $\sigma_{см}$ ], МПа	
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II
Ст. 3	125	90	7	150	110	85	95	65	50	75	50	40	190	135
Ст. 5	165	115	0	200	140	110	125	90	70	100	65	55	250	175
			9											
			0											

Таблица 12

Допускаемые напряжения для сварных соединений деталей из низколегированных и среднеуглеродистых сталей при статических нагрузках

Вид технологического процесса сварки	Растяжение [ $\sigma_p$ ]	Сжатие [ $\sigma_{сж}$ ]	Срез [ $\tau$ ]
Автоматическая под флюсом и ручная электродами Э42А и Э50А.	[ $\sigma_p$ ] 0,9 [ $\sigma_p$ ]	[ $\sigma_p$ ] [ $\sigma_p$ ]	0,65 [ $\sigma_p$ ] 0,6 [ $\sigma_p$ ] 0,6 [ $\sigma_p$ ]
Контактная стыковая	-	-	
Газовая			
Контактная точечная и роликовая			

П р и м е ч а н и е.  $[\sigma_p] = \sigma_T / n$  – допускаемое напряжение на растяжение на материала соединяемых деталей при статических нагрузках (для металлоконструкций запас прочности  $n \approx 1,2-1,8$ ).

Таблица 13

Допускаемые напряжения для пластмассовых деталей

Пластмассы	Разрушающее напряжение при кратковременных статических испытаниях по стандартной методике, МПа		Рекомендуемые допускаемые напряжения при кратковременных нагрузках, МПа	
	$\sigma_p$	$\sigma_n$	$[\sigma_p]$	$[\sigma_n]$
Текстолиты	70	100	45	65
Стеклотекстолит	45	65	35	48
Капрон	60	80	30	40
Поликорбонат	70	85	35	42
Фторпласт-4	16	18	6	7

Таблица 14

Механические свойства и допускаемые напряжения при углеродистых качественных и легированных конструкционных сталях

Марка стали	Термообработка	$\sigma_{\epsilon}$	$\sigma_T$	$\sigma_{1p}$	$\sigma_{-1}$	$\tau_{-1}$	[ $\sigma_p$ ], МПа			[ $\sigma_4$ ], МПа			[ $\tau_{кр}$ ], МПа			[ $\tau_{ср}$ ], МПа			[ $\sigma_{ср}$ ], МПа		
		МПа						I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
10	Н	340	210	125	155	95	110	80	60	145	100	75	80	60	45	65	45	35	165	120	
	Ц-B59	400	250	145	180	110	130	90	70	155	150	90	100	65	55	70	50	40	195	135	
20	Н	420	250	150	190	115	140	115	95	170	120	95	100	70	55	85	60	45	210	175	
	Ц-B59	500	300	180	225	135	165	115	90	200	140	110	125	75	55	100	60	45	240	175	
30	Н	500	300	180	225	135	165	115	90	200	140	110	125	90	70	100	65	55	240	175	
	У	600	350	215	270	160	200	140	105	240	175	135	150	105	80	120	85	65	300	210	
45	Н	610	360	220	275	165	200	140	110	240	175	135	150	105	80	125	85	65	300	210	
	У	750	450	270	340	205	240	170	135	290	215	170	185	130	100	145	105	80	360	260	
	M35	900	650	325	405	245	300	210	160	360	260	200	230	165	120	185	125	95	450	310	
	B42	900	700	325	405	245	300	210	160	360	260	200	230	160	120	185	125	95	450	310	
	120																				
	B48	0	950	430	540	325	400	280	210	480	340	270	300	210	160	240	170	130	600	420	
ТВЧ56	120	450	270	340	205	240	170	135	290	210	170	185	130	100	145	105	80	360	260		
0																					
750																					
20Г	Н	460	280	165	205	125	150	100	80	180	130	100	110	80	60	90	65	50	220	160	
	В	570	420	205	255	150	195	130	100	230	165	125	145	100	75	115	80	60	290	190	
40Г	Н	600	360	220	270	160	200	140	110	240	175	135	150	105	80	120	85	65	300	210	
	B45	840	590	350	380	230	280	190	150	330	240	190	210	150	115	170	120	95	420	290	
65Г	Н	750	440	270	340	200	240	175	135	290	210	170	185	130	100	145	105	80	360	260	
	У	900	700	325	405	245	300	210	160	360	260	200	230	160	120	185	125	95	450	310	
	M65	150	125	530	670	400	500	350	260	600	430	330	380	260	200	300	210	160	760	520	
	0	0																			

20X	H	600	300	210	260	150	190	135	105	230	165	130	140	100	76	115	85	60	280	200
	Y	700	500	280	350	200	240	175	140	290	220	175	180	130	100	145	105	80	360	360
	M59	850	630	340	420	240	290	210	170	350	245	210	220	155	120	175	125	95	430	520
45X	H	650	350	260	320	185	210	160	130	250	195	160	155	115	90	125	95	75	310	240
	Y	950	750	380	470	270	320	240	190	380	290	230	240	175	135	190	135	105	480	360
	M48	1400	1200	560	700	400	480	350	280	570	430	350	360	260	200	290	200	160	720	520
18XГ T	H	700	430	280	350	200	230	175	140	270	210	175	170	125	100	140	100	80	340	260
	Ц-M59	1000	800	400	500	290	330	250	200	400	310	250	250	185	145	200	145	115	490	380
40XH	H	780	460	310	390	225	260	195	160	310	240	195	190	140	110	155	115	90	390	290
	M43	1200	1000	480	600	345	410	310	240	490	370	300	310	220	170	250	175	135	620	460
		0	0																	



Примечание: Н – нормализация; Ц – цементация; У – улучшение; ТВЧ – закалка с нагревом током высокой частоты; В – закалка с охлаждением в воде; М – закалка с охлаждением в масле; число после В, М или ТВЧ – среднее значение твердости по НРС.

Твердость связана четкой корреляционной зависимостью с модулем Юнга. У минералов, обладающих химической связью одного типа, с увеличением модуля Юнга твердость увеличивается.

### 3.2. Эксплуатационно-технологические свойства

*Эксплуатационными свойствами* принято считать такие особенности материала, которые проявляются во взаимодействии с окружающей средой в период его работы в конструкции в тех или иных условиях. К таким условиям можно отнести:

- переменные температурные воздействия при эксплуатации тепловых агрегатов;
- атмосферные условия, связанные с переменными тепловлажностными воздействиями;
- влияние агрессивных жидкостных и газовых сред.

К материалам, работающим в таких условиях, предъявляют повышенные требования, связанные с сохранением специально созданной структуры. Материалы, работающие в условиях воздействия агрессивных сред, должны обладать: *водостойкостью; морозостойкостью; термостойкостью, или температуростойкостью; огнестойкостью; коррозионной стойкостью;* и др. Рассмотрим некоторые из них.

*Водостойкость* — способность материала сопротивляться агрессивному воздействию на него воды. Результатом такого воздействия может быть снижение прочности материала, связанное с частичным разрушением структуры вследствие разрыва наиболее слабых химических связей.

Причинами частичного разрушения структуры могут быть следующие:

- адсорбционно-активное воздействие тонких водных пленок на микротрещины, имеющиеся в пористой структуре материала;
- химическое воздействие воды на метастабильные контакты различных фаз;
- деформация структуры в результате процессов набухания и усадки гидрофильных составляющих материала.

Критерием водостойкости принято считать 20%-ное снижение прочности в результате водонасыщения материала. Количественно водостойкость характеризуется коэффициентом размягчения Кразм, который определяется по формуле

$$K_{\text{разм}} = (R_{\text{сух}} - R_{\text{нас}}) / R_{\text{сух}},$$

где  $R_{\text{сух}}$  и  $R_{\text{нас}}$  пределы прочности при сжатии соответственно сухих и водонасыщенных образцов материала, МПа.

Из формулы видно, что чем больше потеря прочности материала, тем выше коэффициент размягчения и ниже водостойкость материала. Таким образом, материалы, имеющие коэффициент размягчения выше 0,2, т.е. потеря прочности которых составляет более 20%, следует считать неводостойкими.

Примечание. Коэффициент снижения прочности при водонасыщении по ГОСТ 9479-84 «Блоки из природного камня для облицовочных изделий. Методы испытаний» принято определять как соотношение пределов прочности при сжатии водонасыщенных и сухих образцов».

Морозостойкость плотных и пористых материалов.

Морозостойкость связывают с воздействием на материал двух основных факторов:

- влияние низких температур - для абсолютно плотных материалов (стекло, металлы, полимерные изделия и др.);
- совокупное влияние низких температур и воды - для материалов мелкопористой структуры (природные и искусственные каменные материалы, в том числе строительная керамика, бетоны, растворы и др.).

Таким образом, для плотных материалов морозостойкость — способность материала сохранять эксплуатационные свойства при низких температурах. К таким материалам предъявляются требования в зависимости от их назначения с учетом условий эксплуатации. В большинстве случаев основным требованием является сохранение целостности структуры.

Механизм разрушения структуры материала при перепадах температуры связан с явлением расширения — сжатия и изменением упругих свойств материала. При низких температурах материал становится более хрупким, ломким; резко снижается его ударная прочность. Это в большей степени относится к полимерным материалам и металлам.

Морозостойкость природных и искусственных каменных материалов — способность материала выдерживать многократное попеременное замораживание и оттаивание в насыщенном водой состоянии (без видимых признаков разрушения и допустимого понижения прочности).

Разрушительное воздействие мороза на ограждающую конструкцию можно условно разделить на три основных периода: водонасыщение, промерзание и, собственно, разрушение.

При понижении температуры окружающей среды наружные слои конструкции постепенно охлаждаются, фронт низких температур распространяется внутрь конструкции. Водяной пар, находящийся в противоположной зоне конструкции, перемещается от тепла к холоду, поскольку давление влажного воздуха при отрицательной температуре ниже, чем при положительной. Попадая в зону низких температур, водяной пар конденсируется в порах, вблизи наружной поверхности ограждающей конструкции

Перемещение незамерзшей воды в направлении поверхности из тонких пор в крупные в момент образования в них льда и понижение при этом давления пара создают эффект вспучивания грунта при замерзании.

С точки зрения термодинамики, процесс замораживания сопоставим с процессом сушки пористых материалов по двум основным положениям:

- изменение агрегатного состояния воды или установление равновесного состояния «вода — лед» при замораживании и «вода — пар» при сушке ,
- возникновение массообменных процессов внутри материала, - направление движения влаги в обоих случаях одинаковое — в сторону расположения критической точки превращения воды: в первом случае — в пар, во втором — в лед, т. е. к поверхности.

Морозостойкость пористых строительных материалов связана в основном с двумя характеристиками структуры: водопоглощением и способностью сопротивляться растягивающим напряжениям.

Главной проблемой повышения морозостойкости пористых материалов является снижение растягивающих напряжений при замораживании, которое может быть достигнуто:

- при уменьшении водопоглощения за счет создания микропористой структуры с преимущественно замкнутыми порами;
- путем воздухововлечения, когда в материале образуются воздушные резервуары, гасящие избыточное давление мигрирующей воды;
- посредством введения в структуру материала высокодисперсного армирующего компонента, увеличивающего пластическую составляющую в целом упругой деформации.

Количественно морозостойкость материала оценивается циклами замораживания и оттаивания. Количество циклов определяется по потере прочности материала, которая не должна превышать 25%, или по потере массы, которая не должна превышать 5%.

Показатель морозостойкости (марка) обозначается символами:

F15; F25; F50. F500, где цифры показывают количество циклов замораживания и оттаивания материала при испытании.

Условия испытания, установленные российскими и международными стандартами, являются значительно более суровыми, чем реальные условия эксплуатации материала, особенно в части интенсивности замораживания и оттаивания, что в значительной мере связано со сроками проведения этих испытаний. В табл. 15. представлены показатели морозостойкости некоторых строительных материалов.

Таблица 15

Морозостойкость строительных материалов в зависимости от водопоглощения и предела прочности при разрыве

Материал	Водопоглощение, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	R <sub>разр</sub> , МПа	Морозостойкость, циклы
Керамический кирпич	8...15	1,6...1,9	0,9..3,5	15...50
Кер. фасадная плита	1..5	1,9...2,2	4..6	35...50
Клинкерный кирпич	< 1	2,3...2,5	6...10	50...100
Ячеистый бетон	40...60	0,5...1,2	0,078... 1	15...75
Легкий бетон	-	0,8...1,8	0,8..3,2	25...400
Тяжелый бетон	3...10	2,2...2,5	0,8..3,2	50...500
Асбестоцемент	20...25	1,6...1,8	10..15	50...100

- *легкие бетоны*: главный фактор — особенность структуры, связанная с наличием резервной пористости заполнителя; водопоглощение и сопротивление растяжению, практически, влияния не оказывают;

- *ячеистые бетоны*: наличие преимущественно крупных (10.. .200 мк), неопасных пор; водопоглощение и сопротивление растяжению второстепенны;

- *асбестоцементные материалы*: высокое сопротивление растяжению и снижение напряжения расширения благодаря увеличению доли пластических деформаций при разрушении; водопоглощение — второстепенный фактор.

**Коррозионная стойкость** — способность материала противостоять действию агрессивных сред (коррозии).

Коррозия — разрушение материалов вследствие химического или электрохимического взаимодействия со средой.

Строительные материалы, и в первую очередь их поверхности, в течение длительной эксплуатации разрушаются в основном в результате двух видов воздействия: коррозионного, связанного с влиянием на материал внешней, агрессивной среды, и эрозийного, вызываемого механическим воздействием (износа).

Эрозийное разрушение интенсивно протекает при относительно быстром перемещении среды или материала. Особенно большой величины эрозия достигает при контакте материала с расплавами металлов и шлаков, а также с газообразными окислителями и пр.

Явления коррозии и эрозии часто сопутствуют друг другу, и поэтому их не всегда удается разделить. В строительном материаловедении эти

явления рассматривают отдельно. Эрозионные процессы рассматриваются при изучении эксплуатационных свойств покрытий полов, дорожных покрытий и пр. Коррозия строительных материалов различается по виду коррозионной среды, характеру разрушения и процессам, происходящим в них:

*-коррозионная среда* - химически активный газ;

жидкостная: (кислотная; соленая; щелочная, морская; речная; в расплаве металлов, силикатов)

*Газовая коррозия* представляет собой коррозию в газовой среде при полном отсутствии конденсации влаги на поверхности материала. Этому виду коррозии подвержены материалы, работающие в условиях высоких температур в среде осушенного газа (керамика). Газовая коррозия относится к химическим процессам разрушения. Скорость ее зависит от природы материала, его структуры и свойств новообразований на его поверхности.

*Жидкостная коррозия* природных и искусственных каменных материалов, происходящая под действием растворов электролитов и не электролитов, а также различных расплавов, носит в основном химический характер, хотя, в зависимости от вида и свойств жидкости отличается рядом особенностей. Важнейшей особенностью жидкостей является наличие в них сил межмолекулярного взаимодействия. Этим обусловлены два свойства жидкого состояния: молекулярное давление и связанное с ним поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение жидкости оказывает большое влияние на интенсивность разрушения материала, которое определяется так же смачивающими свойствами жидкости.

*Неравномерная, или местная коррозия* (пятна, язвы, разводы) происходит при различной концентрации агрессивной среды на отдельных участках или неоднородности самого материала (его состава и структуры). *Избирательная коррозия* характерна для материалов, в которых один из компонентов при формировании структуры образует легко растворимые соединения. В период эксплуатации эти соединения могут переходить в раствор, образуя на поверхности материала так называемые «высолы».

*Межкристаллитная коррозия* возникает в результате разрушения материала по границам зерен и быстро распространяется в глубь материала, резко снижая его свойства. Этот вид коррозии присущ некоторым обжиговым материалам, при спекании которых образуются новые фазы, твердые растворы и пр. и, следовательно, границы раздела.

Коррозионное *химическое воздействие* сводится к реакции между средой и материалом с образованием новых соединений. При наличии в агрессивных средах примесей, а в материале — добавок химические реакции могут протекать между всеми элементами взаимодействия. Поскольку каменные материалы являются диэлектриками и взаимодействие их с агрессивной средой не сопровождается возникновением электрических токов, процесс разрушения материалов называют химической коррозией.

При воздействии агрессивных сред на металлы происходит электрохимический процесс передачи электронов из слоя металла с более

низким электрическим потенциалом к слою с более высоким потенциалом и восстановление электроположительных ионов с последующим разрушением поверхностного слоя. Такой процесс разрушения принято называть *электрохимической коррозией*.

*Биологическая коррозия* — разрушение материала под непосредственным воздействием растительных и животных организмов, а также микроорганизмов. Высшие растительные организмы (корневая система, стебли, листья, семена и пр.) в процессе жизнедеятельности продуцируют различные виды веществ, большинство из которых по отношению к строительным материалам являются агрессивными. Животные организмы вызывают биоповреждения материалов как непосредственно своим механическим воздействием (грызуны, птицы и пр.), так и продуктами своей жизнедеятельности. Низшие растительные организмы и микроорганизмы (водоросли, лишайники, мхи, грибки, бактерии и пр.) разрушают поверхностные слои бетонов и создают условия для гниения конструкций из древесины.

Водородный показатель раствора электролита, характеризующий активность в нем ионов водорода, является весьма важным фактором, влияющим на процесс химической коррозии. Скорость коррозии силикатов в растворах электролитов в значительной степени зависит от характера растворов и протекает по-разному в кислых, щелочных или нейтральных средах.

Причиной коррозии многих строительных материалов в воде или в других электролитах является термодинамическая неустойчивость соединений, содержащихся в этих материалах, которая связана с развитием процессов гидратации, сопровождающихся экзотермическими или эндотермическими эффектами.

Экзотермический эффект свидетельствует о созидательном процессе в материале, например при гидратации цемента, а эндотермический эффект — о разрушительном, например при гидратации керамического черепка.

Чем меньше ионный потенциал, тем сильнее проявляются основные свойства элементов, чем он больше — кислотные. Например, К и Na характеризующиеся малыми ионными потенциалами, соответственно 0,75 и 1,02, обладают резко выраженными щелочными свойствами. Элементы, имеющие ионный потенциал в пределах 4,7... 8,6, обладают амфотерными свойствами, а при  $\text{pH} > 8,6$  кислотными свойств

Сравнивая активность элементов по ионному потенциалу, получим следующее распределение катионов в порядке убывания:



Высокий ионный потенциал катиона кремния обуславливает образование прочных анионных групп с ионами кислорода.

*Температура* — одна из важнейших переменных, влияющих на коррозионную и эрозионную стойкость. Повышение температуры, как правило, способствует усилению коррозионного воздействия за счет

увеличения предельной растворимости, скорости диффузии и интенсивности химических реакций.

*Перепады температур* в системе вызывают термический перенос массы, что может сделать непригодным применение материала, который в нормальных условиях имеет малую растворимость.

### ***Повышение коррозионной стойкости***

Коррозионная стойкость определяется массой материала, превращенного в продукты коррозии в единицу времени с единицы площади, находящегося во взаимодействии с агрессивной средой, а также размером разрушенного слоя (мм/год).

Основными принципами повышения коррозионной стойкости строительных изделий и конструкций являются:

- подбор состава композиций, отличающегося низкой активностью в агрессивных средах;

- использование специальных покрытий для химической, тепловой и механической защиты изделий и конструкций от воздействия агрессивных сред.

Следует отметить, что основным критерием, определяющим эксплуатационные свойства строительных материалов, является время. Поэтому такие характеристики материала, как водостойкость, морозостойкость и коррозионная стойкость, являются не истинно физическими свойствами, а лишь условными показателями изменения состояния его структуры при продолжительном постоянном или циклическом воздействии на материал агрессивной среды.

Сохранение эксплуатационных характеристик во времени принято называть *долговечностью строительных материалов*.

Современное материаловедение, в том числе строительное материаловедение, рассматривает взаимосвязь «химические связи — свойства» в аспекте повышения качества материалов. Все свойства строительных материалов, их поведение в период эксплуатации, устойчивость, инертность или подверженность взаимодействию со средой, приводящая к коррозионным процессам, связаны с особенностями электронного строения атома, характером связи с другим атомом. Зная особенности электронно-атомного строения вещества, можно изменять и совершенствовать химическую связь, изменяя, совершенствуя структуру и свойства материалов.

*Структура* — совокупность устойчивых связей, обеспечивающих соединению (материалу) единое целое.

