

**НОВЫЕ
МАТЕРИАЛЫ
В ТЕХНИКЕ
И НАУКЕ**

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИИ
И ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

ОТДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИНСТИТУТ ИСТОРИИ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ И ТЕХНИКИ

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ТЕХНИКЕ И НАУКЕ

прошлое

настоящее

будущее

ИЗДАТЕЛЬСТВО

«НАУКА»

Москва 1966

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
академик Н. М. ЖАВОРОНКОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одной из важнейших научно-технических проблем современности является создание новых высококачественных конструкционных и строительных материалов с заданными свойствами для надежной работы в разнообразных отраслях науки, техники, быта. Эта сложнейшая комплексная проблема развивается в тесном взаимодействии с основными проблемами современности — использованием новых видов энергии, создания новых машин и конструкций разнообразного назначения и новых методов управления (кибернетика), модернизации и разработки новых высокоинтенсивных методов превращения сырых природных материалов в продукты потребления и средства производства.

Новые материалы и радикально усовершенствованные или модифицированные классические материалы с новыми, заданными свойствами являются одновременно и предпосылкой, и проявлением, и следствием происходящего в наше время глубокого и разностороннего научно-технического прогресса, революционизирующего жизнь общества.

Синтез, исследование и использование многочисленных новых неорганических и органических материалов и совершенствование известных материалов составляют тематику исследований и опытов разнообразных научных учреждений, предприятий, а также специальных и популярных книг и статей по отдельным направлениям этой проблемы. Эти же вопросы составили предмет комплексного обсуждения на состоявшемся 8—9 декабря 1964 г. в Ленинграде совещании на тему «Новые материалы и их роль в развитии общества (прошлое, настоящее, будущее)». Это обширное и представительное совещание было организовано Отделениями физико-химии и технологии неорганических материалов, общей и технической химии АН СССР, Институтом истории естествознания и

техники АН СССР и Советским национальным объединением историков естествознания и техники. Как и следовало ожидать, оно вызвало большой интерес и активное участие ученых и специалистов страны и во всем многообразии показало огромное значение новых материалов для современной науки и техники.

В основу сборника положены доклады и выступления на совещании, дополненные специально написанными статьями по проблеме. Это отчасти определило характер сборника. Обобщающим статьям ведущих ученых, возглавляющих целые научные направления, в нем сопутствуют статьи специалистов, посвященные отдельным частным сторонам этих направлений; научно-технические аспекты иногда сочетаются с общественно-философскими, а современность — с прошлым и будущим; постановка некоторых вопросов порой привносит в сборник дискуссионный характер.

Сборник подготовлен к изданию доктором техн. наук И. Л. Значко-Яворским, кандидатом техн. наук Н. К. Ламаном, кандидатом геол.-мин. наук Ф. А. Шутливым.

I. ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ПРОГРЕСС

академик

Н. М. ЖАВОРОНКОВ

Материально-технический прогресс человеческого общества неразрывно связан с прогрессом науки. По мере развития науки не только ускоряются темпы познания, но и расширяются ее горизонты. Материально-технический прогресс человечества во все эпохи определялся созданием новых энергетических ресурсов (век пара, электричества, атомная энергия и т. д.), новых технических материалов (каменный век, бронзовый, век железа, алюминия, синтетических материалов), новых методов воздействия на окружающий материальный мир (технология), обеспечивающих более высокую производительность труда. С новой техникой, основанной на новейших достижениях науки, связано изменение характера общественного труда.

Развитие энергетики, строительства, сельского хозяйства, автоматизации, всех видов новой техники и техники вообще, здравоохранения, усовершенствования быта и обеспечения питания человека в первую очередь требуют производства материалов, веществ и препаратов с определенным комплексом механических, физических, химических и биологических свойств. Превращение одних веществ (сырья, полуфабрикатов) в другие, обладающие полезным и заданным комплексом свойств, — главная задача химии и химической технологии.

■

На протяжении всей истории человечества материалы неорганического происхождения всегда играли очень важную роль. В течение многих тысячелетий огромное значение имел необработанный и обработанный естественный камень. Из него первобытный человек начал изготавливать орудия труда и строить жили-

ща. Позднее появились кирпич, керамика, стекло, вязущие материалы, металлы. Открытие способа производства портландцемента и изобретение железобетона явились началом новой эпохи в строительстве. Сейчас мы являемся свидетелями того, как в строительстве зданий и сооружений начинается массовое применение алюминия и стекла.