Структура подразделяется на коагуляционную, конденсационную и кристаллизационную, кристаллическую (устойчивую), аморфную (неустойчивую) и аморфно-кристаллическую. Большинство гидратационных материалов образует кристаллическую структуру, большинство обжиговых материалов-аморфно-кристаллическую или стеклокристаллическую, а большинство плавящихся — аморфную или стеклообразную структуру.

Тип и характер структуры определяют весь комплекс свойств строительных материалов.

### 3.3. Об акустических свойствах минералов

Акустические характеристики (скорость звуковых волн в материале – «С» и коэффициент поглощения звуковой энергии –  $\alpha$ ) непосредственно связаны со строением (структурой) веществ. При низких частотах (звук который мы слышим) поглощение звука мало и увеличивается с ростом частоты звуковых колебаний. Для ультразвуковых частот звук в твердом теле полностью поглощается на расстоянии до 50-200 мм.

Наиболее важной практической задачей при борьбе с шумами является подбор материалов со структурой, позволяющей поглощать звуковую энергию низких частот. Интенсивность энергии звуковых волн оценивается в децибелах. Санитарными нормами устанавливается нижний порог звукового воздействия.

Обычный городской шум может достигать уровня в 80-120 децибел (уровень шума работающего двигателя трактора, тяжелого автомобиля или некоторых вибрационных строительных машин).

Главной причиной рассеяния и поглощения энергии звука является внутреннее трение (F) в веществе или его вязкость ( $\mu$ ).

Силы внутреннего трения и соответствующие вязкие сопротивления возникают только в том случае, когда скорости между частицами тела различны (т.е. происходят их относительное движение).

В соответствии с законом вязкого трения Ньютона  $F = \mu \, dV / dh$ , где  $dV / dh$  – градиент скорости по сечению некоторого слоя – h.

Скорость звука связана с частотой звуковых колебаний ( $\omega$ ) зависимости [24]:

$$C = \sqrt{E / \rho} \sqrt{2(1 + w^2 t^2)} (\sqrt{1 + w^2 t^2} - 1) / w^2 t^2,$$

Коэффициент поглощения

$$\alpha = \omega \sqrt{\rho / E} \sqrt{\sqrt{1 + w^2 t^2} - 1} / \sqrt{2(1 + w^2 t^2)},$$

где  $\rho$  – плотность вещества, E- модуль упругости, t – время запаздывания. Ориентировочно  $t = \lambda_0 / \lambda$ , где  $\lambda_0$  - средняя длина свободного колебания молекул вещества,  $\lambda$  – длина звуковой волны.

Если вязкое сопротивление мало (для упругих тел), то  $C = \sqrt{E / \rho}$  и  $\alpha = \mu \omega^2 / 2 \rho c^3$ .

Таким образом, при малой вязкости и относительно невысокой частоте, скорость звука, практически от частоты не зависит. Коэффициент  $\alpha$  определяет степень затухания звуковой волны не на единице пути (или толщины преграды).



Среднее значение плотности акустической энергии  $\mathcal{E}=\rho\omega^2A^2/2$  (это энергия единицы объема)  $A$  – смещение (деформация) частиц за счет звукового давления. Длина звуковой волны  $\lambda=2\pi C/\omega$ .

Для сравнения: скорость звука в воде  $C\approx 1500$  м/с, скорость смещения  $V\approx 0,11$  м/с (при  $A=2\cdot 10^{-7}$  м для  $\omega=1$  МГц). Расчетное звуковое давление  $p\approx 1,7\cdot 10^5$  Па. При этих данных ускорение колебаний почти в 70000 раз больше ускорения земного притяжения ( $9,8$  м/с<sup>2</sup>). Для воздуха:  $C=330$  м/с,  $\rho=1,3$  кг/м<sup>3</sup> и соответствующая интенсивность звука почти в 5000 раз меньше.

На распространение звука влияет не только вязкость, но и теплопроводность среды, хотя и в значительно меньшей степени.

Из теоретических соображений следует, что наиболее высокое поглощение звука будет в вязко-пластичных материалах с низким модулем упругости (пластмассы, дерево, пористые композиты и т.д.).

Скорости звука в большинстве твердых тел имеют диапазон ( $2\cdot 5\cdot 10^3$  м/с).

#### **4. Адгезионно-фрикционные свойства материалов**

**Введение. Общие понятия о физической сущности адгезии и трения и их роли при практическом использовании материалов и изделий**

*Адгезия и трение* являются следствием физико-химического и механического

Взаимодействия поверхностей двух различных материалов (фаз), в результате которого возникают силы сопротивления разъединению этих фаз или тел (адгезия) или сопротивление относительному скольжению контактирующей пары тел (трение). В обычном смысле адгезия понимается как прочность сцепления разнородных тел. Адгезия является важнейшей характеристикой многих строительных материалов (строительные растворы, лаки, краски, асфальты, бетонные смеси, различные антикоррозионные и декоративные покрытия и т.п.). Во многих случаях адгезионное сцепление крайне нежелательно, поскольку вызывают загрязнение поверхностей конструкций, слеживаемость сыпучих материалов, прилипание материалов к стенкам емкостей, затруднение процессов смешивания, формования строительных изделий и т.п.

Как будет показано ниже, адгезия и трения связаны друг с другом. Фрикционные (от англ. слова – friction – трение) свойства материалов характеризуются *коэффициентом трения*, который определяет потери энергии при относительном скольжении контактирующей пары тел.

В практической деятельности необходимы как *фрикционные, так и антифрикционные (с малым коэффициентом трения) материалы*, так как в различных технологических процессах бывает необходимость увеличения сил трения (откосы плотин, устойчивость сооружений, возможность временной передачи больших потоков энергии, резкого торможения,

регулирования скорости и др.) или их снижения (выгрузка, материалов, повышение коэффициента полезного действия подшипников и других узлов машин с непрерывным или циклическим относительным вращением, при работе устройств для изготовления строительных материалов)

## 4.1. Основы теории адгезии и трения

### 4.1.1. Основы теории адгезионного взаимодействия

Многообразие проявлений молекулярных сил (связанных с химическим составом, энергетическим состоянием частиц, распределением влажности в порах и режимом взаимодействия) определяет адгезию и требует многообразия физико-химических методов ее снижения.

**Адгезия** - это явление возникновения связей, препятствующих взаимному разъединению двух разнородных тел (фаз), обусловленных взаимодействием поверхностных сил этих тел (фаз) при их соприкосновении.

**Когезия**, определяющая прочность тела (сопротивление разрыву), обусловлена сцеплением молекул, атомов, ионов в объеме данного тела.

Под аутогезией понимается прилипание однородных тел, сформированных в идентичных условиях (т.е. при несущественных значениях градиентов основных физико-механических свойств, например плотности, дисперсности по поверхностям соприкосновения).

Термин "липкость" используется применительно к вязким и вязкопластичным дисперсным телам типа влажных почвогрунтов. **Сила прилипания** - величина, характеризующая количественную сторону адгезионно-когезионного взаимодействия. Это практический термин и его использование обусловлено тем, что разъединение (отрыв) двух тел может быть адгезионным (по плоскости раздела фаз) или когезионным (по одному из соприкасающихся тел) или смешанным (когда наблюдаются на разъединенных поверхностях тел отдельные островки налипшего материала другого тела). Поэтому практически сила прилипания (или примерзания) дает совокупный результат взаимодействия двух тел по нормали к поверхности их контакта без учета характера отрыва. Грунты, цементнобетонные смеси, многие дорожные покрытия являются дисперсными массами с так называемой коагуляционной структурой.

Эта структура характеризуется наименьшей прочностью по сравнению с другими структурами (конденсационной и кристаллизационной), полной обратимостью разрушения (предельной тиксотропностью), резко выраженной пластичностью и способностью к весьма большим остаточным деформациям, накапливающимся до разрушения (ползучестью).

При предельном уплотнении коагуляционной структуры (удаление воды) она переходит в конденсационную структуру с повышением предела прочности на два-три порядка. При этом тиксотропные свойства, ползучесть и пластичность теряются.

Для коагуляционных структур характерно наличие тонкодисперсных фракций. Чем выше содержание тонких фракций, тем труднее уплотнить эту систему.

Липкость почвогрунтов определяется содержанием в них глинистых минералов. В глинистых породах преобладают три группы минералов: монтмориллонит, гидрослюды и каолинит.

Глинистые минералы относятся к группе высокодисперсных соединений водных силикатов слоистого или слоисто-ленточного строения, образовавшихся в процессе химического выветривания горных пород, они обладают высокой гидрофильностью, способностью к сорбции и ионному обмену.

Связь в кристаллической решетке глинистых минералов осуществляется в основном за счет ковалентных связей и в меньшей степени за счет молекулярных и водородных сил.

Молекулярное взаимодействие между структурными слоями монтмориллонита слабое, а свободно проникающие между ними молекулы воды снижают его еще больше.

Кристаллическая решетка каолинита является электронейтральной. Прочная связь в кристаллической решетке осуществляется под действием водородных сил, возникающих между поверхностными гидроксильными группами октаэдрического слоя и атомами кислорода примыкающей к ней поверхности тетраэдрического слоя. Предел прочности сухих глин при сжатии достигает 100 МПа.

По данным академика Е.С. Сергеева, среди глинистых пород наибольшее распространение имеют гидрослюды. В дисперсных массах типа грунтов можно выделить, по крайней мере, четыре вида поровой влаги: вода ближней гидратации с уровнем энергии связи, соответствующим удалению этой воды при температуре около 100 °С; вода с уровнем энергии, соответствующая резкому перелому на кривых дегидратации (т.е. температуре 50-70 градусов и вода более низкого уровня энергии связи, удаляющаяся при температуре 40-60 °С; вода, удерживаемая капиллярными и осмотическими силами и мало отличающаяся от свободной воды свойствами и структурой.

Наибольшее значение для развития адгезионных связей имеет вода вторичных слоев (диффузная влага).

В первом приближении можно выделить несколько энергетических уровней конрактной влаги: 1) кристаллической воды (лед),  $\mathcal{E} = 1200 - 1300$  Дж/г (с учетом теплоты плавления льда, равной 334 Дж/г); 2) воды первичных слоев (прочносвязанная влага),  $\mathcal{E} = 600 - 900$  Дж/г, 3) диффузной влаги первой и второй ступени,  $\mathcal{E} = 130 - 200$  Дж/г; 4) свободной влаги,  $\mathcal{E} = 35 - 75$  Дж/г.

Для сравнения - удельная энергия водородных связей  $\mathcal{E} = 800 + 1200$  Дж/г, удельная энергия молекулярных связей (сил в Ван-дер-Ваальса)  $\mathcal{E} = 400 + 1200$  Дж/г, теплота парообразования воды  $\mathcal{E} = 2260$  Дж/г. Энергия связи

свободной воды (удельное поверхностное натяжение) равно 75 Дж/м. Отметим также, что удельная энергия теплового движения воды  $\mathcal{E} = 40$  Дж/г.

Адгезионное взаимодействие системы дисперсная масса - рабочая поверхность зависит от химико-минералогического состава фаз, влажности, физического состояния рабочей поверхности, размеров и строения грунтовых частиц и внешних условий (давления, температуры и времени взаимодействия).

Поверхностное взаимодействие фаз изучено еще недостаточно. Поэтому создание теории адгезии для сложной системы грунт - поверхность с изменяющимися параметрами представляет собой весьма сложную и нерешенную задачу.

Вопросами взаимодействия отдельных частиц и конденсированных фаз под действием молекулярных ионно-электрических и капиллярных сил посвящены работы многих исследователей: Г. Гамакера, Е. Лившица, Б. Дерягина, Р. Бредпи, Н. Фуко, А. Зимона., С. Нерпина, П. Ребиидера, А. Ахматова, С. Гончарова и др.

Количественная сопоставимость теоретических и опытных данных недостаточна. Поэтому различные аспекты теорий используемые для объяснения поверхностного взаимодействия конкретных систем служат для качественного анализа механизма адгезионного процесса и обоснования методов его регулирования. Количественная оценка может быть выполнена приближенно для отдельных конкретных случаев.

Рассмотрим некоторые общие данные о характере взаимодействия дисперсного материала (фаза 1) с рабочей поверхностью (фаза 2). Взаимодействие может осуществляться при непосредственном контакте фаз и через слой воды или воздуха (фаза 3). Усилие для разъединения фаз определяется суммой сил сопротивления, действующих в плоскости фазового или межфазового разрыва. Фазовый разрыв происходит плоскости, проходящей через фазу 3.

Рассмотрим краткую характеристику отдельных сил адгезионного взаимодействия.

Молекулярное притяжение между частицами (или фазами) определяется суммарным эффектом ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействия. Эти взаимодействия являются следствием наличия в фазах дипольных молекул и наведения (индуцирования) длительных и мгновенных диполей. Энергия взаимодействия молекул за счет указанных выше дипольно-индуцированных сил может быть найдена по методам Гамакера и Лифшица. Анализ молекулярного взаимодействия по Гамакеру и Лившицу показывает, что сила взаимодействия между сферической частицей и плоскостью может быть выражена в следующем виде (для размера частиц  $r$  и зазора  $H$ ):

$r = rA / H^n$ , где  $2 < n < 3$ ; Здесь  $A$ - константа молекулярного взаимодействия. для некоторых веществ они определены экспериментально ( $A = 10^{-18} - 10^{-19}$  Дж);

Возрастание энергии наблюдается по ряду: ориентационные дипольные и дисперсионные молекулярные силы.

Для грунтов с размерами частиц  $10^{-6}$  м, что характерно для тонкодисперсной фракции и зазорами между частицами и плоскостью того же порядка максимальная расчетная сила адгезии равна  $10^3$  Н/м<sup>2</sup>.

При  $H > 10^{-7}$  м молекулярным взаимодействием между твердыми фазами можно пренебречь.

Электрическая составляющая адгезии может появляться:

- 1) при контакте частиц или поверхностей с избыточным, положительным или отрицательным зарядом (кулоновское взаимодействие);
- 2) при контактной разности потенциалов вследствие различной работы выхода электронов соприкасающихся тел (различия уровней Ферми).

Ввиду быстрой утечки избыточного заряда во влажных средах первый случай малохарактерен.

По аналогии с плоским конденсатором плотность зарядов двойного контактного слоя

$$\sigma = \varphi / 4H\pi .$$

При наличии жидкой фазы электрическая составляющая силы адгезии определяется ионно-электрическим взаимодействием фаз.

Двойной электрический слой при контакте жидкости и твердого тела образуется самопроизвольно без затрат внешней работы. Возникновение двойного слоя является следствием перехода ионов из одной фазы в другую и перераспределения заряженных частиц (ионов) в окружающей жидкости. Соответствующее накопление заряженных частиц в жидкости (вблизи границы раздела) определяется равновесием между электростатическим притяжением зарядов к поверхности и тепловым движением, которое стремится равномерно распределить ионы по всему объекту жидкости. Для глинистых грунтов характерен катионный обмен и частицы минералов, как правило, заряжены отрицательно. Количественное выражение ионно-электростатического взаимодействия можно рассмотреть, моделируя систему в виде микроконденсаторов с поверхностными зарядами контакта.

В этом случае сила адгезии

$$P_A = \varepsilon\varepsilon_0 (d\varphi / dH)^2 \quad (4.1)$$

где  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость воздуха и относительная диэлектрическая проницаемость слоя, разделяющего обкладки,  $\varphi$  - разность потенциалов фаз.

Строгий вывод функции  $\varphi = f(H)$  основан на известном уравнении Пуассона для изменения заряда и напряженности поля в пространстве и законе Больцмана по распределению ионов относительно поверхности раздела фаз, в общем случае функция выражается в неявной форме. В частных случаях возможна явная зависимость  $P = f(H)$ .

Суммарный эффект действия молекулярных и ионно-электростатических сил в феноменологической теории взаимодействия

частиц в жидкой среде определяется так называемым расклинивающим давлением (В. Дерягин, С. Нерпин). При малой концентрации и большой толщине ионной атмосферы ионно-электростатическая составляющая значительно больше молекулярной. В этом случае расклинивающее давление (для одинаково заряженных частиц) положительно, т.е. способствует взаимному удалению частиц.

Наличие у граничных слоев воды более упорядоченной структуры подтверждается повышенной вязкостью и сопротивлением сдвигу граничных слоев.

Широкое распространение получила термодинамическая трактовка адгезии. В термодинамической теории основное значение имеет понятие о свободной поверхностной энергии или "поверхностном натяжении  $\sigma$ ", под которым понимается работа изотермического образования единицы поверхности раздела фаз, находящихся в равновесии. Практически равновесное образование, новой поверхности раздела (например, при разрыве) не достигается.

Адгезия жидкости к твердому телу определяется, указанным выше уравнением Дюпре- , Юнга, согласно которому работа сил адгезии

$$W = \sigma (1 + \beta \cos \Theta), \quad (4.2)$$

где  $\beta$ - коэффициент шероховатости твердого тела (определяется экспериментально).

Величина угла смачивания, как показывают опыты, существенно зависит от времени контакта и давления: с увеличением давления и времени контакта угол  $\Theta$  уменьшается.

Коэффициент шероховатости, характеризует среднюю интегральную крутизну рельефа поверхности. По значению угла смачивания принято материалы поверхностей разделять на гидрофильные и гидрофобные при  $\Theta \geq 90$  градусов.

Повышение шероховатости улучшает смачивание гидрофильных и ухудшает гидрофобных поверхностей.

Смачивание сопровождается уменьшением свободной удельной поверхностной энергии, которая для почв и грунтов составляет 2-10 Дж/г.

Из термодинамических соотношений сделать вывод о том, что следует ожидать возрастания сил прилипания с увеличением твердости тел. Это подтверждается рядом опытных данных. Например, твердость минералов по шкале Мооса коррелируется с их гидрофильностью. Наиболее гидрофильны и имеют большую работу сил адгезии минералы с большей твердостью. Таким образом, по отношению к минералам, расположенным по шкале Мооса, наибольшая адгезия влажных масс должна быть к алмазу и наименьшая к тальку.

Термодинамическая концепция позволяет более просто подойти к вопросу о появлении в расчете капиллярного давления и соответствующих капиллярных сил в системе твердое тело – жидкость-воздух.

**Капиллярные силы являются** следствием капиллярного давления, возникающего в результате разного уровня ионномолекулярного взаимодействия и соответствующей разности поверхностных натяжений на границе твердое тело - жидкость и жидкость-воздух. Таким образом, капиллярные силы являются косвенным проявлением ионно-молекулярного взаимодействия в отличие от непосредственного действия молекулярных сил между твердыми фазами, разделенными жидкостной или газовой-жидкостной прослойкой.

Следует различать два вида капиллярных сил. Силы первого вида возникают непосредственно в зоне контакта. Силы второго вида - в грунте на границе различных по влагосодержанию слоев. Эти силы являются своеобразным давлением «всасывания».

Капиллярная сила между частицей радиусом  $r$  и плоскостью может быть рассчитана по формуле О. Бриена и В. Германа:

$$P_k = 2\pi r (\cos \Theta_1 + \cos \Theta_2),$$
 где  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$  - углы смачивания частицы и плоскости.

Анализ зависимости капиллярной силы от влагосодержания показывает наличие экстремума. Капиллярная сила с увеличением влажности возрастает до некоторого предела.

между дисками;  $11$  - кинематическая вязкость жидкости;  $R$  - радиус дисков.

При отрыве сферической частицы от плоской поверхности можно формулу Тейлора: гидромеханическая сила

$$P_r = (6\pi\eta R^2 / t) \lg H / H_1 \quad (4.4)$$

Где  $H$  и  $H_1$  начальное и конечное перемещение (зазор),  $\eta$  - вязкость жидкой прослойки

Неравномерность толщины слоя увеличивает гидромеханическую силу, а разделение при капельном контакте резко ее снижает. Это способствует увеличению вероятности когезионного разрыва при увеличении влажности грунтов.

Общая работа адгезии определяется суммированием работ молекулярных, ионно-электрических, капиллярных и деформационной (гидромеханической) сил.

Деформационная составляющая учитывает затраты на деформацию системы вне плоскости разрыва.

Добавление различных солей в грунты может вызывать как коагуляцию, так пептизацию микрочастиц. В связи с этим влияние солевых добавок в грунт может вызывать неоднозначное изменение силы прилипания. Существенное значение имеют кислотность и щелочность порового раствора. Ряд авторов считают, что основными силами адгезионного взаимодействия являются капиллярные силы. Эта соображение основано, главным образом, на малости прямого молекулярного взаимодействия твердых фаз, разделенных водным слоем и на количественной сходимости сил прилипания

и расчетных сил капиллярного давления. По этому поводу следует заметить, что капиллярные силы являются следствием молекулярного взаимодействия жидкости с твердыми фазами, характеристикой которого служит угол смачивания.

Специфика проявления капиллярных сил определяется наличием газовой фазы и отсутствием заметной прочности водного слоя при сдвиге.

Капиллярные силы не могут быть определяющими во всем диапазоне влажности пластического состояния грунтов. Они существенны при следующих условиях: наличии в зазорах воздуха и достаточного количества влаги наиболее низкого энергетического уровня

Снижение адгезии при увеличении угла  $\Theta$  можно рассматривать как тенденцию, а не как четкую закономерность.

Угол смачивания является интегральной характеристикой молекулярного силового поля твердых фаз и зависит от давления и времени контакта.

Можно полагать, что с увеличением влажности дисперсных тел и площади пленочного контакта составляющие силы адгезии возрастают в следующей последовательности: молекулярные, ионно-электростатические, капиллярные и гидромеханические силы.

Ионно-электростатические силы способствуют образованию диффузного слоя влаги, имеющего наиболее важное значение в формировании первоначальных контактов фаз.

Указанная последовательность сил имеет большое значение при выборе методов снижения трения и прилипания. Снижению адгезии может способствовать: изменение концентрации и валентности ионов поровой влаги; снижение площади контакта, уменьшение давления и времени контакта, укрупнении грунтовых агрегатов; снижение структурной вязкости и поверхностного натяжения жидкой фазы и увеличение ее толщины; трансформирование рыхлосвязанной воды в свободную (путем механического, теплового других воздействий или применением специальных химических реактивов); изменение свойств рабочей поверхности (констант молекулярного взаимодействия) в результате термомеханической химикофизической обработки; снижение потенциала двойного электрического слоя; применение гидрофобных материалов для рабочих органов (при малых давлениях целесообразно использовать гидрофобные шероховатые материалы с малой полярностью и набухаемостью).

Для адгезии при температуре ниже  $0$  характерно резкое повышение адгезионного сцепления. Если при температуре  $+20^{\circ}\text{C}$  сила прилипания влажной глины к стали  $P = 50 - 150 \text{ кН/м}^2$ , то при температуре  $-20^{\circ}\text{C}$  сила примерзания  $P$  возрастает на один-два порядка.

При низкой температуре адгезия определяется в основном образованием кристаллической структуры в тонких прослойках воды на границе контакта. Скорость образования этой структуры зависит от толщины прослойки и температуры. Важную роль при этом играет степень воздействия энергетического поля твердой поверхности на структуру водной



прослойки. Полимерная структура воды и льда определяется в основном водородными связями. В основе этих структурных призматических образований лежит шестизвенное кольцо, состоящее из шести молекул воды. У льда это кольцо не плоское, а зигзагообразное (гофрированное). Пространство внутри призматических структурных единиц остается пустым (у льда) или частично заполнено (у воды).

Вследствие этого плотность льда примерно на 10 % меньше, чем плотность воды. Наличие примесных молекул может существенно влиять на размеры и конфигурацию структурных элементов. Примесные молекулы могут при гидратации служить основанием для построения вокруг них соответствующих по размерам структурных элементов. Подобную структуру принято называть клатратной.

Значительный вклад в стабильность гидратированных структур вносят взаимодействия примесных молекул с водой вследствие сил Вандер-Ваальса. Кроме того примесные частицы могут взаимодействовать с молекулами воды как донор или акцептор водородных связей. Все это вносит искажение в типичную полиэдрическую структуру льда. При этом новая структура как бы приспосабливается к размерам и энергетическому уровню примесных частиц.

Максимально связывают воду гидраты метана, хлора, азота, двуокиси углерода и др.

Наименьшее количество связанной воды имеют кристаллогидраты водорастворимых веществ: альдегиды, нитриты, пурины, аминокислоты, углеводы. В последнем случае клатратные образования не характерны.

С уменьшением связанной воды возрастает стабильность гидратов. Зависим характера и энергетического уровня структурных элементов, образующихся при понижении температуры, от типа примесей открывает один из путей регулирования прочности адгезионно-когезионных связей при замерзании грунтов.

Сила примерзания зависит от толщины прослойки льда и температуры. Влияние температуры связано с уменьшением теплового движения молекул воды и интенсивностью силового молекулярного поля твердых фаз.

В диапазоне температур от 0 до  $-4^{\circ}\text{C}$  сила адгезии льда к металлам и некоторым полимерам линейно увеличивается и достигает нескольких меганьютонов на квадратный метр ( $\text{MN}/\text{m}^2$ ). При понижении температуры вода диффундирует к более холодной поверхности, которой, как правило, являются металлы и другие материалы с большой теплоемкостью и теплопроводностью. Скорость этого процесса пропорциональна градиенту температуры и длительности контакта.

Предел когезионной прочности чистого льда достигает максимума о при температуре около  $-10^{\circ}\text{C}$  и составляет примерно 2 МПа. Таким образом, при силе адгезии льда, близкой или большей этого значения, сила примерзания будет определяться прочностью прослойки льда. Переход от фазового разрушения (по льду) к межфазовому (адгезионному) зависит от толщины ледовой прослойки, характера деформации при растяжении, сдвиге и сжатии и скорости нагружения.

Увеличение и формирование ледяных включений в грунте происходит до нарушения установившегося теплообмена в зоне контакта - прекращения пленочного движения влаги. Последнее может быть следствием образования трещин и расслоений в слое, что характерно для глинистых грунтов с большим содержанием связанной воды, а также при закупорке капилляров газовыми пузырьками.

Избыточное влаго- и льдовыделение в контактном слое (по сравнению с начальной влажностью) снижается при уменьшении температуры и влажности грунтов.

Статические силы трения растут с увеличением давления и понижением температуры.

При скорости скольжения более 4-5 м/с коэффициент трения уменьшается в несколько раз. Это объясняется фрикционным нагревом контактного слоя для пластмасс. Отмечается тенденция снижения трения и примерзания с увеличением угла смачивания.

Наименьшая сила адгезии к влажному грунту наблюдается у полимеров с большим углом смачивания, малыми поверхностным натяжением и теплотой плавления. С течением времени углы смачивания уменьшаются в связи с постепенным преодолением потенциальных барьеров молекулярного поля поверхности. Гидрофобность полимерных покрытий имеет закономерное нарастание в зависимости от их химического состава: неполярные и слабополярные (фторопласт, полиэтилен, полиуретан и т.п.), полярные хлорсодержащие (поливинилхлорид, хлоркаучук), поливиниловый спирт, целлюлоза). Полиэфиры, битумы, эпоксидные смолы занимают среднее положение по гидрофобности неорганические покрытия с высокой твердостью и диэлектрической постоянной (керамика, стекло, фарфор, эмали) - гидрофильны. Чистые металлы и их окислы (за исключением щелочноземельных) также гидрофильны. Гидрофильность поверхность. оцениваемая углом смачивания. не всегда является определяющей при оценке относительной адгезии грунта к различным поверхностям. Можно лишь констатировать, что гидрофобные поверхность менее склонны к залипанию грунтом. При этом в зависимости от состояния грунта и поверхность и режима взаимодействия (давления и времени контакта) может быть отсутствие корреляции смачиваемость - адгезия.

Наиболее сильнодействующими факторами, определяющими адгезию влажных масс

являются (в порядке убывания): дисперсность. влажность. давление и время контакта.

#### **4.1.2. Основные понятия и уравнения общей теории трения**

Силы трения рассматриваются как сопротивления относительно перемещению двух контактирующих тел в поступательном или (в общем случае) и вращательном движениях. Коэффициенты трения при любом

сочетании движений являются только безразмерными величинами и отражают энергетические потери относительного механического движения. В плоском движении слагаемые коэффициента трения- $f$  включают: относительную геометрическую характеристику неровностей рельефа контактной зоны-  $x_1$ , первую и вторую производные относительного перемещения (для учета скоростных и динамических эффектов)-  $x^*$ ,  $x^{**}$  и адгезионно-когезионную составляющую- $x_a$ .

Таким образом  $f = \varphi(x_1) + \varphi(x^*) + \varphi(x^{**}) + x_a$

В энергетическом балансе кроме указанных составляющих (определяющих потенциальную, кинетическую и адгезионную слагаемые трения) следует учитывать так называемую энергию диссипации, то есть изменение внутренней энергии и соответствующей микроструктуры приповерхностных слоев контактной зоны с выделением теплоты и электромагнитного излучения. Нагрев является основным компонентом диссипации энергии трения при многократных циклических перемещениях и колебательных процессах, возбуждаемых как внешней нагрузкой так и возникающими при перемещении по шероховатым поверхностям фрикционных автоколебаний. Энтروпийные процессы рассеяния энергии при трении определяются энергетической и структурной неоднородностью поверхностей контакта, разностью энергетических потенциалов окружающей среды и контактного поля и скорости его выравнивания (перехода к термодинамическому равновесию системы). При этом энергии удаления и сближения в зоне существенного проявления ионно-молекулярных сил неадекватны вследствие степенного закона изменения этих сил (или работ) от зазора, когда показатель степени зависит от микроперемещений. Это хорошо подтверждается неравенством предельных напряжений сжатия и растяжения материалов. Диссипация энергии имеет недостаточно выявленную связь с адгезионно-когезионным взаимодействием. В процессах трения адгезионно-когезионные силы обуславливаются главным образом, ионно-молекулярным взаимодействием в зоне контакта. В системе контактного взаимодействия тел возможны три вида трения с коэффициентами трения: скольжения –  $f_c$  (при относительном поступательном движении) качения –  $f_k$  (при относительном вращательном движении) и верчения- $f_b$  (при относительном вращении двух плоскостей). Общий коэффициент трения включает геометрическую-  $f_0$  (определяемую изменением потенциальной энергии), деформационно-скоростную- $f_d$  и адгезионную-  $f_a$  слагаемые. Их соотношение для каждого вида трения существенно меняется. Если коэффициент трения является функцией координат  $-f=\varphi(x,y)$ , то  $f_c = \sqrt{f_{cx}^2 + f_{cy}^2}$ ,  $f_k = \sqrt{f_{kx}^2 + f_{ky}^2}$ . При сложном вращательно-поступательном движении трущихся тел могут реализоваться все три вида трения. Их соотношение зависит от числа степеней свободы или от числа связей кинематической пары - $K_T$ . В общем случае, максимальный

коэффициент  $f=f_c+f_k+f_b$  (при числе связей  $K_T>3$ ). Например, для плоского движения пары: цилиндр-плоскость ( $K_T=2$ ), имеем 2 варианта:  $f=f_c+f_k$  или  $f=f_c+f_b$  (при вращении торца цилиндра вокруг оси перпендикулярной плоскости). Наиболее важным для фрикционной характеристики материалов является *трение скольжения*.

При внешней нагрузке на узел трения  $N_1$ , трение по закону Ш. Кулона

$$F = f_1 N_1 + C, \quad (1)$$

аналогично уравнению для сопротивления сдвигу (касательное напряжение)

$$\tau = \sigma \operatorname{tg} \varphi + \tau_0, \quad (2)$$

где  $f_1$  - коэффициент трения,  $\tau_0$  и  $C$  – начальное сцепление,

$\sigma$  - нормальное напряжение в зоне контакта,  $\varphi$  - угол внутреннего трения

Для влажных дисперсных тел типа почвогрунтов получены зависимости [7]:

$$\text{для адгезионного скольжения} \quad F_a = f_1 N + f_a p_a \quad (3)$$

$$\text{для когезионного скольжения} \quad F_k = f_2 N + f_k p_k \quad (4)$$

Здесь  $p_k$  - сила когезии;  $f_k, f_a, f_1, f_2$  – соответствующие частные коэффициенты: когезионные, адгезионные и деформационные.

Термины адгезионное и когезионное скольжение являются более общими аналогами по отношению к часто употребляемым терминам - внешнее и внутреннее трение, так как отражают физические понятия: адгезия и когезия. Зависимости (3)-(4) подтверждаются опытом на различных дисперсно-пластичных телах. Однако, в более широком диапазоне изменения физического состояния контактных поверхностей (от упругого до вязкого) с учетом динамики перемещения эти зависимости требуют более строгого обоснования и дополнения. Отметим, что предельная величина  $N_1$  не может превысить предела прочности на сжатие (так как физическое состояние тела резко меняется). Формула Кулона верная по своей сути не содержит каких-либо характеристик физических свойств тел и их зависимости от режима скольжения - когезионного). Общность приведенных выше формул говорит о том, что устоявшиеся термины: силы трения (внутренние и внешние), сопротивление сдвигу (когезионному разрушению), силы сцепления имеют, по существу, один и тот же физический смысл – это сопротивление относительному скольжению тел (фазовому - между слоями однородного тела или межфазному – между разнородными телами).

Отсутствие общего подхода к структуре уравнений трения породило большое количество исследований с разноречивыми результатами и эмпирическими формулами для частных случаев, включающих трудноопределимые коэффициенты, зачастую лишённые явного физического смысла. Более общий подход к процессу относительного скольжения тел и трактовке основной характеристике этого процесса - коэффициенту трения скольжения –  $f$  дан в работе [8]. Параметры фрикционных характеристик являются функцией свойств и режима контактирования тел скольжения :

давления, скорости скольжения  $V$ , времени контакта  $t$ , температуры  $T$  и прочностных характеристик ( пределов прочности на сжатие--растяжение  $\sigma_{ср}$  сдвиг  $\tau$  и модулей упругости  $E$  и  $G$ ), связанных с перечисленными ниже основными физическими состояниями тел.

*A* – упругие монолиты, у которых  $\sigma_c > \sigma_p > 0$ ,  $\tau < \sigma$ ,  $E = \text{const}$ . При сдвиге (до начала скольжения) коэффициент трения  $f = \text{tg } \varphi = \tau / \sigma$ .

*B* – жидкости : при  $V=0, \tau=0, f=0$ ,  $\sigma = f(V)$ . Предельная прочность  $\sigma = \gamma c^2$ , где  $c$ - скорость звука в жидкости,  $\gamma$ - ее объемный вес . Для идеальной жидкости  $E = \infty$ . Для реальных жидкостей модуль  $E$  значительно превосходит его величину для тел *A*.

*B* – **порошки (переходное состояние из *A* при  $N \geq \sigma$ ). В идеальных порошках**

$\sigma_p = 0$ , а сопротивление сжатию определяется молекулярными силами.

Величина

$f = f_0 = \text{const}$ .

*C* – газ, который можно рассматривать как разреженную упругую жидкость. При этом  $\sigma_c = \sigma_p = f(V)$ ,  $E > 0$  и является функцией давления и температуры.

*D* – пластичное тело: смесь состояний *A* и *B*, то-есть порошки в оболочке жидкой

фазы с соответствующим сочетанием свойств. При постоянном соотношении фаз

$\tau = \text{const}$ . Реальные тела образуют множество комбинаций из перечисленных физических состояний: упруго- пластичные, вязко-пластичные, дисперсные, упруго-вязкие и другие, значительная часть которых моделируется реологическими уравнениями Максвелла, Кельвина, Бингама-Шведова, Ишлинского и др.

В общем случае коэффициент статического трения определяется градиентом:

$$\frac{dF_0}{d(\Sigma p_i)} = \varphi(x) \quad (5)$$

Здесь  $\varphi(x)$  – функция фрикционных свойств поверхностей контакта;

$F_0$  – сопротивление скольжению на единице поверхности (потенциал сил трения;  $\Sigma p_i$  – суммарный поверхностный потенциал механического и физико-химического воздействия, влияющий на изменение свойств контактирующих поверхностей в процессе скольжения. Суммарный потенциал является общим термином для количественного выражения напряжения в контакте и может быть выражен как в механических единицах давления, так и через электрические термины (электрическое напряжение, количество электричества и др.). Векторы физико- химического воздействия (термического, электромагнитного, радиа- ционного) могут иметь разные направления. Реологические характеристики связывают изменение  $\varphi(x)$  со скоростью скольжения, давлением и временем контакта.

Рассмотрим наиболее частый случай, когда свойства контактных поверхностей в течении времени скольжения меняются несущественно. Тогда после интегрирования (7) получаем

$$F_0 = f_1 N_c + C_1 + C_2 + \dots + C_n \quad (6)$$

В дальнейшем ограничимся случаем, когда сумма потенциалов  $N_c$  равна сумме гравитационного потенциала, внешнего давления и адгезионно-когезионных сил:

$N = \gamma gh + p + p_{AK}$ . Сумма постоянных интегрирования определяется граничными условиями, основанными на опыте и формальным перебором сочетаний. Тогда: при  $N_c = 0$ ,  $F = -F_0$  и  $C_1 = F_0$ , при  $F = 0$ ,  $N = N_0$ ,  $C_2 = -f N_0$ , при  $F = N = 0$ ,  $C_3 = 0$ ,

при  $N = \sigma$ ,  $F = \tau$ ,  $C_4 = \tau - f_1 \sigma$ ,  $f_1 = tg \varphi$ , при  $F = f_2 p_{AK}$ ,  $N = p_{AK}$ ,  $C_5 = p_{AK} (f_2 - f_1)$ ,  $C_6 = C_1$ .

После подстановки постоянных и анализа уравнения (6) получаем:

$$f = F/N = 2f_0 + f_1 + 2f_2 p_{AK} / N \quad (7)$$

Здесь  $f_0$ - слагаемая трения, которая зависит только от геометрии поверхностей скольжения и определяется потерями потенциальной энергии при подъеме одной поверхности относительно другой на величину средневероятностной неровности,  $f_1$ - деформационное слагаемое коэффициента трения, зависящее от упруго-вязко-пластичных свойств тел скольжения, определяющих их физическое состояние,  $f_2$ - слагаемое коэффициента трения, зависящее от адгезионно-когезионного взаимодействия фаз. При  $p_{AK} = N = \sigma$ ,  $f_2 = tg \varphi = \tau / \sigma$ . При когезионном скольжении угол  $\varphi$  принято называть углом внутреннего трения.  $0 \leq f \leq 1$ . Уравнение (7) более правильно отражает физическую суть трения и имеет, как будет показано ниже, связь с физическими свойствами и состоянием тел скольжения. На рис. 1 показан общий вид зависимости  $F = f(N)$ .

Здесь линия ОВ представляет касательную составляющую адгезионно-когезионного взаимодействия, а тангенсы углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  - соответственно, деформационную и адгезионно-когезионную слагаемые коэффициента трения. Нетрудно видеть, что учет только внешнего давления  $N$  (отсчет от точки О) дает завышенный угол трения (см. рис. 1 - пунктирная линия) и более корректно было бы проводить координату  $F$  из точки А (с учетом внутреннего когезионного давления  $p_{KA}$ ). Рассмотрим коэффициенты уравнения (7).

Коэффициент  $f_0$  отражает потери потенциальной энергии при преодолении неровностей рельефа поверхностей скольжения и может рассматриваться как характеристика крутизны рельефа-  $tg \alpha$ , где  $\alpha$  - условно-вероятностный угол наклона неровностей к направлению скольжения. Коэффициент  $f_0$  отражает только геометрию поверхностей и не связан с прочностными свойствами тел. Он равен соотношению работ потенциала  $N$ :

$f_0 = Nh/Nd = \operatorname{tg} \alpha / 2$ , где  $h$  и  $d$  - глубина и ширина условной неровности (наиболее вероятное соотношение  $(h/d)=0,5$ ), то есть  $f_0 = \operatorname{tg} \alpha / 2$  и первое слагаемое уравнения (7) –  $2f_0 = \operatorname{tg} \alpha$ . С учетом вероятностной природы угла  $\alpha$ , можно выразить первое слагаемое уравнения (9) в виде:

$$2f_0 = f_{01} = \beta \operatorname{tg} \alpha = \beta_x \beta_y \beta_z \operatorname{tg} \alpha \quad (8)$$

Здесь  $\beta_x, \beta_y, \beta_z$  - вероятности координатного совпадения неровностей рельефа поверхностей скольжения. В соответствии с нормальным законом распределения вероятностей при невыраженной явно направленности обработки поверхности твердых тел (например, при шлифовании) все вероятностные коэффициенты в первом приближении равны 0,5 так, что  $\beta = 0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,5 = 0,125$ . При явно выраженном направлении обработки поверхностей величина  $\beta = 0,25$ . Предельное значение  $\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} \varphi = \tau / \sigma \leq 1$ , поскольку при  $\alpha \geq \varphi$  скольжение без деформации невозможно ( $\tau$  и  $\sigma$  - предельные касательное и нормальное напряжения деформации и разрушения). Теоретические пределы изменения геометрического коэффициента трения  $0,125 \leq f_{01} \leq 0,25$ .