В истории материальной культуры большую роль играли металлы и другие материалы. В последние десятилетия плодотворно развиваются многочисленные органические материалы, полимеры и другие, без которых немыслима современная цивилизация. Однако за те же десятилетия бурное развитие новой техники, особенно в связи с успехами физики, поставило перед неорганическими материалами совсем новые, исключительно ответственные требования в отношении механических, электрических свойств и устойчивости к действию высоких температур и агрессивных сред. Прогресс техники требует непрерывной работы по повышению прочности, жаропрочности, жаростойкости и химической стойкости конструкционных материалов. В ряде областей науки и техники осуществление разработанных там принципов, сулящих революционизировать человеческую практику, упирается только в отсутствие подходящих материалов.

Главной проблемой, над решением которой работают сейчас ученые в области материаловедения, является обеспечение устойчивой работы материала при высоких параметрах. Техника экстремальных параметров предъявляет к материалам исключительно высокие требования. В качестве примера можно привести энергетику высоких параметров, атомную, электронную и ракетную технику, химическое машиностроение, которые требуют разработку новых материалов, обладающих повышенной термической и химической устойчивостью и специфическими теплофизическими и электрофизическими свойствами. Примерно такое же положение в области материалов, обладающих свойством сверхпроводимости.

Практическое отсутствие материалов с достаточно высокими значениями критических параметров (температура, напряженность магнитного поля и т. д.) не позволяло осуществить создание малогабаритных мощных магнитов. В последнее время были открыты материалы, обладающие совсем особыми сверхпроводящими свойствами при температуре кипения жидкого гелия и несколько выше (но ниже температуры кипения жидкого водорода).

Встает вторая очень важная задача — изыскания материалов, которые обладали бы сверхпроводимостью при существенно более высоких температурах, хотя бы при температуре жидкого водорода. Авиационные и реактивные аппараты требуют материалов с наивысшим отношением прочности к удельному весу (особенно при высоких температурах). Традиционные исследования по усовершенствованию магниевых и алюминиевых сплавов в последнее время пополнены циклом работ по использованию перс-

пективных титановых сплавов. Важной научно-технической задачей является применение для этих целей бериллия и его сплавов ввиду высоких показателей их механических свойств при малом удельном весе.

Высокие требования, предъявляемые условиями работы современных летательных аппаратов, настоятельно диктуют необходимость работы над созданием жаропрочных материалов и сплавов, способных работать при более высоких температурах. И здесь традиционные работы по жаропрочным сталям должны быть дополнены фундаментальными исследованиями сплавов и материалов на основе хрома, элементов «большой четверки» (Mo, W, Nb, Ta) и рения. Применение этих материалов, крайне чувствительных к ничтожным загрязнениям кислородом, азотом, углеродом и т. д., недостаточно коррозионно-устойчивых в газовых и жидкометаллических средах, представляет собой сложную научно-техническую проблему.

Необходимость защиты конструкционных материалов от вредного воздействия рабочей среды выдвигает проблему защитных жаростойких материалов с высокими показателями в отношении антикоррозионных свойств в различных средах и их сочетания с теми или иными материалами, чаще всего металлами. Большая роль принадлежит здесь также керметам (порошковым композициям металлов с окислами, карбидами, нитридами и т. д.). Очень важен не только поиск новых покрытий, но и отыскание новых способов их нанесения (например, метод нанесения жаростойких покрытий плазменной струей и др.).

Большое место в науке о материалах занимают проблемы создания материалов с технически важными магнитными, электрическими, тепловыми и другими свойствами. Это необычно широкий комплекс элементов, сплавов, химических соединений, композиций. Свойства этих материалов, применяемых иногда в виде небольших деталей, определяют не только рабочие показатели сложных машин, аппаратов, приборов, но и самую возможность создания ряда ценнейших устройств новой техники.

Сюда относятся прежде всего сверхпроводники, полупроводники, сверхдиэлектрики, квантовые усилители и генераторы светового излучения (мазеры и лазеры), термоэлектрогенераторы, ферриты, высококоэрцитивные сплавы, различные жаропрочные и жаростойкие материалы.

Объем производства и потребность в таких материалах колеблются в очень широких пределах от миллионов тонн высококачественных огнеупоров до десятков килограммов некоторых материалов, необходимых для решения тонких задач технической физики. Как выбор веществ, наилучшим образом отвечающих требованиям техники, так и разработка методов синтеза этих веществ и создание материалов на их основе являются основной задачей химии и химической технологии.

Разработка новых материалов, обеспечивающих технический прогресс, в значительной степени определяется состоянием теоретической и синтетической неорганической химии.