Различие трения покоя и движения определяется влиянием скорости, силы инерции и наличием неровностей разного порядка. Таким образом, коэффициент трения покоя  $f_{01n} = \kappa_n f_{01}$ . Ориентировочная теоретическая оценка дает значение  $\kappa_n = 1,15 - 1,35$  тел.

Для примера у хрупких тел  $\kappa = 0,9-0,95$ ; у низкоуглеродистых сталей и пластиков, соответственно,  $\kappa = 0,5 - 0,6$  и  $0,3-0,5$ .

Коэффициент  $f_1$  зависит от числа зацеплений неровностей на единице площади контакта. Эта зависимость в данном случае определяется принятой величиной  $\beta$ . Коэффициент  $f_1$  отражает переход от потерь энергии на преодоление потенциального барьера к адгезионно-когезионному взаимодействию и учитывает величину  $f_0$ .

В пределах указанных значений  $\alpha, \beta, \varphi$  оценка деформационного коэффициента

$f_d = f_0 + f_1 = 0,205 - 0,36$ . Опытные величины коэффициентов сухого трения в движении  $f_{дв}$  для различных пар шлифованных металлов имели значения: сталь-сталь – 0,24, сталь-сплав АМГ6 – 0,225, сталь-бронза – 0,238, бронза-сплав АМГ6 – 0,245, бронза-чугун – 0,265. Соответствующие отношения коэффициентов трения покоя и движения для указанных пар: 1,17-1,13 – 1,2 – 1,18 – 1,13 достаточно близки к их теоретической оценке.

Для порошковых тел без когезионного взаимодействия между частицами,  $f = \operatorname{tg} \alpha$  и определяется гранулометрическим составом порошка, формой частиц и плотностью упаковки. Для плотной упаковки частиц одинакового размера  $\operatorname{tg} \alpha = 0,58$  или 0,27. Последняя цифра соответствует варианту упаковке, когда линия соединяющая центры тяжести частиц не совпадает с линией скольжения. С учетом этого, средневероятностное значение  $f_0 = 0,43$ . При наличии фракций разного размера  $r_n$  угол  $\alpha$  медленно растет соответственно

некоторой геометрической прогрессии по соотношению размеров соседних фракций. При шаговом размере фракций равном 2, коэффициент трения

$$\operatorname{tg} \alpha = f = 0,58(\operatorname{tg} \alpha_1 / 2 + \operatorname{tg} \alpha_2 / 4 + \dots \operatorname{tg} \alpha_n / 2^{n-1}) \quad (9)$$

Например, для четырех членов  $f = 0,58(0,45 + 0,25 + 0,125 + 0,06) = 0,48$ , что весьма близко к опытным данным (для сухого песка  $f = 0,47 - 0,64$ ).

**Общий вид зависимости коэффициента трения от давления, скорости скольжения**

- получена зависимость [3]:  $p_k = p_0 + C_0 N$ , где  $P_0$  - начальное значение когезионного потенциала. Коэффициент  $C_0$  зависит от пористости тел. Для рыхлых глинистых пород  $C_0 = 0,1 \div 0,4$ . Наличие влаги влияет на длительность роста  $p_k$ . Автором установлена экспоненциальная зависимость  $p_k = f(t)$  [1]. С учётом вышеизложенного, для дисперсных тел коэффициент трения  $f = f(N, t)$ :  $V$  и времени контакта-  $t$  определяется следующими соображениями.

Для слабдеформируемых поверхностей зависимость  $f = f(N)$  линейна. Для дисперсных тел типа глинистых грунтов

$$f = \phi f_d + \frac{f_2 p_0}{p_0 + N(C_0 + 1)} + \frac{f_2 C_0 N}{p_0 + N(C_0 + 1)} [1 - \exp(-At)] , \quad (10)$$

где  $\phi = (1 - \varepsilon)$ . Здесь  $\varepsilon$  - коэффициент пористости.

Предложенную И.В. Крагельским [20] зависимость  $f$  от скольжения  $V$  можно записать в виде:

$$f = f_1 + (f_2 + \beta V) e^{-\beta V} \quad (11)$$

коэффициент  $\beta$  учитывает реологические параметры тела, представленного моделью Максвелла-Ишлинского (скорости релаксации и последействия). Решая совместно уравнения (10)-(11) с учетом граничных условий получаем функцию  $f = f(N, V, t)$ :

$$f = \phi f_d + \left( f_2 \frac{p_0}{p_0 + N(C_0 + 1)} + \frac{f_2 C_0 N}{p_0 + N(C_0 + 1)} [1 - \exp(-At)] \right) [1 + \beta V \exp(-\beta V)] \quad (12)$$

*Оценка коэффициента трения вязкопластичного тела.*

При относительном движении капиллярно-пористых тел, разделенных условным вязким слоем скорость скольжения можно определить из дифференциального уравнения движения вязкого слоя:

$$\lambda V = NdV / gdt$$

Решение уравнения (17) имеет вид:

$$V = V_k [1 - \exp(-Bt)] , \quad (13)$$

где  $V_k$  - конечная установившаяся скорость скольжения,  $B = \lambda g / N$ .

При ламинарном течении  $\lambda V = \lambda \sqrt{p / \gamma}$ , где  $\lambda$  - коэффициент сопротивления,  $p$  - разность потенциалов давления,  $\gamma$  - объемный вес. Используя уравнение Ньютона для вязкого трения в виде  $p = \mu dV / dH$  и выражая потенциальный барьер  $H = N / \gamma g$ , получим формальное соотношение между коэффициентом сопротивления и вязкостью  $\mu$ :  $\lambda = \mu \gamma g / N$ .



Конечная скорость, по существу, выражает скорость фильтрации на конечной длине слоя –  $x$ . Проницаемость пластичных тел зависит от эффективного радиуса пор  $-r$  и молекулярно-адсорбционного потенциала воздействия твердой фазы на жидкую. В результате жидкость претерпевает структурные превращения, приближаясь к свойствам твердой фазы на границе раздела фаз. В первом приближении это можно выразить коэффициентом структуризации  $0 \leq k_c \leq 1$ . При  $k_c \geq 0$  закон Паскаля о распределении гидростатического давления выполняется частично. В этом случае уравнение равновесия при скольжении примет вид:  $\mu V / r = f_{ж} [N + P_{кп}] (1 - k_c)$ , где  $P_{кп} = 2\sigma_0 / r$  - капиллярное давление,  $\sigma_0$  - поверхностное натяжение жидкости. Последнее уравнение только констатирует изменение коэффициента вязко-пластичного трения при структуризации поровой жидкости. Для оценки коэффициента трения пластичного тела на основе, указанного выше уравнения вязкого трения Ньютона, можно полагать, что падение общей скорости происходит не только за счет внутреннего слоя жидкостных прослоек, но и за счет преодоления когезионного взаимодействия, которое при размере пор  $r \geq 10^{-7}$  может быть представлено капиллярными силами. Исходя из этого, дополнительное падение скорости может быть выражено в виде  $V_{д} = \sqrt{P_{кп} / \gamma}$ . Тогда уравнение жидкостного трения примет вид:  $N f_{ж} = \mu \Delta V / \Delta h \approx \mu (V + V_{д}) / r$  и коэффициент трения

$$f_{ж} = \mu (V + \sqrt{P_{кп} / \gamma}) / rN \quad (14)$$

При малой скорости и  $N = P_{кп}$  приближенный коэффициент трения пластичного тела

$$f_{п} = \mu \frac{\sqrt{P_{кп}}}{\sigma_0 \sqrt{\gamma}} \quad (15)$$

Для воды можно принять  $\mu = 10^{-3}$  Нс/м<sup>2</sup>,  $\sigma_0 = 75 \cdot 10^{-3}$  Н/м и  $\gamma = 1000$  кг/м<sup>3</sup>. Подсчет дает значение  $f_{п} = 0,08 - 0,24$  при реальном значении капиллярных пор  $10^{-4} - 10^{-7}$  м. Вязкость значительно возрастает вплоть до  $r = 10^{-8}$  м, когда тело теряет пластичные свойства превращаясь в монолит. Для глинистых водонасыщенных грунтов вязкость в указанном диапазоне возрастает в 2-4 раза при возрастании плотности в 1,5-2 раза. С учетом этого, коэффициент трения увеличивается до 0,15 – 0,5.

Средняя плотность пластично-вязкого тела

$$\gamma = \gamma_T (1 - \beta_0) + \gamma_{ж} \beta_0, \quad (16)$$

где  $\beta_0 = (\gamma_{ж} W_{ж}) / (\gamma_{ж} W_{ж} + \gamma_T W_T)$ . Приведенная толщина вязкого слоя скольжения  $h = r (\gamma_T \beta_0 W_T) / (\gamma_{ж} A - \gamma_{ж} \beta_0)$ , где  $A$  – коэффициент формы частиц с условным радиусом  $r$ .  $W_{ж}$ ,  $W_T$ ,  $\gamma_{ж}$ ,  $\gamma_T$  – объемные доли и удельные веса твердой и жидкой фаз.

Рассмотренная модель удовлетворительно согласуется с опытными значениями коэффициентов трения трехфазных систем (твердые частицы-вода-воздух) типа глинистых пород. Для других вязкопластичных тел, где

нет четких фазовых границ превалирует прямое когезионно-адгезионное взаимодействие, а капиллярные силы (косвенное ионно-молекулярное взаимодействие трех фаз) выражены слабо, требуется разработка другой конкретной модели. Коэффициенты формул(10)-(14) позволяют учитывать физическое состояние тел:

- для упругого тела  $A=0, C_0=0, \beta=0, \phi=1,$
- для упругопластичного тела  $\beta$  и  $A$  больше 0,  $0 \leq \phi \leq 1,$
- для пластичного тела  $\varepsilon > 0, \beta = 0, A = 0,$
- для упруговязкого тела  $\phi > 0, A \approx 0, \beta$  и  $n$  больше 0.

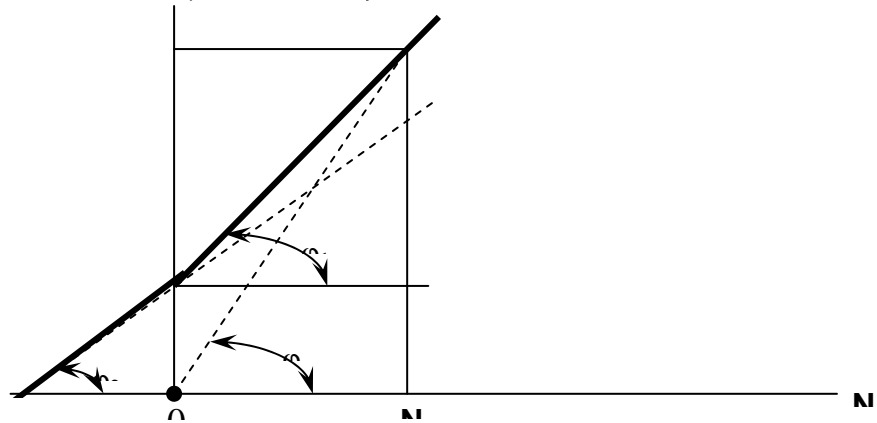


Рис. 1. Графическое изображение

Общая величина коэффициента трения  $0 < f < 1$ . Ориентировочные значения  $f$  для некоторых материалов даны в нижеследующей табл. 16.

Таблица 16

Пара трения	Коэффициент трения			
	$f$ покоя		$f$ движения	
режим трения	сухое	со смазкой	сухое	со смазкой
Металл – металл	0,15-0,3	0,1-0,16	0,15-0,2	0,05-0,1
Металл-дерево	0,5-0,6	0,1-0,25	0,3 –0,5	0,1- 0,17
Дерево-дерево	0,4-0,6	0,1-0,2	0,2-0,45	0,07-0,18
Дерево- кожа	0,4-0,6	0,1-0,16	0,3-0,5	-
Кожа –металл	0,3-0,5	0,07-0,12	0,2-0,4	0,16-0,3
Дерево- лед	0,1-0,12	-	0,035	-
Чугун-чугун	-	0,16	0,15	0,08-0,1
Сталь –резина	0,6-0,7	0,2	0,5-0,65	-

При трении узлов ходовых систем возможны случаи, когда изнашивание сопряжений происходит при граничной смазке. При этом виде трения решающую роль в изнашивании материалов играют адсорбционная способность масляной пленки и взаимодействие металла со смазкой.

Установлена связь [21] износостойкости сплавов при граничной смазке различными маслами с температурой, давлением и коэффициентом трения и изнашивания различных материалов.

Марки масла в пределах одной пары трения существенного влияния на коэффициент трения не оказывают.

Отмечена тенденция некоторого возрастания коэффициента трения сопряженные пар с повышением температуры масла (см. табл. 17)

Таблица 17.

Влияние масел на коэффициент трения различных материалов

Материал образцов (шайб)	Коэффициент трения при смазке маслом						
	Гвердос ть, НВ, 10 <sup>7</sup> Н/м	Автол ом М8- В <sub>1</sub>	Трансф орматор ным	Дизельн ым М10-В <sub>2</sub>	Машин ным СУ	Авиацион ным МС- 20	Для гипоидн ых передач
Чугун: АЧС-5Л СЧ 18-36	185 195	0.081 0.080	0.064 0.098	0.079 0.085	0.074 0.087	0.079 0.079	0.071 0.077
Сталь 45	240	0.087	0.099	0.096	0.109	0.099	0.078
Бронза: БрА9Ж4 Бр05Ц5С5	137 60	0.084 0.082	0.095 0.093	0.083 0.083	0.183 0.081	0.078 0.076	0.074 0.073
Сплав ЦА10М5	110	0.082	0.091	0.083	0.080	0.075	0.072

Результаты экспериментов, проведенных с другими парами трения, показали, что у большинства материалов с повышением контактного давления коэффициент трения уменьшался (рисунок ).

Результаты испытаний показали, что наименьший износ имел чугун АЧС-5л; его износ понижался с увеличением контактной нагрузки. Высокая износостойкость чугуна АЧС-5л при большой нагрузке объясняется его интенсивным самоупрочнением и фазовым превращением в нем менее износостойкого аустенита в более износостойкий мартенсит.

Для марганцовистого чугуна АЧС-5л, стали 45, бронзы БрА9Ж4 четкой связи между давлением и износом обнаружено не было. Зависимость показателя износа  $\Delta$  от давления показано на рис. 4.

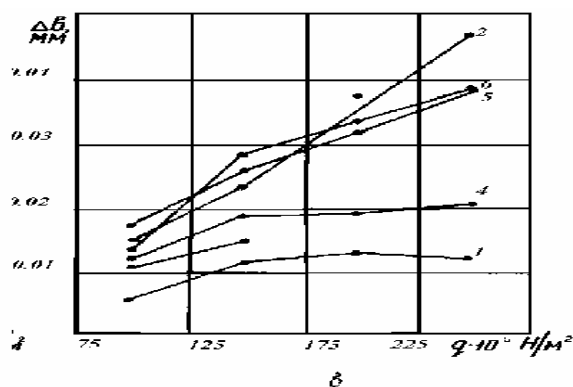


Рис. 4.

1 – для чугуна АЧС-5л; 2 – чугуна СЧ18-36; 3 – стали 45; 4- бронзы БрА9Ж4; 5 – сплава ЦА10М5; 6 – бронзы Бр05Ц5С5

## 4.2. Трение и износостойкость материалов

**Вопросами трения во взаимосвязи с разрушением поверхностных слоев и методами повышения износостойкости занимается наука – трибология.**

Физика разрушения базируется на кинетическом подходе к разрушению твердых тел. Обращается особое внимание на атомно-молекулярный механизм процесса разрушения, в котором разрыв рассматривается как конечный результат постепенного развития и накопления микроразрушений или микротрещин. Основным фактором, порождающим очаг разрушения, считается тепловое движение, приводящее к флуктуациям кинетической энергии атомов, а приложенное напряжение создает направленность флуктуаций и изменяет вероятность разрыва связей.

При разрушении твердых тел выделяется три типа разрыва связей: в вершинах (микротрещин); в ослабленных местах структуры (на дефектах типа разрыхлений или субмикротрещин); нормально нагруженных связей. Во всех трех случаях разрыв связей между атомами протекает по термофлуктуационному механизму, а детальный механизм реализации этих флуктуаций определяется преимущественной ролью какой-либо одной из трех перечисленных областей. При разрушении поверхностей трения конструкционных материалов ведущая роль принадлежит разрыву связей в первой области, что связано с наличием в материале начальных (технологических) микротрещин, а также флуктуационным образованием высокой плотности дефектов в слабых местах структуры и генерации из этих дефектов трещин (микротрещин).

Разрыв связей в вершине трещины (микротрещины), представляет собой область локальной перегрузки в виде микрообъема  $V_0$ , перемещающегося по образцу по мере перемещения фронта трещины. Высокая вероятность разрыва связей в этой области, по сравнению с другими областями образца, обусловлена не средним напряжением  $\sigma$  в сечении образца, а локальным

напряжением в вершине трещины  $\Sigma = \chi \sigma$ , где  $\chi$  – коэффициент локальной перегрузки в месте разрыва. Отдельные дефекты независимо развиваются лишь в самом начале разрушения соседних. Процесс разрушения завершается разделением образца на части, размеры которых определяются размерами областей микронеоднородностей или элементов структуры.

В соответствии со спецификой контактного взаимодействия и деформации, обусловленной дискретностью шероховатого контакта и градиентом напряжений, процесс накопления повреждений структуры и разрушения (изнашивания) при трении локализуется в тонких поверхностных слоях материала. Повреждаемость связана с накоплением в деформируемом объеме большого числа различного рода элементарных дефектов, при взаимодействии которых зарождаются более сложные дефекты и повреждения, являющиеся мощными концентраторами механических и термических напряжений. В недеформируемом объеме тела сохраняется относительно однородная среда со статистически равномерно распределенными в ней структурными элементами и технологическими дефектами.

Размеры элементов структуры в деформируемой зоне изменяются в широких пределах начиная с квантово-механических явлений масштабом менее  $10^{-10}$  м и кончая масштабом изнашиваемой поверхности. Наиболее характерными элементами структуры, наблюдаемыми при изучении изнашивания при трении являются: кристаллическая решетка металла с масштабом длин порядка  $10^{-10} \dots 10^{-9}$  м, дислокации ( $10^{-9} \dots 10^{-7}$  м), средние расстояния между дислокациями ( $10^{-8} \dots 10^{-4}$  м), линии и полосы скольжения, микропоры ( $10^{-6} \dots 10^{-4}$  м), микротрещины ( $10^{-5} \dots 10^{-3}$  м), зерна ( $10^{-5} \dots 10^{-2}$  м), высоты и длины рельефа микрошероховатости, длины зон фактического контакта ( $10^{-6} \dots 10^{-2}$  м), микротрещины ( $10^{-3}$  м и более) и их концевые пластические зоны ( $10^{-4} \dots 10^{-2}$  м), концентраторы напряжений ( $10^{-3}$  м и более), микро- и макрообъемы разрушения поверхностей и т.д.

Детализированное описание такой структурной модели, включающей все перечисленные элементы, представляет серьезные трудности, так как требует большого объема информации о напряженном состоянии и свойствах материала, меняются по глубине деформируемого поверхностного слоя. Структурные элементы неоднородны и, в отличие от структурных моделей повреждаемости и разрушения при объемном напряженном состоянии образца, неравномерно распределены по объему и не могут быть отнесены к одной генеральной совокупности, характеризующей усредненные показатели прочности и долговечности.

Исключить перечисленные трудности можно путем построения *многоуровневой структурной модели повреждаемости и разрушения* [18–19]. Для этого деформируемую зону условно разобьем на  $n$  дискретных уровней (рис. 1) так, чтобы в каждом из них размеры структурных элементов были одинаковы, а напряженное состояние, свойства материала близки к постоянным и при переходе с одного уровня на другой изменялись незначительно.

Процессы накопления повреждений и разрушение протекают в одних и тех же объемах структуры на уровнях (1...n) по мере включения в зону деформации недеформированных глубинных слоев при выходе их к поверхности вследствие износа.

Глубинный уровень I образца в котором напряжение  $\sigma=0$ , характеризуется равновесным состоянием кристаллической решетки со статистически равномерно распределенными по объему технологическими дефектами. Вследствие тепловых флуктуаций атомы в узлах решетки время от времени приобретают кинетическую энергию, достаточную для разрыва единичной межатомной связи. В отсутствие поверхностно-активной среды связь сразу же восстанавливается. При последовательном включении этого уровня в зоны деформации 2,3,4 и т.д., по мере продвижения к поверхности, медленно нарастающее напряжение способствует разрыву связей и препятствует их восстановлению. Иначе говоря, с ростом локального напряжения, в соответствии с кинетической термофлуктуационной теорией прочности [1], энергия активации разрыва межатомных связей  $\Delta U = U_0 - \gamma\sigma$  (где  $U_0$  - энергия межатомной связи;  $\gamma$  - активационный объем;  $\sigma$  - напряжение) снижается, а вероятность и скорость разрушения возрастают. Для установления связи между атомно-молекулярными и микроскопическими масштабами разрушения проанализируем механизмы разрушения тел без дефектов и с дефектами.

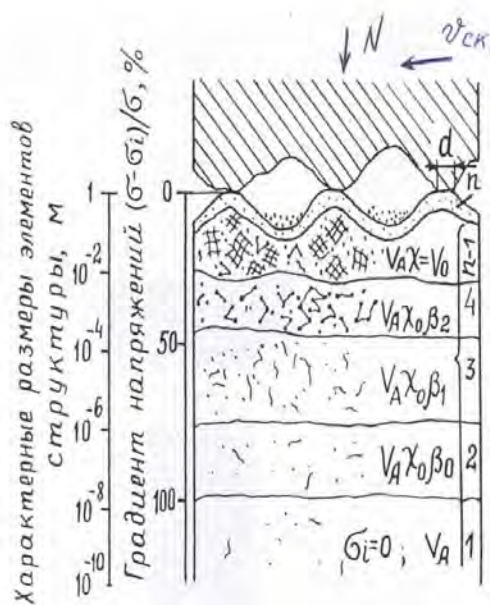


Рис.5.

Механизм одновременного разрыва связей в практике реализуется редко.

В реальном макрообразце, имеющем ослабленные связи и микротрещины, параметр долговечности С.Н. Журкова определится как

$$\gamma = V_A\chi_i = V_A\chi_0\beta_i = V_0 \quad (17)$$

где  $\chi_i = \chi_0 \beta_i$  – обобщенный коэффициент локальной перегрузки;  $\chi_0$  – коэффициент перегрузки на участках с ослабленными связями,  $\beta_i$  – коэффициент концентрации напряжений в вершинах микротрещин.

Так как величина  $\chi_0$  зависит от состояния структуры, а  $\beta_i$  – от размеров и формы микротрещин, то коэффициент  $\chi_i$  является характеристикой не только структуры, но и дефектов и связывает объем на атомно-молекулярном уровне  $V_A$  с локальным микрообъемом разрушения  $V_0$ .

Разрывное и критическое напряжения реальных твердых тел с микротрещинами и ослабленными связями определяется как:

$\sigma_p = U_0/V_0 - (2,3KT/V_0) \lg(t/t_0)$  где  $U_0/V_0 = \sigma_k$  – критическое напряжение при  $T=0^0K$ .

При подходе к поверхности и выходе на поверхность глубинного структурного уровня в нем возникает множество локальных микрообъемов с различным уровнем прочности, размеры которых  $V_0 = V_A \chi_i$  определяются величиной коэффициентов локальной перегрузки

$\chi_i = \chi_0 \beta_i$ , или, иначе говоря, набором дефектов определенного типа и размеров. Разрушение происходит в тех локальных микрообъемах, где действующие напряжения достигают локального предела прочности наиболее слабого элемента структуры (хрупкое разрушение) или усредненного предела прочности  $\sigma_k = \sigma_n / \chi$  группы структурных элементов (вязкое разрушение).

Подготовка глубинных слоев к разрушению протекает одновременно с разрушением вышедших к поверхности деформированных, насыщенных дефектами микрообъемов, стойкость которых определяет скорость изнашивания в установившемся режиме трения.

Из описания структурной и физической моделей изнашивания при трении следует, что долговечность локальных микрообъемов определяется размерами и формой образовавшихся при деформации поверхностного слоя дефектов структуры или микротрещин, или, иначе говоря, коэффициентами локальной перегрузки в месте разрыва  $\chi$ , связывающими атомно-молекулярные  $V_A$  и микроскопические  $V_0$  флуктуационные объемы разрушения. Следовательно, *первым локальным критерием разрушения при деформации трением* является локальный микрообъем  $V_0 = V_A \chi$ . Классическая механика разрушения (прочности) основывается на представлениях о некотором критическом напряжении  $\sigma_k$ , при достижении которого наступает разрушение. Для локальных микрообъемов при трении этот *второй критерий* запишется в виде

$\sigma_k = \sigma_{экр}$  – эквивалентное, приведенное напряжение в зоне контакта при деформации трением;

$\sigma_k = U_0/V_0 = \sigma_n / \chi$  – с позиций кинетической (термофлуктуационной) теории прочности и разрушения тел с дефектами структуры и микротрещинами.

Связь флуктуационных объемов с макрообъемами разрушения поверхностей может быть установлена при рассмотрении расчетной модели изнашивания при трении.

Предложена [18] расчетная модель изнашивания при трении на основе кинетической термофлуктуационной концепции разрушения твердых тел

Из описания физической модели разрушения поверхностей трения (см. выше) следует, что изнашивание происходит вследствие генерирования, распространения и накопления дефектов в приповерхностных слоях путем флуктуации кинетической энергии в локальных флуктуационных микрообъемах разрушения  $v_0 = v_{\Delta\chi}$  (рис.1) и последовательного разрушения этих микрообъемов, выходящих по мере износа из глубинных уровней материала к поверхности, в зону фактического контакта. Кумулятивный характер накопления флуктуационных микрообъемов разрушения завершается отделением частиц износа или разделением деформируемой зоны на части, размеры которых определяются размерами областей микронеоднородностей или элементов структуры.

Рассматривается изнашивание двух шероховатых номинально плоских тел в установившемся режиме трения скольжения.

Эпюра нормальных давлений равномерно распределена по поверхности так, что напряжения на пятнах контакта, в совокупности составляющих ФПК, практически одинаковы, а разрушение материала на них можно рассматривать как совокупность равновероятных независимых событий. Установившийся период характеризуется постоянными значениями скорости изнашивания  $dh/dt = \text{const}$ , где  $h$  – линейный износ, поэтому отношение дифференциалов может быть заменено отношением конечных приращений.

Для определения микро- и макрохарактеристик процесса изнашивания и установления связи между ними принято в качестве элементарного акта взаимодействия сдвиг двух шероховатых тел на величину среднего диаметра  $d$  элементарного пятна контакта. Сдвиг на величину  $d$  связан с флуктуационным образованием микрообъема разрушения  $V_0$  на элементарном пятне контакта в пределах площадки фактического контакта  $A_r$ . Примем, что разрушение флуктуационного микрообъема  $V_0$  эквивалентно отделению с пятен контакта, составляющих ФПК, слоя материала толщиной  $\Delta h = V_0/A_r$ ,

Линейная скорость износа малого элемента поверхности (микрохарактеристика процесса изнашивания  $V_i = \Delta h/t = V_0/A_r t$  где  $t$  – время ожидания флуктуации, определяемое из выражения

$$t = t_0 \exp[(U_0 - V_0 \sigma_{\text{эКВ}})/KT],$$

где  $t_0 = 10^{-12} \dots 10^{-13}$  – период колебаний атомов в твердом теле;  $U_0$  – энергия связи атомов;  $\sigma_{\text{эКВ}}$  – эквивалентное напряжение при трении;  $K$  – постоянная Больцмана;  $T$  – термодинамическая температура.

При относительном сдвиге тел на величину среднего диаметра пятна контакта  $d$  существовавшие фрикционные связи на пятнах нарушаются и возникают новые в таком же количестве. В общем случае, в любой момент времени число одновременно возникающих флуктуаций равно числу элементарных пятен контакта, а флуктуационный микрообъем разрушения  $V_0$  увеличивается на величину, равную числу фрикционных связей  $\lambda$  (числу опорных точек) на поверхностях трения.



В частных случаях вибротрения или возвратно-поступательного трения скольжения при сдвиге на величину проскальзывания  $L=2A$ , где  $A$  – амплитуда возвратно-поступательного проскальзывания, флуктуационный объем  $V_0$  (число флуктуаций) увеличивается на величину перекрытия  $\lambda=L/d=2A/d$ . Полагая также, что процесс разрушения протекает одновременно, а износ равномерно распределен по всей поверхности трения (условие стационарности), получим выражение скорости линейного изнашивания (макрохарактеристику процесса изнашивания в виде:  $V_h=V_i\eta\lambda=V_0\lambda/(t\cdot A_a)$ ,

где  $V_h$  – скорость изнашивания в м/с,  $\eta=A_r/A_a$  – относительная площадь касания [3,4];  $A_a$  – номинальная площадь поверхности трения, м<sup>2</sup>;  $\lambda$  – число фрикционных связей;  $\lambda=3$  – для контакта плоских поверхностей;  $\lambda=2$  – для линейного контакта;  $\lambda=1$  – для точечного контакта.

В этом выражении деформируемый объем  $V_d$  и число циклов  $n$  до его разрушения заменены физическими параметрами (флуктуационным объемом  $V_0$  и временем ожидания флуктуаций  $t$ ). Тогда скорость изнашивания

$$V_h=(V_0\lambda/A_a)t_0^{-1}\exp[-(U_0-V_0\sigma_{\text{эКВ}})/KT],$$

Принимая во внимание, что разрушение наступает при разрывных напряжениях  $\sigma_k$ , достигших усредненного по объему предела прочности группы структурных элементов или предела прочности слабейшего элемента, а напряжения в голове трещины достигают предельной прочности материала [1,2]  $\chi\sigma_k=\sigma_{\text{п}}=E\varepsilon^*$ , где предельная прочность реального материала  $\sigma_{\text{п}}$  выражена через модуль упругости  $E$  и относительное удлинение  $\varepsilon^*$ , при котором межатомные связи теряют устойчивость и рвутся, найдем

$$\chi=\varepsilon^*E/\sigma_k; \text{ а } V_0=(C_{\mu}/\alpha E)\chi=\varepsilon^*C_{\mu}/\alpha\sigma_k=U_0/\sigma_k$$

положив  $t_0^{-1}=\nu=KT/h$ , где  $\nu$  – максимальная частота колебаний атомов при данной температуре  $T$ ,  $h$  – постоянная Планка, получим уравнение скорости линейного износа в виде:

$$V_h=\frac{U_0KT}{\sigma_k h A_a} \exp\left[-U_0\left(1-\frac{\sigma_{\text{эКВ}}}{\sigma_k}\right)/KT\right] \quad (18)$$

Эквивалентное (приведенное) напряжение  $\sigma_{\text{эКВ}}$ , обусловлено нормальной и касательной силами на площадке фактического контакта. Из анализа напряженного состояния материала на скользящем контакте следует

$$\sigma_{\text{эКВ}}=K_1\mu q_r=K_1\tau,$$

где  $q_r$  – фактическое давление на контакте,  $\tau$  – касательное напряжение,  $K_1$  – коэффициент, зависящий от принятой гипотезы прочности и коэффициента Пуассона.

По данным М.М. Саверина при принятых гипотезах наибольших нормальных или касательных напряжений  $K_1\approx 3$ , а  $\sigma_{\text{эКВ}}\approx 3\tau\approx 3(q_r\mu+V\sqrt{\rho G})$ , где  $\mu$  – коэффициент трения скольжения,  $V$  – скорость скольжения;  $V=2\pi Af$  – при возвратно-поступательном трении;  $f$  – частота осцилляций;  $\rho$  – плотность материала;  $G$  – модель сдвига.

При напряжениях на контакте меньше разрывных, действует, в основном, термический механизм разрушения, а временная зависимость прочности связана с термофлуктуационным возникновением новых

зародышей трещин или, скорее всего, с закономерностями роста уже имеющихся трещин. При напряжениях  $\sigma_{\text{эКВ}}$  равных разрывным или больше их ( $\sigma_{\text{эКВ}}/\sigma_{\text{в}} \geq 1$ ) реализуется механизм разрушения, при котором активность термофлуктуационного разрыва цепей падает и время ожидания тепловых флуктуаций становится больше, чем время действия нагрузки  $V$  *в условиях трения металлов*, где определяющая роль принадлежит пластическому или переходному от пластического к упругому контакту, среднее фактическое давление изменяется, в зависимости от величины внедрения, в пределах  $q_{\text{т}}=(1...3)\sigma_{\text{т}}$  [3], а эквивалентное напряжение равно или превышает предел прочности, что приводит поверхностный слой в состояние низкой прочности и к ведущей роли атермического механизма разрушения. При  $\sigma_{\text{эКВ}}/\sigma_{\text{к}}=1$  энергия активации  $\Delta U = U_0 - V_0\sigma_{\text{эКВ}}=0$ , работа внешней силы становится равной энергии связи атомов в твердом теле

$$U_0 = V_0\sigma_{\text{эКВ}} = (\varepsilon^* C_{\mu}/\alpha)(\sigma_{\text{эКВ}}/\sigma_{\text{к}}), \text{ а экспоненциальный член в уравнении (А)}$$

$$\exp\left[-U_0\left(1 - \frac{\sigma_{\text{эКВ}}}{\sigma_{\text{к}}}\right)/KT\right] = 1$$

С учетом этого уравнение скорости линейного износа:

$$V_h = \frac{\varepsilon^* C_{\mu}}{\alpha} \frac{KT}{h} \frac{\sigma_{\text{эКВ}}}{\sigma_{\text{к}}^2} \frac{\lambda}{A_d} \quad (19)$$

Выражение (19) является основным расчетным уравнением скорости изнашивания при контактном взаимодействии со сдвигом в широком диапазоне удельных нагрузок на узлы трения, так как средние давления на фактических пятнах контакта слабо зависят от приложенного контурного давления. В эксплуатационных условиях. рассеяние средних значений, экспериментально зарегистрированных скоростей износа вокруг расчетных не превышает  $\pm 23\%$ , а индивидуальных – в диапазоне  $\pm 36\%$ .

Таким образом, предложенная математическая модель устанавливает связь локальных микрообъемов и времени ожидания флуктуаций с микро – и макрообъемами разрушения поверхностей, физико-механическими свойствами материала, параметрами внешних механических воздействий и температурой и адекватно описывает процесс изнашивания при трении.

Изнашивание может рассматриваться как диссипативный процесс, связанный с периодической самоорганизацией и разрушением диссипативных систем в поверхностных слоях трущихся тел, для которых определены два фундаментальных свойства: пространственная локализация и время «жизни». На физическом уровне эти свойства проявляются (как это было показано Д.Г. Громаковским) в форме циклического образования на поверхностях трения так называемого *дебрис-слоя*, в пределах которого сосредотачиваются усталостные процессы, который после некоторого времени отделяется в виде частиц износа. При постоянных условиях трения толщина и долговечность дебрис-слоя остаются в среднем неизменными.

В общем виде концептуальную расчетную модель для оценки скорости изнашивания можно также выразить посредством трех составляющих модели: количественной характеристики величины диссипативной системы -

$Q$ , долговечности диссипативной системы -  $t$  и вероятности появления фактического контакта на произвольном участке поверхности трения -  $P$ .

В зависимости от конкретной интерпретации параметров  $Q$ ,  $t$  и  $P$  расчетная модель скорости изнашивания материалов приобретает различный вид. В качестве  $t$  может рассматриваться долговечность материала, определяемая по кинетической модели, полученной в рамках структурно-энергетической теории прочности

$$t = \tau_0 \exp\left(\frac{u_0 - V_m 10^6 \sigma_s \varepsilon_{кр} - \Delta g}{RT}\right), \quad (20)$$

где  $\Delta g$  - изменение внутренней энергии поверхностного слоя под действием среды (определяется экспериментально, согласно заявке на патент №),  $u_0$  - энергия активации разрушения материала (кДж/моль),  $V_m$  - молярный объем, (мм<sup>3</sup>/моль),  $\sigma_s$  - эквивалентное напряжение (МПа),  $\varepsilon_{кр}$  - предельная величина деформации,  $T$  - абсолютная температура (К),  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $R \approx 0,008314 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ .

Безразмерный вероятностный параметр  $P$ , учитывающий микро- и макрогеометрические особенности элементов пары трения, можно оценить из выражения

$$P = \alpha \frac{A_r}{A_a} \approx \frac{A_a}{A_m} \cdot \frac{\sigma_s}{HB},$$

где  $HB$  - твердость материала (МПа);  $A_m$  - площадь поверхности трения (м<sup>2</sup>). Первый множитель представляет собой коэффициент перекрытия  $\alpha$  поверхностей, второй – характеризует отношение площадей фактического  $A_r$  и номинального  $A_a$  контакта.

При усталостном изнашивании формируется две области накопления повреждаемости: первая сосредоточена в тонком поверхностном слое - т.н. debris-слое, который накапливает дефекты и разрушается в режиме малоциклового усталости при нормальном усталостном изнашивании; вторая – распространяется на большую глубину  $h_k$  и отвечает за кинетику развития контактной фрикционной усталости (КФУ), которая протекает в многоцикловом режиме. В этом варианте модели износа [19] скорость усталостного изнашивания можно определить из выражения:

$$\gamma_{yu} = \frac{h_0 \sigma_s \alpha}{HB \tau_0 \exp\left(\frac{u_0 - \sigma \gamma - \Delta g}{RT}\right)}, \quad (21) \quad \text{где}$$

$$\gamma = V_m 10^6 \varepsilon_{кр} \approx u_0 / H_\mu \text{ (мм}^3\text{/моль)}.$$

показала удовлетворительное совпадение с результатами экспериментальных испытаний на усталостное изнашивание бронзовых и чугунных образцов при возвратно-поступательном движении.

Приведенные выражения справедливы и для изнашивания при контактной фрикционной усталости.

В случае абразивного изнашивания механические напряжения практически сразу вызывают пластическую неустойчивость поверхностного слоя, а скорость разрушения поверхностного слоя контролируется в основном не кинетикой термофлуктуационных процессов, а скоростью относительного перемещения деталей при трении и глубиной внедрения твердых выступов в изнашиваемый материал. При этом скорость разрушения поверхностного слоя будет намного превышать скорость образования диссипативных структур, а условие разрушения может быть записано в виде  $\sigma\gamma = u_0 - \Delta g$ . Левая часть этого выражения имеет физический смысл удельной механической работы сил трения  $A_{mp}$ , необходимой для пластического отеснения с поверхности объема вещества  $V_{au}$ , количеством в один моль, т.е.

Тогда можно записать :

$$\frac{A_{mp}}{dt} \frac{dt}{V_{au}} = \frac{W_{mp}}{\gamma_{au}} = u_0 - \Delta g$$

где  $W_{mp}$  - мощность трения, кДж/с;  $\gamma_{au}$  - скорость абразивного изнашивания, моль/с;  $u_0 - \Delta g$  - отнесенная к молю энергия активации пластической деформации поверхностного слоя. Таким образом, для оценки скорости и интенсивности абразивного изнашивания можно вывести следующие энергетические зависимости

$$\gamma_{au} = \frac{V_m W_{mp}}{u_0(T)} = \frac{V_m \mu P v_{ск}}{u_0(T)}, \text{ [мм}^3\text{/с]} \quad (C)$$

$$J_{au} = \frac{1}{u_0(T)} = \frac{V_{au}}{A_{mp}} = \frac{V_{au}}{\mu PL}, \text{ [мм}^3\text{/кДж]} \quad (D)$$

технический ресурс деталей при усталостном изнашивании:

$$T_{yu} = \frac{I_{np}}{h_d} \tau_0 \exp\left(\frac{u_0 - \sigma_s \gamma \pm \Delta g}{RT}\right) = \frac{I_{np}}{h_0} \frac{(u_{кр} - u_{м1})}{\Delta i_1}; \quad (E)$$

Анализ представленных моделей показывает, что наибольшая трудность состоит в оценке величины  $h_0$ . Ранее, она определялась исключительно эмпирическим путем рентгеноструктурными методами или по результатам испытаний на изнашивание. В настоящее время развивается новый способ прогнозирования величины дебрис-слоя при помощи компьютерного моделирования контактного взаимодействия двух шероховатых поверхностей. Для этого был использован программный пакет ANSYS, позволяющий, на основе конечно-элементного моделирования, наглядно получать практически все существенные данные о распределении напряжений, деформаций и перемещений материала поверхностного слоя.