Очень важно, развивая квантово-электронные представления о структуре химических соединений в твердом состоянии, связать их с важнейшими свойствами и на основе этого разрабатывать методы целенаправленного синтеза веществ и материалов с заранее заданными свойствами. Бесконечный ряд комбинаций электронной структуры веществ при соединении различных атомов и их групп друг с другом делает возможности химии поистине неисчерпаемыми. Вместе с тем это делает задачу неизмеримо трудной.

Проблема синтеза полупроводников и материалов для электроники сводится главным образом к получению сверхчистых материалов с точной дозировкой электроактивных примесей и введением их в точно намеченные места кристаллической решетки. Вещества в сверхчистом состоянии резко меняют свои свойства, например некоторые хрупкие металлы становятся пластичными, повышается прочность и жаростойкость материалов и т. п., что расширяет область их использования. Сверхчистые вещества необходимы также для атомной промышленности и многих других областей науки и техники.

Поэтому на первый план в химии сейчас выдвинулась проблема получения и изучения свойств чистых и сверхчистых веществ и разработка физико-химических методов анализа микропримесей. Химия и химическая технология располагают многими методами четкого разделения смесей веществ и их тонкой очистки. Однако теперь в условиях чрезвычайно возросших требований к чистоте, когда содержание примесей в некоторых случаях ограничивается одним атомом на десять миллиардов атомов основного вещества, эти методы часто становятся недостаточными. Их нужно совершенствовать, а главное — разрабатывать новые, используя для этого самые современные физические и физико-химические принципы.

Возникла новая наука — химия твердого тела, которая изучает химические свойства соединений в твердом теле и вместе с физикой твердого тела служит основой для создания материалов с заданными свойствами, которые определяются характером и распределением примесей в кристаллической решетке вещества. Одна из задач химии твердого тела — изучение химического взаимодействия («комплексобразования») в твердом теле, а также влияния примесей, вакансий и дислокаций в кристаллах на ход химических превращений в твердой фазе.

Необходимо широким фронтом развивать исследования в области химии высоких температур и давлений. Прежде всего следует отметить важность изучения термодинамических свойств веществ в экстремальных условиях — систематических исследований в области строения химических соединений, теории химичес-

кой связи, зависимости свойств веществ от их строения, механизма и кинетики химического превращения и т. д.

Успехи, достигнутые за последние 20—30 лет в области изучения строения и разработки теории химической связи в неорганических соединениях, дают основания надеяться на возможность создания теории, охватывающей с единой точки зрения, на базе современных представлений о свойствах электронов самые разнообразные характеристики молекул. С помощью физических методов исследования и квантово-механических расчетов предстоит выяснить как распределена электронная плотность в молекулах, какие эффективные заряды несут отдельные атомы, какова степень ионности каждой связи. Это позволит судить о реакционной способности отдельных связей и участков молекул и тем самым вести направленный химический синтез.

Не следует ограничиваться исследованием соединений с уже известными типами химических связей, а шире проводить синтетическую работу по изысканию веществ с новыми типами связей, по объяснению новых типов химического взаимодействия.

Существенной задачей является теоретическое объяснение практически важных свойств неорганических молекул, как, например, их окраски, термических, магнитных и других физических свойств, благодаря которым эти вещества приобретают большое техническое значение.

Разработка теории химической связи в твердых телах, в частности в полупроводниковых материалах, облегчит получение вещества с заданными характеристиками полупроводников.

Наряду с развитием квантово-механической теории очень важно вести планомерные исследования строения неорганических молекул с помощью физических методов. Сейчас существует ряд таких методов: дифракционные — рентгенография, электронография, нейтронография; спектроскопические — исследования электронных, колебательных и вращательных спектров в рентгеновской, оптической и радиочастотной областях; поляриметрические, диэлектрические методы; изучение статического магнетизма и магнитного резонанса и т. д. Не следует отдавать предпочтение какому-либо одному или одной группе методов, так как каждый из них позволяет вскрыть какие-либо отдельные черты и особенности молекул, а наиболее полные сведения о их строении могут быть получены при использовании всей совокупности методов.

Необходима также разработка новых структурных методов и развитие их теории, а также создание новых приборов.

Для использования достижений химии в промышленности должна быть значительно развита разработка теоретических основ химической технологии — науки о наиболее экономичных процессах и методах массовой химической переработки сырых природных материалов в продукты потребления и средства производства.

Переломным моментом в развитии неорганической и аналитической химии явилась разработка химических аспектов атомной энергетики, конструкционных материалов для новых областей техники, получение веществ в высокочистом состоянии и синтез материалов с различными ценными физическими и химическими свойствами для радиотехники, квантовой электроники и других целей.

Начался период резкого подъема в развитии неорганической химии, который в настоящее время приобрел характер разветвленной цепной реакции. Широкий размах получили исследования в области химии металлов и сплавов.