Анализ возможных путей описания реальных элементов пар трения их конечно-элементными моделями показал целесообразность использования метода последовательного приближения путем построения двухуровневых моделей. На первом уровне учитывается макрогеометрия поверхностей и определяется распределение в зоне контакта средних значений напряжений и

деформаций материала поверхностных слоев. На втором уровне задаются параметры микрогеометрии поверхностей трения и оценивается область локализации диссипативной системы, в которой происходит рассеивание энергии за счет процесса пластической деформации поверхностных слоев.

Особенностью модели второго уровня является то, что в ней решается обратная задача, когда по заданным параметрам микрогеометрии реальных поверхностей строится модельная конечно-элементная поверхность с требуемой шероховатостью. Для этого задается средняя линия профиля, в пределах базовой длины которой строятся пять самых высоких вершин и пять самых низких впадин в среднем дающих заданное значение  $R_z$ . При этом на генерируемом профиле присутствуют и другие микроотклонения, с учетом следующих дополнительных исходных параметров:  $R_{max}$  – расстояния между линией выступов и линией впадин;  $m$  – средней линии профиля и  $S$  – среднего шага выступов.

Максимальное приближение полученной модели реальной поверхности достигается тем, что точки модельной профилограммы строятся с учетом случайного распределения значений параметров микрогеометрии. Известна расчетная программа [19] позволяющая генерировать бесконечно большое число реализаций модельных поверхностей с заданными характеристиками микрогеометрии. Это позволяет проводить необходимое для статистической обработки число исследований параметров контактного взаимодействия исследуемой пары трения.

После построения модели на контакт прикладывается нагрузка, определенная с помощью модели первого уровня (~40 МПа), в результате чего программа рассчитывает распределение напряжений и деформаций в поверхностных слоях с учетом дискретности фактического контакта. Одним из важнейших вопросов при обеспечении надежности узлов трения на этапе изготовления является обоснованное регламентирование прочностных характеристик материалов. В целях повышения долговечности узлов трения, как правило, применяются методы упрочнения конструкционных материалов, приводящие к повышению их твердости. Однако, известно, что между повышением твердости и ростом долговечности материалов в общем случае корреляция отсутствует. Причиной этому является уменьшение запаса пластичности материалов в процессе упрочняющих технологий, усугубляемое продолжением их охрупчивания при эксплуатации. В этом случае возникает проблема оптимизации соотношения «пластичность-твердость» или, что более корректно, энергетического состояния материала в диапазоне от минимального значения энергии активации пластической деформации, соответствующего отожденным материалам до критического значения, которое является постоянной характеристикой материала в состоянии предразрушения. В пределах данного диапазона исходным значением запасенной энергии в материалах можно управлять различными технологическими методами. Критерием оптимизации является максимальная износостойкость материалов в заданных условиях

эксплуатации. Практически все тяжело нагруженные узлы трения (железнодорожные колесные пары и рельсы, опоры буровых долот и др.) работают при одновременном действии двух и более видов изнашивания, с различной кинетикой протекания, что требует различной исходной доли запаса пластичности поверхностей трения. В таких случаях долговечность материалов лимитируется наиболее активным видом изнашивания, а наибольшая долговечность материалов будет соответствовать некоторому оптимальному состоянию материала поверхностного слоя, при котором интенсивность повреждаемости материалов за счет конкурирующих механизмов будет приблизительно равной. В противном случае относительное повышение стойкости к одному виду повреждаемости, неизбежно приведет к соответствующему общему снижению долговечности за счет другого, конкурирующего механизма разрушения. Поэтому критерий оптимальности для выбора исходных значений энергии активации пластической деформации деталей узлов трения можно сформулировать как равенство скоростей изнашивания поверхностных слоев при различных механизмах повреждаемости. Так, для трех видов изнашивания: абразивного, усталостного и контактной фрикционной усталости рассматриваемый критерий оптимальности можно записать в виде  $\gamma_{уи} = \gamma_{кфу} = \gamma_{аи}$ ,

где средние скорости изнашивания материалов соответственно при абразивном изнашивании, контактной фрикционной усталости и нормальном усталостном изнашивании составляют:

$$\gamma_{аи} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{I_{np}}{T_{аи}}, \gamma_{кфу} = \operatorname{tg} \beta = \frac{I_{np}}{T_{кфу}}, \gamma_{уи} = \operatorname{tg} \varphi = \frac{I_{np}}{T_{уи}}. \quad (24)$$

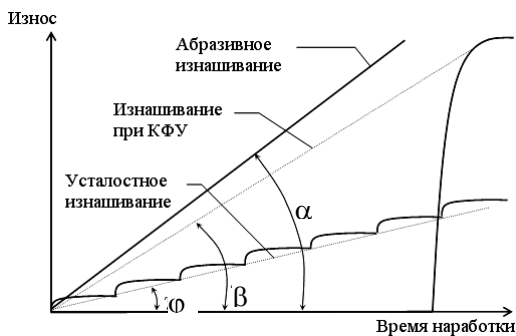


Рис.6. Характерные эпюры различных видов изнашивания (пунктиром обозначены средние скорости изнашивания).

### 4.3. Методы снижения трения и прилипания

Принципиальные методы снижения трения и прилипания можно разделить на три группы.

Методы первой группы сводятся к созданию на границе контакта промежуточного слоя, который может служить экраном для молекулярного взаимодействия фаз и должен обладать малым когезионным или адгезионным взаимодействием.

Ко второй группе относятся методы, способствующие ослаблению адгезионных связей вследствие внешнего воздействия и приводящие к изменению свойств поверхностных слоев фаз.

К третьей группе относятся конструктивно-технологические и механические способы.

В общем случае силы прилипания и трения можно уменьшить следующими методами.

1. Образованием промежуточного слоя на границе раздела фаз системы рабочая поверхность - дисперсная масса. Этот слой должен играть роль экрана для сил межмолекулярного взаимодействия фаз, иметь малое адгезионное и когезионное взаимодействие и обладать "смазочным" действием, т.е. обеспечивать легкость относительного перемещения фазовых поверхностей. Слой может быть жидким, твердым и газообразным. Толщина слоя должна быть достаточной для проявления его объемных свойств.

2. Применением внешнего воздействия (теплого, вибрационного, электромагнитного, радиационного) для ослабления адгезионных связей.

3. Изменением адгезионно-когезионных свойств разрабатываемых масс благодаря незначительным различным добавкам. Например, добавкой некоторых поверхностно-активных веществ (ПДВ, веществ, связывающих воду (окись кальция, гидросиликата) или придающих массе гидрофобные свойства (например, кремнийорганические соединения).

4. Подбором технологического режима, неблагоприятного для развития адгезионно-когезионных сил. Адгезия существенно уменьшается при увеличении скорости относительного перемещения и снижения времени контакта и давления.

5. Использованием значительной разницы таких физико-механических свойств рабочей поверхности и дисперсной массы, как модуль упругости, коэффициент линейного и объемного расширения, способность к набуханию и ряда других, что при определенных условиях приводит к разрушению адгезионных связей.

6. Рациональным выбором конструктивных факторов (оптимальные радиусы кривизны рабочих поверхностей, уменьшение площади контакта, выбор угла давления на грунт, обеспечивающего возможность самоочистения, изменение шероховатости и структуры поверхности или ее насыщение материалами типа бор, сера, хром, способствующими снижению адгезии).

7. Применением комбинированных методов: например, одновременное действие вибрации и теплового воздействия, вибрации и электроосмоса и т.п.

8. Механическими способами. Для очистки залипших рабочих поверхностей применяются скребки, ножи, щетки, подвижные стенки, лопасти и т.п.

При рассмотрении вопроса снижения адгезии следует различать две задачи: общее уменьшение адгезионных сил и устранение залипания рабочих поверхностей. В последнем условии  $P_a < P_k$ .

Условие устранения залипания может быть достигнуто как уменьшением адгезии, так и увеличением когезии. Увеличить когезию можно уплотнением грунта в контактной зоне или созданием влажности, соответствующей максимальному когезионному сцеплению. В этом случае могут быть использованы направленная вибрация, электроосмос и тепловое воздействие.

При  $P_a > P_k$  полное устранение залипания возможно лишь при механической очистке и использовании самоочищения рабочих поверхностей выбором соответствующих углов установки рабочего органа (углы атаки).

Ниже рассмотрены вопросы обоснования различных методов снижения прилипания, трения, расчета и проектирования рабочих органов применительно к разработке дисперсных масс типа почвогрунтов и цементно-бетонных смесей.

С точки зрения практического использования можно выделить:

1) методы, которые могут достаточно широко применяться в настоящее время на существующих типах землеройных и транспортных машинах; 2) перспективные методы, которые могут найти широкое эффективное использование после более глубоких экспериментально-теоретических исследований и конструктивных разработок; 3) малоперспективные методы, хотя не исключено их целесообразное использование в отдельных случаях.

Широко применяемые методы включают некоторые полимерные покрытия, электроосмос, тепловое и вибрационное воздействие, газовую и жидкостную смазку, некоторые комбинированные методы (вибротепловой, вибрация и покрытие, а также некоторые др.).

Перспективные методы включают электромагнитное воздействие, специфичные методы (с использованием ПАВ, кислот, солей и веществ, химически реагирующих с грунтовой влагой), комбинированные покрытия (с жесткой основой, пропитанной гидрофобными веществами с низкой поверхностной энергией), большинство возможных комбинированных методов и методы, связанные с модифицированием рабочих поверхностей (изменение структуры, насыщение веществами, снижающими адгезию и т.п.).

Малоперспективные методы включают электролиз, ультразвук, твердые смазки и некоторые малосовместимые комбинированные способы.

Целесообразность этих методов определяется особыми случаями. Электролиз может быть целесообразен при наличии недорогой электроэнергии на засоленных бесструктурных почвах, когда процесс электроосмоса сильно затруднен; ультразвук - при необходимости сосредоточения, значительной энергии на малой рабочей поверхности (например, для рабочего органа типа "Крот").

Для предварительной оценки влияния адгезионных сил на сопротивление копанию грунтов и возможность эффективного применения методов снижения прилипания предлагается коэффициент  $a_n = P_n / C$ . Показатель  $C$  характеризует степень трудности разработки грунтов (по числу



ударов ударника ДорНИИ). Наибольшие значения  $a_n$  (при той же влажности) будут у грунтов I-II категорий. Коэффициент  $a_n$  приблизительно характеризует соотношение поверхностных и объемных сил сопротивлений при копании грунтов. Показатель  $C$  по ударнику ДорНИИ не всегда правильно отражает степень трудности разработки грунта, и его использование определено отсутствием других достаточно простых и систематизированных показателей. Можно считать, что при  $a_n \geq 300 + 500$  адгезия заметно сказывается на сопротивлении копанью. При  $a_n \geq 1000 + 2000$  учет сил прилипания и повышения трения (за счет адгезионной составляющей) является необходимым, а применение методов их уменьшения дает существенный эффект.

Зоны влажности грунтов для наиболее эффективного применения основных методов снижения трения и прилипания определяются индексом текучести грунтов и физическими возможностями методов.

На основании опытов можно считать: для электроосмоса  $0.4 \leq J_L \leq 0.75$ ; для твердых покрытий  $0 \leq J_L < 0.4$ ; для газовой и жидкостной смазки  $0 < J_L < 0.8$ ; для теплового воздействия  $1 > J_L > 0.3$ ; для вибрации  $J_L \leq 0.3$ ; для магнитного поля  $J_L \geq 0.3$ ; для вибротеплового воздействия  $0 \leq J_L < 1$ .

Одной из главных оценок эффективности методов является возможность снижения силы прилипания  $P_n$  (и трения) в  $n$  раз.

Так как  $P_n$  определяется главным образом дисперсностью, влажностью, временем контакта и давлением, возможно установление связи этих факторов с типами рабочих органов и видами технологических процессов.

Залипание поверхностей происходит в соответствии с распределением по ней давления и времени контакта. В настоящее время отсутствуют достаточные данные по зависимости  $N = f(N, t_k)$  для основных типов рабочих органов в различных их точках. Давление  $N$  зависит от предела прочности грунтов и типа рабочего органа. Сила прилипания возрастает с увеличением  $t_k$  и  $N$ . Отсюда следует, что  $P_n$  пропорциональна импульсу силы, затрачиваемой рабочим органом. Обычно величина  $N t_k$  (для периода заполнения или перемещения) колеблется в пределах 20-200 Па·с. Соответственно этому распределяются интенсивность и прочность адгезионных связей. Для грунтов с показателем текучести  $J_L > 0.8 + 0.9$  давление не имеет существенного значения при выборе метода (кроме грунтов повышенной абразивности), а значение времени взаимодействия с грунтом важно в основном для методов внешнего воздействия (электроосмоса, подогрева, вибрации).

При  $t_k > 30$  с давление имеет малое значение при выборе к этим методам.

Большинство полимерных покрытий склонно к довольно быстрому старению, связанному с потерей ими противадгезионных свойств. Поэтому нанесение толстого слоя покрытия, рассчитанного на большой срок

эксплуатации, нерационально. По опытным данным достаточная толщина покрытия 0,5 -1,0 мм.

В связи с низкой износостойкостью полимерных материалов предпринимались многочисленные попытки найти новые материалы и различные полимерные композиции.

Повышение износостойкости путем введения наполнителей, как правило, увеличивает трение и прилипание.

Гидрофобные поверхности менее склонны к залипанию.

Из термодинамических соображений следует, что увеличение твердости и износостойкости материалов должно приводить к снижению их гидрофобности. Повышение давления и времени контакта улучшает смачиваемость.

Вместе с тем характеристика материалов с учетом прочности поверхностей и угла смачивания недостаточна. Износостойкость полимеров не имеет закономерной связи с поверхностным натяжением, твердостью поверхности. Это можно объяснить тем, что трение и износостойкость полимеров зависят от их деформации и эластичных свойств, а принятое определение "износостойкости по трению" в сухом кварцевом песке не может достаточно характеризовать износ в действительных условиях на влажных почвогрунтах со значительным количеством глинистых частиц. Установлено, что в глинистой вочве износостойкость полиметилакрилата и эпоксидных композиций выше, чем фторопласта и полиэтилена. При этом износостойкость последних примерно в 10 раз ниже, чем СтЗ.

При малом давлении такие материалы, как резина и полиуретан, имеют относительно наибольшие значения силы прилипания, но значительные коэффициенты трения. Это связано с высокой эластичностью и деформацией таких материалов, когда при взаимодействии с ними происходят переменные сдвиги, приводящие к разрушению адгезионных связей.

В качестве антифрикции антикоррозионных покрытий могут быть использованы: 1) эпоксидные смолы с введением небольшого количества модификаторов, склонных к поверхностному диффузному насыщению (для этой цели перспективно использование кремнийорганических соединений); 2) электролитические покрытия хромом, никелем, кадмием; 3) полимерные покрытия и композиции: фторопласт, полиэтилен НД, полиуретан, резина, хлоркаучук, полипропилен.

Типовой состав (в массовых частях) эпоксидного покрытия: эпоксидная смола ЭД-5 (ЭД-6, ЭД-20) - 100; дибутилфталат (касторовое масло) - 12-16; кремнийорганическая жидкость (ПМС-200, ПЭС-5) - 5-8; наполнитель (сухой мелкозернистый песок, окись алюминия или цемент) - до 30; полиэтиленполиамин (отвердитель) 10-12.

Увеличение содержания дибутилфталата (пластификатора) может быть рекомендовано для поверхностей, имеющих малую жесткость.

Окись алюминия и песок увеличивают износостойкость поверхностей. Однако увеличение содержания наполнителя снижает противoadгезионные свойства покрытия. Для транспортных средств и в других случаях

статических нагрузок (например, бункеры) следует применять минимальное количество наполнителя при максимальном содержании модификатора (кремнийорганической жидкости).

Качество покрытия в значительной мере зависит от тщательности подготовки поверхности и соблюдения технологии нанесения.

Подготовка рабочей поверхности заключается в очистке ее от ржавчины, окалина и жировых загрязнений. Можно применять механическую или химическую очистку.

Механическая очистка заключается в снятии ржавчины.

Химический способ подготовки поверхности включает травление в кислотах, обработку в щелочных растворах, органических растворителях или эмульсиях.

Выбор способа зависит от местных условий, вида загрязнения, типа поверхностей. Наиболее эффективным способом является пескоструйная или дробеструйная очистка, которая придает поверхности некоторую шероховатость, благоприятную для повышения адгезии покрытия к металлу. Ручная очистка щетками или механизированным инструментом более трудоемка и дает худший эффект.

Для очистки могут использоваться металлические щетки с электрическим или пневматическим приводом. Кроме того, для очистки могут быть приспособлены переносные машины типа ИЭ-8201, ИЭ-2004, ИП-2001 и ИП-2009.

Очистку поверхности с помощью стальных щеток рекомендуется сочетать с предварительной обработкой поверхности химическим или термическим способом. Предварительная термическая обработка повышает производительность очистки в 1,5-2 раза. Термическая обработка заключается в обработке поверхности пламенем. Однако вследствие неодинаковой степени расширения металла и окалины с ржавчиной покрытия растрескиваются и отслаиваются. Кроме того, при обжиге удаляются жировые масляные загрязнения. Для быстрого нагрева можно использовать газовые горелки типа ГАО-55 или ГАО-58. Возможно использование индукционных высококачественных установок.

При химической очистке сильно загрязненная поверхность подвергается обработке водным раствором, содержащим следующие компоненты (г/л): тринатрийфосфат - 30-40, едкий натрий - 80, жидкое стекло - 15, кальцинированная сода - 75.

После обработки производится травление поверхности (2-3 мин) смесью концентрированной соляной кислоты и поваренной соли (75-100 г/л). Затем в течение 5 мин поверхность обрабатывается составом, удаляющим ржавчину и содержащим следующие компоненты (г/л): ортофосфорная кислота - 98-100, тринатрийфосфат - 50, реактив ОП-7 - 30, теомочевина - 5.

Указанные компоненты растворяются в дистиллированной воде. Наносить указанные составы можно кистью из синтетических волокон.

После этого производится нейтрализация поверхности содовым раствором (100-150 г/л) и подсушивание.

Эпоксидное покрытие наносится следующим образом. В подогретую до температуры 40-50 °С эпоксидную смолу (расход ее - 500 г/м<sup>2</sup> поверхности) вводят и тщательно перемешивают указанные ниже компоненты в следующем порядке: пластификатор, кремнийорганическая жидкость, наполнитель, отвердитель. Перед вводом отвердителя температура должна быть 30-35 °С, так как время загустевания смеси резко уменьшается. Для маловязкой эпоксидной смолы нагрев не требуется.

При затруднении в перемешивании и последующем нанесении можно разбавить смесь ацетоном или растворителем типа № 646 из расчета 40-50 массовых частей на 100 частей смеси. Время приготовления смеси составляет при заранее подготовленных компонентах 10-12 мин.

Смесь рекомендуется наносить сразу после приготовления на предварительно очищенную поверхность. Эпоксидное покрытие наносится равномерно резиновым шпателем (оптимальная толщина покрытия 0,6 - 0,8 мм).

Полимеризация покрытия после нанесения продолжается 100-120 ч при температуре +20 °С или 2-3 ч при температуре 100-120 °С. В последнем случае изделие помещают в термокамеру, в которой температура поддерживается с помощью горелок или других средств. Рекомендуется плавно повышать температуру нагрева и плавно охлаждать изделие после полимеризации (желательно вместе с термокамерой). Горячее отверждение покрытия в значительной мере повышает его качество. Общий расход полимерного покрытия составляет 0,5-0,7 кг/м<sup>2</sup> поверхности.

Полиэтиленовые листы можно приклеивать обычными эпоксидными, мочевино- и фенолформальдегидными и резиновыми клеями после предварительной обработки поверхности. Эта обработка включает обезжиривание и травление раствором, состоящим из следующих компонентов (в массовых частях): бихромат натрия - 15, концентрированная серная кислота - 250, дистиллированная вода - 25. Время обработки 2-3 мин при температуре 60-70 °С. После этого следует просушить поверхность. Другим способом обработки является обработка пламенем кислородно-ацетиленовой горелки до появления глянца.

Без обработки приклеивать полиэтилен к металлу и другим материалам можно лишь специальными клеями. Фторопласты склеивают полиуретановыми, эпоксидными и полиэфирными клеями после обработки поверхности раствором металлического натрия в смеси нафталина и тетрагидрофурана.

Для приклеивания листов можно использовать серийные эпоксидные и полиуретановые клеи. Большие листы можно приклеивать в отдельных местах. Оптимальная толщина слоя клея 0,05-0,1 мм, расход 200 - 300 г/м<sup>2</sup>. После соединения склеиваемых поверхностей их необходимо выдерживать под давлением в течение суток при комнатной температуре (или 4-5 ч при температуре от +120 до -140 °С).

Листы полиэтилена (4-5 мм) предварительно выгибают по форме ковша с подогревом до размягчения (температура 100-130 С).

Существенный эффект дают так называемые твердые смазочные материалы: графит, сульфид молибдена, тальк. Графит и тальк пригодны для длительного контакта. Технология закрепления талька на поверхности не разработана. Угольные гидрофобные отложения можно образовать при обработке рабочей поверхности коптящим пламенем.

Высокая эффективность высокоэластичных покрытий (хлоркаучук, микропористая резина) при намерзании объясняется в основном их высокой деформацией под воздействием давления разрабатываемой массы и значительного объемного расширения при льдообразовании. Создающиеся при отрыве неоднородные деформации и напряжения снижают адгезию.

Для облицовки емкостей могут быть использованы различные композиционные материалы. Например, порошок полиамида ПМ-67 можно смешивать с графитом или сульфидом молибдена и затем прессовать в виде листов или вкладышей необходимой формы. Этот материал термостойкий до температуры 400 °С, влагоустойчив, имеет пониженный коэффициент трения. Облицовки полиэтиленом и фторопластом снижают налипание минеральных удобрений. Например, силы трения и отрыва суперфосфата влажностью 15 % для стальных поверхностей составили 0,6 и 2,4, полиэтилена 0,3 и 1,7 и резины 0,5 и 1,1 кПа. Силы прилипания суперфосфата при времени контакта 3-5 мин и давлении 0,04-0,06 МПа к стальной поверхности составили 2,5-3, полиэтилену 1,8-2,2 и фторопласту до 1кПа. Электролитические покрытия изготавливают в заводских условиях. Для больших поверхностей целесообразно изготовление отдельных листов. Сравнительные силы адгезии суглинка к некоторым шлифованным металлам и электролитическим покрытиям при  $N = 2 \cdot 10^4 \text{ Н/м}$  и  $t = 30 \text{ с}$  приведены в табл. 18.

Таблица 18.

Силы адгезии суглинка к различным покрытиям

Материал покрытия	$P_a \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$ , при температуре 20°C и влажности, %	
	15	25
Ст3 (шлифованная)	13	32
Бронза	15	35
Алюминий	13	35
Серый чугун	12	30
Титан	7	36
Электрические покрытия: Хром блестящий матовый		
	5	25
	11	30
	6	23

блестящий никель кадмий	10	28
Сульфидированная сталь	7	28

### 5. Металлы и сплавы на их основе. Диаграммы состояния

Наиболее распространенные металлы (железо, медь, свинец, олово, никель, хром, марганец, алюминий, титан, магний и др.) чаще используются в виде сплавов (упорядоченных и неупорядоченных твердых растворов нескольких компонентов) из двух или более металлов с добавкой неметаллических элементов (углерод, фосфор и др.). Вариации состава сплавов по компонентам и их процентному содержанию позволяют в широких пределах изменять физико-механические свойства применительно к условиям практического использования. Изменение ряда механических и технологических свойств сплавов можно проанализировать по так называемым *диаграммам состояния (ДС)*.

*ДС* являются графическими зависимостями температуры кристаллизации или плавления от процентного содержания компонентов сплава.

**Диаграммы состояния** показывают изменение состояния в зависимости от температуры и концентрации. Давление во всех случаях постоянно, а скорость охлаждения достаточно мала для протекания всех процессов. Фактор времени таким образом исключается.

В результате неравновесной кристаллизации химический состав образующегося кристалла по сечению оказывается переменным. Периферийные слои кристалла, кристаллизующиеся в последнюю очередь, будут обогащены компонентом, понижающим температуру плавления сплава, и их состав близок к концентрации, соответствующей исходной концентрации сплава. Такая *неоднородность состава сплава внутри кристалла называется внутрикристаллической, или дендритной ликвацией*. Дендритная ликвация устраняется отжигом при температурах, обеспечивающих достаточную скорость диффузии.

Пример диаграммы состояния системы Ni-Cu с полной растворимостью компонентов в твердом состоянии и с соответствующими превращениями дан на рис. 5.1. Здесь  $\alpha$  - твердая фаза характеризует полную растворимость компонента Cu в компоненте Ni. Сплав, соответствующий этим фазам затвердевает при постоянной температуре  $t$ . При температуре несколько ниже жидкий сплав (ликвидус-L) оказывается насыщенным по отношению к обеим фазам (Cu и Ni- твердым растворам). Линия mp принадлежит равновесному состоянию- сразу двум ветвям ликвидуса (линии жидкого состояния). Поэтому из жидкости при этой температуре

одновременно выделяются предельно насыщенные кристаллы твердого раствора Ni, как более тугоплавкого.

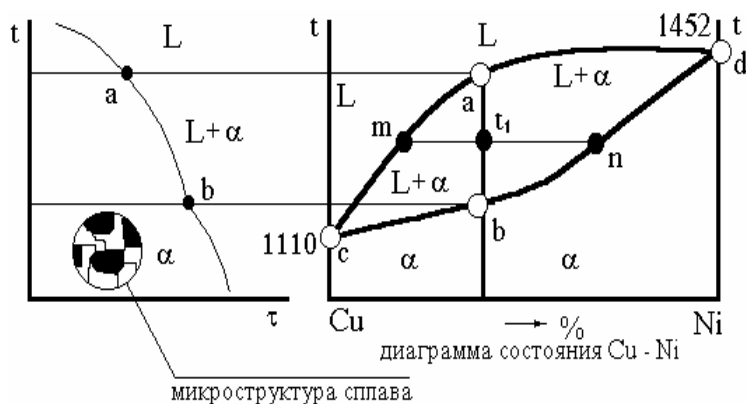


Рис. 5.1 . Диаграмма состояния двухкомпонентного сплава

Сплавы, в которых происходит одновременная кристаллизация  $\alpha$  и  $\beta$  фаз при постоянной и самой низкой для данной системы сплавов температуре, называют эвтектическими. Структура, состоящая из механической смеси двух (или более) твердых фаз, одновременно кристаллизовавшихся из жидкого сплава, называется эвтектикой. В переводе с греческого - "легкоплавящаяся". Сплавы, располагающиеся влево от эвтектического состава и имеющие концентрацию в пределах точек d b 3, называются доэвтектическими, а справа в пределах концентрации точек 3 и c - заэвтектическими.

При кристаллизации эвтектик сначала зарождаются и растут кристаллы твердого раствора, богатого компонентом А. Жидкость, окружающая этот кристалл, обогащается вторым компонентом В, и в результате этого происходит выделение кристалликов  $\alpha$  и  $\beta$ - твердого раствора. Жидкость, прилегающая к образовавшимся кристалликам  $\alpha$  фазы, в свою очередь, обогащается металлом А, и поэтому вновь выделяются кристаллики  $\alpha$  - фазы, богатые компонентом А. В результате переменного пересыщения жидкости по отношению к  $\alpha$  и  $\beta$  - фазам образуется эвтектическая колония.

Точка d характеризует максимальную растворимость компонента В в компоненте А, а точка e - предельную растворимость компонента А в компоненте В. Линия cde - линия перетектического превращения. Это превращение, как и эвтектическое, протекает в условиях существования трех фаз - жидкой и двух твердых  $\alpha$  и  $\beta$ .

В отличие от эвтектического при *перетектическом* превращении кристаллизуется только одна фаза, образующаяся в результате взаимодействия ранее выделившейся твердой фазы и жидкой части сплава определенного состава. В результате перетектической реакции могут образовываться не только твердые растворы, но и неустойчивые химические

соединения, которые плавятся инконгруэнтно, т.е. при плавлении состав жидкого расплава не совпадает с составом соединения.

В приведенных выше диаграммах рассматривались первичные превращения, связанные с процессом кристаллизации жидкого сплава. При вторичной кристаллизации вследствие изменения растворимости с изменением температуры выделяются вторичные кристаллы. Вторичная кристаллизация наблюдается и в том случае, если один из компонентов претерпевает аллотропические превращения (превращения, связанные с изменением типа и формы кристалла).

Если превращения связаны с образованием химического соединения, то сначала будут кристаллизоваться чистые компоненты, затем выпадут кристаллы химического соединения. Взаимодействием двух фаз будет образована третья: произойдет перетектическое превращение.

Механические и технологические свойства сплавов связаны с типом диаграмм состояния по закону Н. С. Курнакова. Закон Курнакова позволяет на основании диаграммы состояния приблизительно решать вопрос о свойствах сплавов. Например, известно, что чистые металлы обладают низким электросопротивлением. Чтобы получить сплав с высоким электосопротивлением, нужно выбрать систему сплавов типа твердых растворов, когда свойства меняются по кривой ДС с максимумом.

На рис. 5.2 показаны фазовые превращения в железоуглеродистых сплавах (Диаграмма железо-цементит). Цементит – малоустойчивая форма карбида железа.

При охлаждении железоуглеродистых расплавов происходят фазовые превращения:

- в перетектической зоне:  $\alpha$  - твердый раствор, температура расплава – 1493 градуса.

	Точка Н	+	Точка В	_____	Точка
I	0.1 % С		0.51 % С		0.16 %
С					



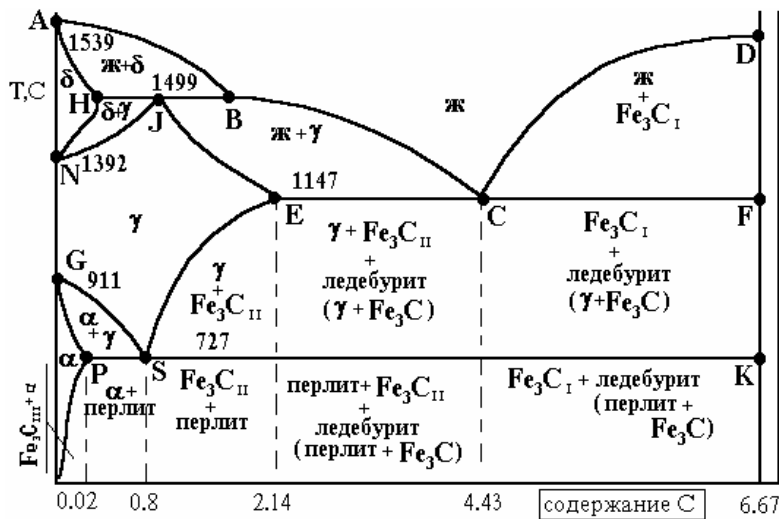


Рис. 5.2 Диаграмма железо-цементит.

В эвтектике: температура расплава – 1147 градусов,  $\alpha$  - твердый раствор (точка E).

Точка С +	Точка F	Точка E
4,3 % C	6,67 % C	2.06 % C

Кривая ликвидуса ABCD; - кривая солидуса ( твердый раствор)- ANIECF; - углерод понижает температуру плавления железа (линия ABC); - железо также понижает температуру плавления углерода. Температура A3 (линия GOS) уменьшается с увеличением содержания углерода; - область твердого раствора расширяется с увеличением содержания углерода.

Э в т е к т о и д н ы й сплав: точка S = 0.83 % C = перлит. Д о э в т е к т о и д н ы е сплавы: от точки P к точке S = 0.02 до 0.83 % C = Fe + перлит. З а э в т е т о и д н ы е сплавы: от точки S к перпендикуляру из точки E= от 0.83 до 2,06 % C = Fe<sub>3</sub>C + перлит. Э в т е к т и ч е с к и й сплав: точка C = 4.3 % C = ледебурит. Д о э в т е т и ч е с к и е сплавы : от перпендикуляра из точки E к перпендикуляру из точки C = от 2.06 до 4.3 % C = Fe<sub>3</sub>C + перлит + ледебурит. З а э в т е к т и ч е с к и е сплавы: от точки C к точке F (перпендикуляр); более 4.3% C = Fe<sub>3</sub>C + ледебурит.

*Основными компонентами, из которых состоят стали и чугуны, являются железо и углерод. В системе железо цементит имеются следующие фазы: жидкая фаза, Аустенит- твердый раствор углерода в  $\gamma$ - Fe, Цементит - карбид железа Fe<sub>3</sub>C. Феррит - твердый раствор углерода в  $\alpha$ - Fe.*

Структурными составляющими диаграммы железо - углерод являются:

- Феррит. Может содержать в твердом растворе только 0.00001 ... 0.000001% C. - Перлит-эвтектоид, состоящий из  $\alpha$  - твердого раствора и Fe<sub>3</sub>C (ниже точки S), мелкодисперсная смесь обеих фаз. Эвтектоидный

распад  $\gamma$  - твердого раствора связан с выделением при непрерывном охлаждении тонких параллельных цементитных пластин; образуется пластинчатый перлит.

-Ледебурит - смесь  $\gamma$  - твердого раствора и цементита. Эвтектика (точка С, 4,3 % С). Сплавы, содержащие от 2,06 до 6,67 % С и имеющие в структуре ледебурит являются белыми чугунами.

*Первичный цементит в общем случае появляется при очень быстром охлаждении высокоуглеродистых сплавов до комнатной температуры. Форма: длинные крупные пластины.*

Структура доэвтектических чугунов состоит из перлита, ледебурита и вторичного цементита. Эвтектический чугун (4,3 % С) кристаллизуется при температуре 1147 С. Структура эвтектического чугуна - ледебурит. При дальнейшем охлаждении из аустенита выделяется вторичный цементит, а при температуре 727 С происходит эвтектоидный распад аустенита, содержащего 0,8 % С с образованием перлита. При температуре выше 727 С ледебурит состоит из аустенита и цементита, а при температуре ниже 727 С - из перлита и цементита.

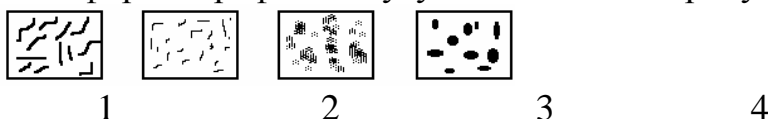
Одной из главных особенностей Fe-C сплавов является двойственный характер превращений, происходящих при изменении внешних условий.

Это объясняется существованием двух высокоуглеродистых фаз: стабильной (графит) и метастабильной (цементит). Поэтому пользуются двумя диаграммами состояния: одна характеризует стабильные фазовые состояния железоуглеродистых сплавов, когда ее компонентами являются железо и углерод (графит); другая метастабильные фазовые состояния, ее компонентами являются железо и цементит ( $Fe_3C$ ).

*Чугуны, основные типы и свойства.*

Различают чугуны с пластинчатым, шаровидным, вермикулярным и хлопьевидным графитом: ЧПГ, ЧШВ, ЧВГ, ЧХГ ( см. рис ), антифрикционные и легированные чугуны.

Возможные формы графита в чугуне показаны на рисунке.



Возможные формы графита в чугунах. 1 - пластинчатый, 2 - мелкопластинчатый (вермикулярный), 3 - хлопьевидный, 4 - шаровидный графит.

Для получения шаровидного графита при плавке чугуна применяют присадку магния (или церия). Такая форма графитовых включений в структуре материала создает значительно меньшую концентрацию механических напряжений. Чугун с глобулярным графитом называют высокопрочным. (Марки - по ГОСТ 7293 – 85).

При отжиге, используя неустойчивость цементита, происходит распад цементита. Образующийся графит приобретает компактную, почти равноосную, но не шаровидную форму. Такой графит называют

хлопьевидным. В практике такой чугун называют ковким. (Марки - по ГОСТ 1215 – 79).

Чугуны воспринимают термическую обработку. Например, используется зависимость вида затвердевания от скорости охлаждения. Поверхность при этом подлежит белому затвердеванию (наличие цементита обеспечивает высокую твердость), в то время как внутри отливки с уменьшающейся скоростью охлаждения происходит переход от половинчатого до серого затвердевания чугуна. При термообработке детали, предназначенной под трение и изнашивание получают отбеленную поверхность.

Механические свойства чугуна: сопротивление разрыву, изгибу, кручению, обусловлены количеством и формой графита. Предел прочности при сжатии и твердость чугуна зависят от строения металлической основы. Наличие структурно свободного графита обеспечивает хорошую обработку со снятием стружки. Антифрикционные свойства чугуна, например, подшипников лучше, чем стали.

К антифрикционным чугунам принадлежат марки: АЧС, АЧК, АЧВ - по ГОСТ 1585 - 85. Такие чугуны при плавке легируют никелем, хромом, титаном, алюминием, свинцом и магнием не более 0.5 %. Легированные сорта чугуна обладают стойкостью против морской воды и обладают хорошей устойчивостью против многих кислот и щелочей. По химическому составу различают несколько групп легированных чугунов: хромистые (ЧХ16М2), кремнистые (ЧС15М4), алюминиевые (ЧЮ6С5), марганцевые (ЧГ7Х4) и никелевые (ЧНХТ), а по условиям эксплуатации: жаростойкие, жаропрочные, износостойкие, коррозионностойкие и немагнитные. При этом один и тот же легирующий элемент придает чугуну несколько специальных свойств. Физико - механических свойств чугуна даны в таблице

Таблица 19

марк а	<i>бв, МПа</i>	<i>, %</i>	<i>НВ, МПа</i>	<i>металлическа я основа</i>	<i>Графит</i>	<i>ГОСТ</i>
СЧ10	98		1430- 2290	феррит перлит	– пластинч атый	1412 - 85
ВЧ 35	1000	2	2700- 3600	бейнит	шаровид ный	7293- 85
КЧ 30-6	294	6	1000- 1630	феррит	хлопьеви дный	1215- 79
АЧС- 1	нет данных	Нет данных	1800- 2410	перлит	пластинч атый	1585- 85
ЧС15 М4	60		2949- 3940	ледебурит	нет	77769 -82

Углеродистые и легированные стали.

Углеродистой сталью называется сплав железа с углеродом, содержащим до 2% С и постоянные примеси: кремний до 0.5 %, марганец до 1%, сера и фосфор до 0.05%. Элементы, специально вводимые в сталь при ее производстве в определенных концентрациях с целью повышения ее свойств называют легирующими, а сталь - легированной. Основным элементом, при помощи которого изменяются свойства стали является углерод. К числу наиболее часто используемых специальных легирующих элементов относятся Cr, Ni, Mo, V, Ti, W, Si и Mn. Свойства стали в значительной степени определяются тем, какие фазы образуются при сплавлении с легирующими элементами, в результате термической обработки. Основными структурными составляющими сталей являются феррит, аустенит, перлит, ледебурит, сорбит, троостит, бейнит и мартенсит. Легирующие элементы присутствуют в сталях в виде твердого раствора в железе, в виде карбидной фазы, в форме интерметаллидных соединений с железом, бором, азотом, кремнием и углеродом или между собой. Каждая структура определяется химическим составом и технологией стали, т.ж. зависят ее свойства. Обычно, сталь имеет плотность 7.6 -7.9 г/см. куб., временное сопротивление растяжению от 800 до 3000 МПа, относительное удлинение от 5 до 12 %, ударную вязкость от 10 до 160 Дж/см. кв.

*С увеличением содержания углерода изменяется структура стали.* Сталь, содержащая углерода меньше 0.8%, состоит из феррита и перлита, при содержании С, равном 0.8%, сталь состоит только из перлита, при увеличении содержания углерода более 0.8% в стали кроме перлита появляется вторичный цементит. Изменение химического состава приводит к изменению структуры стали и ее свойств. Увеличение содержания углерода приводит к повышению прочности и понижению пластичности. Приводимые механические свойства относятся к горячекатанным изделиям без термической обработки, т.е. при структуре перлит + феррит или перлит + цементит. С увеличением содержания углерода плотность изменяется незначительно от 7.85 до 7.7 г./см.куб., коэрцетивная сила, электросопротивление возрастают на от 3 до 18 Э. и от 0.12 до 0.23 Ом мм кв/м, соответственно, при изменении С от 0.2 до 1.6 %.