Способность металлов к взаимному растворению, образованию многочисленных соединений различного типа создает благоприятные условия для получения большого числа сплавов, отличающихся различной структурой и самыми разнообразными сочетаниями полезных свойств. Все это делает металлические сплавы важнейшими материалами, значение которых в технике непрерывно возрастает. Применение того или иного металла или сплава определяется практической ценностью комплекса свойств, которыми они обладают. Однако существенную роль играют и другие обстоятельства и в первую очередь запасы соответствующих металлов в земной коре, доступность и рентабельность добычи и переработки.

К числу важнейших металлов относятся: железо — главный материал современной техники, основа всех видов стали и чугуна; алюминий и магний, являющиеся главными компонентами легких сплавов, созданных лишь в XX в. и имеющих особое значение для авиации; марганец, хром, никель, кобальт и другие как легирующие элементы в производстве специальных сплавов и сталей; медь, свинец, цинк, олово, кадмий, сурьма, имеющие разнообразное техническое применение; ванадий и вольфрам — основа жаростойких материалов и твердых сплавов, значительная группа редких металлов, а также драгоценные металлы — серебро, золото, платина и другие, промышленное использование которых непрерывно возрастает.

После второй мировой войны начало развиваться производство титана и его сплавов как нового конструкционного материала, а также урана, тория, циркония, молибдена, ниобия, тантала, бериллия, германия и других редких металлов, необходимых для атомной, авиационной и электронной техники. Появились новые материалы — керметы и новые металлокерамические методы их изготовления. Спеканием металлических порошков с окислами, например металлического алюминия с окисью алюминия (САП), можно менять свойства материалов и технологию их изготовления.

Расширяется производство и применение редкоземельных элементов, хотя для некоторых из них поиск областей использования остается серьезной задачей.

Огромное значение для современной техники имеют различные неорганические строительные материалы — цемент и изделия на его основе, керамика, стекло и прочие силикатные материалы.

Трудно назвать другой материал, столь же универсальный в своей службе человеку, как стекло. Казалось бы, все возможные свойства этого, уже известного в течение нескольких тысячелетий материала вскрыты. Однако современная наука открывает все новые свойства и возможности использования стекла. Сегодня мы научились в несколько раз увеличивать прочность стекла и превращать его в гибкий материал.

Работы последних лет привели к созданию совершенно новых стеклокристаллических материалов, получивших название ситаллов, или стеклокерамов. Это материалы гетерогенной микрокристаллической структуры, отличающиеся от исходных стекол более высокой ударной прочностью, твердостью, сопротивлением сжатию и изгибу, а также жаропрочностью. Они характеризуются малыми диэлектрическими потерями и обладают ценными свойствами, которые можно менять в зависимости от химического состава и условий кристаллизации.

Субмикроскопическая кристаллизация расплавленных металлургических шлаков открывает возможность получения путем вытягивания, литья, горячей штамповки, проката и другими методами стекольной техники стеклокристаллических материалов с перспективой полного использования металлургических отходов и полной механизацией и автоматизацией производства. Шлакоситаллы, по-видимому, найдут широкое применение в строительстве и во многих случаях заменят чугун в машиностроении, в производстве труб, сантехнических изделий и т. п.

Современная наука создала способы получения, а промышленность производит и широко использует многочисленные керамические материалы, в том числе строительную и электротехническую керамику, огнеупоры, сверхогнеупоры на основе чистых окислов, синтетические камни вплоть до искусственных рубинов и сапфиров, превосходящие по полезным свойствам естественные.

Большим успехом современной физики и химии является решение проблемы превращения графита в алмаз.

Советский Союз до недавнего времени целиком зависел от импорта алмазов из других стран. Но многолетние геологические поиски увенчались открытием якутских месторождений, где уже в течение ряда лет осуществляется промышленная добыча алмазов. Наряду с этим успешно завершились научные работы по получению искусственных алмазов и налажено их промышленное производство в виде тонких абразивных порошков. Искусственные технические алмазы по стоимости уже конкурируют с природными. Продолжаются работы по получению искусственных алмазов в виде достаточно крупных кристаллов, пригодных для использования в буровой технике и для других целей.

В настоящее время в ряде стран, в том числе и в Советском Союзе, ведутся поисковые исследования в области синтеза неорганических полимеров, в которых эластичность сочеталась бы с высокой жаропрочностью и другими ценными свойствами.