Хрупкой фазой в стали является цементит. Увеличение содержания углерода приводит в стали к образованию структур на основе перлита (феррит + цементит), в связи с чем при С = 0.8 % прочность стали при растяжении начинает падать, а твердость продолжает увеличиваться. Для сохранения прочностных свойств стремятся получить не пластинчатый, а зернистый цементит после термической обработки.

Постоянными примесями в стали считают марганец, кремний, фосфор, серу, а также газы (водород, азот, кислород). Обычно содержание их ограничивается верхними пределами: % 0.8 Mn; 0.5 Si; 0.05 S; 0.05 P.

**М а р г а н е ц** - вводят в сталь при раскислении для устранения вредного влияния закиси железа. Mn повышает прочность горячекатанной стали,

прокаливаемость, упругие свойства. При содержании более 1.5% сообщает склонность к отпускной хрупкости. При содержании более 13% и выше придает стали аустенитную структуру, противоударную стойкость, высокую износостойкость. При нагреве способствует росту зерна.

**К р е м н и й** - вводится для раскисления. Полностью растворим в феррите. Увеличивает прочность, износостойкость и придает антифрикционные и упругие качества. Более 2% - снижает пластичность. Повышает прокаливаемость, но увеличивает температуры закалки, нормализации и отжига.

**Ф о с ф о р** - Растворяясь в феррите, вызывает хладноломкость стали. При совместном действии С и Р (Р не более 1.2%) вызывается фосфидная эвтектика, плавящаяся при Т менее 1100 С. Фосфор - вредная примесь стали. Однако повышает обрабатываемость резанием и в присутствии меди повышает сопротивление коррозии.

**С е р а** - нерастворима в железе, образует с Fe соединение FeS сульфид железа. Последний входит в состав эвтектик, плавящихся при 988 С. Наличие зерен хрупкой и легкоплавящейся эвтектики по границам зерен стали делает ее при температурах 800 С и выше (в районе температур красного каления) - **к р а с н о л о м к о й**. В тоже время, сера повышает обрабатываемость резанием. Вредное влияние серы нейтрализуют введением марганца, образующего с ней сульфид MnS. MnS при горячей обработке давлением деформируется и создает продолговатые линзы - строчки. Их присутствие стали, как и других включений, в стали не допустимо для ответственных изделий. MnS стремятся перевести в шлак при плавке стали.

**В о д о р о д**, **а з о т**, **к и с л о р о д** - растворяются в стали. Кислород и азот образуют твердые труднодеформирующиеся вредные включения. Водород вызывает флокены. А газы вообще - эффекты деформационного старения, снижающие усталостные характеристики (вязкость и порог хладноломкости). Неметаллические включения после обработки давлением создают - **п о л о с ч а т о с т ь** вызывающую сильную анизотропию свойств. Для устранения вредного влияния растворяющихся газов применяют вакуумную разливку стали и специальные приемы раскисления.

## **5.1. Классификация и маркировка основных конструкционных металлов**

В практической работе необходимо знать классификацию и маркировку материалов, предназначенных для изготовления деталей машин и строительных конструкций. К числу таких материалов относятся металлы и их сплавы, металлические и металлокерамические порошки пластмассы, резина, стекло, керамика, древесные и др. неметаллические вещества. Ниже дается классификация основных металлов и их сплавов (медь, алюминий, титан, магний и сплавы на их основе). *Марки и составы неметаллических материалов даются в соответствующих разделах посвященных этим*

*материалам I.*

Сталями принято называть сплавы железа с углеродом, содержание до 2,14% углерода. Кроме того, в состав сплава обычно входят марганец, кремний, сера и фосфор; некоторые элементы могут быть введены для улучшения физико-химических свойств специально (легирующие элементы).

Стали, классифицируют по самым различным признакам.

В зависимости от химического состава различают стали **углеродистые** (ГОСТ 380-71, ГОСТ 1050-75) и легированные (ГОСТ 4543-71, ГОСТ 5632-72, ГОСТ 14959-79). В свою очередь углеродистые стали могут быть:

А) малоуглеродистыми, т. е. содержащими углерода менее 0,25%;

Б) среднеуглеродистыми, содержание углерода составляет 0,25-0,60%

В) высокоуглеродистыми, в которых концентрация углерода превышает 0,60% **Легированные стали** подразделяют на:

а) низколегированные содержание легирующих элементов до 2,5%

б) среднелегированные, в их состав входят от 2,5 до 10% легирующих элементов;

в) высоколегированные, которые содержат свыше 10% легирующих элементов.

*По назначению стали* бывают:

1) конструкционные, предназначенные для изготовления строительных и машиностроительных изделий.

2) Инструментальные, из которых изготовляют режущий, мерительный, штамповый и прочие инструменты. Эти стали содержат более 0,65% углерода.

3) С особыми физическими свойствами, например, с определенными магнитными характеристиками или малым коэффициентом линейного расширения: электротехническая сталь, суперинвар.

4) С особыми химическими свойствами, например, нержавеющие, жаростойкие или жаропрочные стали.

В зависимости от содержания вредных примесей: серы и фосфора-стали подразделяют на:

1. Стали обыкновенного качества, содержание до 0,06% серы и до 0,07% фосфора.

2. Качественные - до 0,035% серы и фосфора каждого отдельно.

3. Высококачественные - до 0,025% серы и фосфора.

4. Особовысококачественные, до 0,025% фосфора и до 0,015% серы.

*По степени удаления кислорода из стали*, т. е. по степени её раскисления, существуют:

спокойные стали, т. е., полностью раскисленные; такие стали обозначаются буквами "сп" в конце марки (иногда буквы опускаются);

кипящие стали - слабо раскисленные; маркируются буквами "кп";

полу спокойные стали, занимающие промежуточное положение между двумя предыдущими; обозначаются буквами "пс".

Сталь обыкновенного качества подразделяется еще и *по поставкам* на 3 группы:

сталь группы А поставляется потребителям по механическим свойствам (такая сталь может иметь повышенное содержание серы или фосфора);  
сталь группы Б - по химическому составу;  
сталь группы В - с гарантированными механическими свойствами и химическим составом.

В зависимости от нормируемых показателей (предел прочности  $\sigma$ , относительное удлинение  $\delta\%$ , предел текучести  $\delta_t$ , изгиб в холодном состоянии) сталь каждой группы делится на категории, которые обозначаются арабскими цифрами.

Стали обыкновенного качества обозначают буквами "Ст" и условным номером марки (от 0 до 6) в зависимости от химического состава и механических свойств. Чем выше содержание углерода и прочностные свойства стали, тем больше её номер. Буква "Г" после номера марки указывает на повышенное содержание марганца в стали. Перед маркой указывают группу стали, (группа "А" в обозначении марки стали не ставится). Для указания категории стали к обозначению марки добавляют номер в конце соответствующий категории, первую категорию обычно не указывают.

Например:

Ст1кп2 - углеродистая сталь обыкновенного качества, кипящая, № марки 1, второй категории, поставляется потребителям по механическим свойствам (группа А);

ВСт5Г - углеродистая сталь обыкновенного качества с повышенным содержанием марганца, спокойная, № марки 5, первой категории с гарантированными механическими свойствами и химическим составом (группа В);

Вст0 - углеродистая сталь обыкновенного качества, номер марки 0, группы Б, первой категории (стали марок Ст0 и Бст0 по степени раскисления не разделяют).

Качественные стали маркируют следующим образом:

1) в начале марки указывают содержание углерода цифрой, соответствующей его средней концентрации;

а) в сотых долях процента для сталей, содержащих до 0,65% углерода;

05кп – сталь углеродистая качественная, кипящая, содержит 0,05% С;

60 – сталь углеродистая качественная, спокойная, содержит 0,60% С;

б) в десятых долях процента для индустриальных сталей, которые дополнительно снабжаются буквой "У":

У7 – углеродистая инструментальная, качественная сталь, содержащая 0,7% С, спокойная (все инструментальные стали хорошо раскислены);

У12 - углеродистая инструментальная, качественная сталь, спокойная содержит 1,2% С;

2) легирующие элементы, входящие в состав стали, обозначают русскими буквами:

А – азот    К – кобальт    Т – титан    Б – ниобий    М – молибден    Ф- ванадий

В – вольфрам    Н – никель    Х – хром    Г – марганец (Мц)  
П – фосфор    Ц – цирконий    Д – медь    Р – бор    Ю – алюминий  
Е – селен    С – кремний    Ч – редкоземельные металлы

Если после буквы, обозначающей легирующий элемент, стоит цифра, то она указывает содержание этого элемента в процентах. Если цифры нет, то сталь содержит 0,8-1,5% легирующего элемента, за исключением молибдена и ванадия (содержание которых в солях обычно до 0,2-0,3%), а также бора (в стали с буквой Р его должно быть не менее 0,0010%).

Примеры:

14Г2 – низко легированная качественная сталь, спокойная, содержит приблизительно 14% углерода и до 2,0% марганца.

03Х16Н15М3Б - высоко легированная качественная сталь, спокойная содержит 0,03% С, 16,0% Cr, 15,0% Ni, до 3,0% Мо, до 1,0% Nb.

Высококачественные и особовысококачественные стали Маркируют, так же как и качественные, но в конце марки высококачественной стали ставят букву А, (эта буква в середине марочного обозначения указывает на наличие азота, специально введённого в сталь), а после марки особовысококачественной - через тире букву "Ш".

Например: У8А - углеродистая инструментальная высоко качественная сталь, содержащая 0,8% углерода; 30ХГС-Ш – особовысококачественная среднелегированная сталь, содержащая 0,30% углерода и от 0,8 до 1,5% хрома, марганца и кремния каждого.

Отдельные группы сталей обозначают несколько иначе.

Шарикоподшипниковые стали маркируют буквами "ШХ", после которых указывают содержание хрома в десятых долях процента:

ШХ6 - шарикоподшипниковая сталь, содержащая 0,6% хрома;

ШХ15ГС - шарикоподшипниковая сталь, содержащая 1,5% хрома и от 0,8 до 1,5% марганца и кремния.

Быстрорежущие стали (сложнолегированные) обозначают буквой "Р", следующая за ней цифра указывает на процентное содержание в ней вольфрама:

Р18-быстрорежущая сталь, содержащая 18,0% вольфрама;

Р6М5К5-быстрорежущая сталь, содержащая 6,0% вольфрама 5,0% молибдена 5,0% кобальта.

Автоматные стали обозначают буквой "А" и цифрой, указывающей среднее содержание углерода в сотых долях процента:

А12 - автоматная сталь, содержащая 0,12% углерода (все автоматные стали имеют повышенное содержание серы и фосфора);

А40Г - автоматная сталь с 0,40% углерода и повышенным до 1,5% содержанием марганца.

**Классификация и маркировка чугунов.** Чугунами называют сплавы железа с углеродом, содержащие более 2,14% углерода. Они содержат те же примеси, что и сталь, но в большем количестве. В зависимости от состояния углерода в чугуне, различают:



Белый чугун, в котором весь углерод находится в связанном состоянии в виде карбида, и чугун, в котором углерод в значительной степени или полностью находится в свободном состоянии в виде графита, что определяет прочностные свойства сплава, чугуны подразделяют на: серые - пластинчатая или червеобразная форма графита; высокопрочные - шаровидный графит; ковкие - хлопьевидный графит. Чугуны маркируют двумя буквами и двумя цифрами, соответствующими минимальному значению временного сопротивления  $\delta_v$  при растяжении в МПа<sup>-10</sup>. Серый чугун обозначают буквами "СЧ" (ГОСТ 1412-85), высокопрочный - "ВЧ" (ГОСТ 7293-85), ковкий - "КЧ" (ГОСТ 1215-85).

СЧ10 - серый чугун с пределом прочности при растяжении 100 МПа;(1000 кг/см<sup>2</sup>)

ВЧ70 - высокопрочный чугун с сигма временным при растяжении 700 МПа;

КЧ35 - ковкий чугун с  $\delta_v$  растяжением примерно 350 МПа.

Для работы в узлах трения со смазкой применяют отливки из антифрикционного чугуна АЧС-1, АЧС-6, АЧВ-2, АЧК-2 и др., что расшифровывается следующим образом: АЧ - антифрикционный чугун; С - серый, В - высокопрочный, К - ковкий. А цифры обозначают порядковый номер сплава согласно ГОСТу 1585-79.

#### **Маркировка цветных металлов и сплавов.**

*Технически чистая медь* обладает высокими пластичностью и коррозионной стойкостью, малым удельным электросопротивлением и высокой теплопроводностью. По чистоте медь подразделяют на марки (ГОСТ 859-78):

Таблица 20

Марка	МВЧк	МОО	МО	М1	М2	М3
Содержание Cu+Ag, не менее %	99,993	99,99	99,95	99,9	99,7	99,5

После обозначения марки указывают способ изготовления меди: к - катодная, б - бес кислородная, р - раскисленная. Медь огневого рафинирования не обозначается.

МООк - технически чистая катодная медь, содержащая не менее 99,99% меди и серебра.

М3 - технически чистая медь огневого рафинирования, содержит не менее 99,5% меди и серебра.

Медные сплавы разделяют на бронзы и латуни. **Бронзы** - это сплавы меди с оловом (4 - 33% Sn (бывают без оловянные бронзы), свинцом (до 30% Pb), алюминием (5-11% Al), кремнием (4-5% Si), сурьмой и фосфором (ГОСТ 493-79, ГОСТ 613-79, ГОСТ 5017-74, ГОСТ 18175-78).

**Латуни** - сплавы меди с цинком (до 50% Zn) и небольшими добавками

алюминия, кремния, свинца, никеля, марганца (ГОСТ 15527-70, ГОСТ 17711-80). Медные сплавы предназначены для изготовления деталей методами литья, называют литейными, а сплавы, предназначенные для изготовления деталей пластическим деформированием - сплавами, обрабатываемыми давлением.

Медные сплавы обозначают начальными буквами их названия (Бр или Л), после чего следуют первые буквы названий основных элементов, образующих сплав, и цифры, указывающие кол-во элемента в процентах. Приняты следующие обозначения компонентов сплавов:

А – алюминий	Мц - марганец	С - свинец	Б - бериллий
Мг – магний	Ср – серебро	Ж - железо	Мш - мышьяк
Су – сурьма	К – кремний	Н – никель	Т – титан
Кд – кадмий	О – олово	Ф – фосфор	Х – хром
Ц - цинк			

Примеры:

БрА9Мц2Л - бронза, содержащая 9% алюминия, 2% Мп, остальное Сu ("Л" указывает, что сплав литейный);

ЛЦ40Мц3Ж - латунь, содержащая 40% Zn, 3% Мп, ~1% Fe, остальное Сu;

Бр0Ф8,0-0,3 - бронза наряду с медью содержащая 8% олова и 0,3% фосфора;

ЛАМш77-2-0,05 - латунь содержащая 77% Сu, 2% Al, 0,055 мышьяка, остальное Zn (в обозначении латуни, предназначенной для обработки давлением, первое число указывает на содержание меди).

В несложных по составу латунях указывают только содержание в сплаве меди:

Л96 - латунь содержащая 96% Сu и - 4% Zn (томпак);

Л63 - латунь содержащая 63% Сu и - 37% Zn.

**Алюминий** - легкий металл, обладающий высокими тепло- и электропроводностью, стойкий к коррозии. В зависимости от степени чистоты первичный алюминий согласно ГОСТ 11069-74 бывает особой (А999), высокой (А995, А95) и технической чистоты (А85, А7Е, А0 и др.). Алюминий маркируют буквой А и цифрами, обозначающими доли процента свыше 99,0% Al; буква "Е" обозначает повышенное содержание железа и пониженное кремния.

А999 - алюминий особой чистоты, в котором содержится не менее 99,999% Al; А5 - алюминий технической чистоты в котором 99,5% алюминия. Алюминиевые сплавы разделяют на деформируемые и литейные. Те и другие могут быть не упрочняемые и упрочняемые термической обработкой.

Деформируемые алюминиевые сплавы хорошо обрабатываются прокаткой, ковкой, штамповкой. Их марки приведены в ГОСТ4784-74. К деформируемым алюминиевым сплавам не упрочняемым термообработкой, относятся сплавы системы Al-Mn и Al-Mg: Амц; АмцС; Амг1; АМг4,5;

Амгб. Аббревиатура включает в себя начальные буквы, входящие в состав сплава компонентов и цифры, указывающие содержание легирующего элемента в процентах. К деформируемым алюминиевым сплавам, упрочняемым термической обработкой, относятся сплавы системы Al-Cu-Mg с добавками некоторых элементов (дуралюны, ковочные сплавы), а также высокопрочные и жаропрочные сплавы сложного хим.состава. Дуралюмины маркируются буквой "Д" и порядковым номером, например: Д1, Д12, Д18, АК4, АК8.

Чистый деформируемый алюминий обозначается буквами "АД" и условным обозначением степени его чистоты: АДоч ( $\geq 99,98\%$  Al), АД000 ( $\geq 99,80\%$  Al), АД0 (99,5% Al), АД1 (99,30% Al), АД ( $\geq 98,80\%$  Al).

Литейные алюминиевые сплавы (ГОСТ 2685-75) обладает хорошей жидко-текучестью, имеет сравнительно не большую усадку и предназначены в основном для фасонного литья. Эти сплавы маркируются буквами "АЛ" с последующим порядковым номером: АЛ2, АЛ9, АЛ13, АЛ22, АЛ30.

Иногда маркируют по составу: АК7М2; АК21М2, 5Н2,5; АК4МЦ6. В этом случае "М" обозначает медь. "К" - кремний, "Ц" - цинк, "Н" - никель; цифра - среднее % содержание элемента.

Из алюминиевых антифрикционных сплавов (ГОСТ 14113-78) изготавливают подшипники и вкладыши как литьем так и обработкой давлением. Такие сплавы маркируют буквой "А" и начальными буквами входящих в них элементов: А09-2, А06-1, АН-2,5, АСМТ. В первые два сплава входят в указанное количество олова и меди (первая цифра-олово, вторая-медь в %), в третий 2,7-3,3% Ni и в четвертый медь сурьма и теллур.

**Титан** - тугоплавкий металл с невысокой плотностью. Удельная прочность титана выше, чем у многих легированных конструкционных сталей, поэтому при замене сталей титановыми сплавами можно при равной прочности уменьшить массу детали на 40%. Титан хорошо обрабатывается давлением, сваривается, из него можно изготовить сложные отливки, но обработка резанием затруднительна. Для получения сплавов с улучшенными свойствами его легируют алюминием, хромом, молибденом. *Титан и его сплавы* маркируют буквами "ВТ" и порядковым номером:

ВТ1-00, ВТ3-1, ВТ4, ВТ8, ВТ14.

Пять титановых сплавов обозначены иначе:

0Т4-0, 0Т4, 0Т4-1, ПТ-7М, ПТ-3В.

**Магний и его сплавы.** Среди промышленных металлов магний обладает наименьшей плотностью ( $1700 \text{ кг/м}^3$ ). Магний и его сплавы неустойчивы против коррозии, при повышении температуры магний интенсивно окисляется и даже самовоспламеняется. Он обладает малой прочностью и пластичностью, поэтому как конструкционный материал чистый магний не используется. Для повышения химико-механических свойств в магниевые сплавы вводят алюминий, цинк, марганец и другие легирующие добавки.

Магниевые сплавы подразделяют на деформируемые (ГОСТ 14957-76) и литейные (ГОСТ 2856-79). Первые маркируются буквами "МА", вторые

"МЛ". После букв указывается порядковый номер сплава в соответствующем ГОСТе.

Например: МА1-деформируемый магниевый сплав №1;МЛ19-литейный магниевый сплав №19

Учебное издание

**Заднепровский Рэм Петрович,  
Дяшкин Андрей Владимирович**

**МАТЕРИАЛЫ:  
ФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
И ИХ РЕГУЛИРОВАНИЕ**

Учебное пособие

В 2-х частях

Часть 1

Публикуется в авторской редакции

Подписано в свет 03.07.2012. Гарнитура «Таймс».

Уч.-изд. л. 6,5. Объем данных 1,6 Кбайт.

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего профессионального образования  
«Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет»  
<http://www.vgasu.ru>, [info@vgasu.ru](mailto:info@vgasu.ru)