В связи с этим весьма важным является развитие исследований по химии легких элементов, в частности бора, кремния, азота, фосфора, серы, галогенов и др. Способность этих элементов образовывать прочные ковалентные связи между атомами по типу углерода открывает перед химиками большие перспективы. Создана и успешно развивается химия соединений, основой которых являются связи кремний — кислород в кремнийорганических соединениях, сера — азот, фосфор — азот, бор — азот и др. Однако следует заметить, что состояние наших знаний в этих областях химии весьма далеко от полноты.

Интересные возможности открывает синтез безводных нитратов и перхлоратов переходных металлов, обладающих своеобразными свойствами, — летучестью, сильными окислительными свойствами и т. п.

Много новых интересных возможностей таит в себе химия фтора, в частности в области неорганических полимеров, например, фосфонитрилфторидов, которая находится в стадии зачаточного развития по сравнению с силиконовыми полимерами. Фтор — самый активный из всех элементов — является универсальным аддементом. Его соединения характеризуются высокой прочностью связи с другими элементами.

Весьма перспективным и важным является также развитие химии гидридов. Гидриды — не только интересные объекты теоретических работ по неорганической химии, но и широко используются для удовлетворения многочисленных запросов новой техники.

Существенное развитие получают химия и технология безкислородных тугоплавких соединений типа карбидов, боридов, силицидов, нитридов, фосфидов, сульфидов, теллуридов и др. Физические и химические свойства этих соединений дают возможность применять их как огнеупорные материалы, стойкие к действию расплавленных металлов, коррозионно- и эрозийноустойчивые, высокотвердые абразивные и износостойкие материалы и т. п. Сочетание этих качеств с другими важными физико-химическими свойствами обеспечивает их широкое использование в новых областях техники.

Для неорганической химии нашего времени характерным является быстрое развитие работ по синтезу и исследованию свойств разнообразных новых химических соединений, которые дают большой фактический материал для теоретических обобщений, имеющих целью расширение областей применения добытых фактов в практике, прогнозирование научного поиска и прогресс самой науки. Большой раздел современной неорганической химии составляет

химия кремния, являющаяся научной основой создания многочисленных силикатных материалов.

В стадии бурного развития находится в настоящее время координационная химия, которая переживает период вдохновенного поиска и открытий. Новые типы соединений, новые методы исследования, новые гипотезы и новые теории быстро следуют друг за другом.

Развитие химии комплексных соединений в значительной мере обязано фундаментальным закономерностям, установленным Н. С. Курнаковым, Л. А. Чугаевым (правило устойчивости пяти- и шестичленных циклов) и И. И. Черняевым (закономерность трансвлияния). Они позволяли вести направленный синтез соединений с желаемым строением.

Очень многие из синтезируемых соединений нашли применение, а реакции комплексообразования стали основой технологических процессов. Так, например, широко применяемые экстракционные методы при разделении урана и плутония, редкоземельных и других элементов, при получении очень чистых кремния, германия, рения и других, основаны на комплексообразовании в водных и неводных растворах. Применение ионообменных смол также основано на комплексообразовании. Аналитическая химия последних лет использует преимущественно комплексные соединения с органическими лигандами.

Значительное число химиков-специалистов работает в области комплексных соединений, и накопленный опыт работы сыграл огромную роль в быстром решении химических проблем атомной энергетики в Советском Союзе. Изучение взаимного влияния лигандов, частным случаем которого является трансвлияние, стало центром внимания многих химиков в СССР и других странах.

Существенное место в общей массе исследований занимает изучение свойств неорганических веществ — металлов, интерметаллидов, окислов, соединений с полупроводниковыми свойствами, растворов и других, в зависимости от состава, методами физико-химического анализа. Результаты этих исследований используются во многих отраслях новой техники.

Большое развитие в последние десятилетия получила химия редких элементов и их комплексных соединений. Возможности широкого варьирования характера химической связи в соединениях редких металлов с неметаллами обеспечивают соответственные возможности изменения физических и химических свойств этих соединений и получения материалов с заранее заданными свойствами — электрофизическими, магнитными, оптическими, механическими, огнеупорными, химическими для различных областей новой техники.

Многие из редких элементов обладают высокой термической устойчивостью. Так, например, гафний, ниобий, тантал, рений плавятся выше 2000—3000°. Высокой огнеупорностью обладают их

окислы, а карбиды некоторых из них имеют температуру плавления до 4000° и выше. Многие можно сказать об огнеупорных керамических материалах, содержащих редкоземельные элементы, специальных жаростойких и коррозионностойких сплавах с ниобием, танталом, рением и другими редкими элементами.

Редкоземельные элементы нашли широкое применение в качестве легирующих добавок при производстве специальных сталей, повышающих их механические и термические свойства. Однако анализ публикуемых в мировой научной литературе данных показывает, что в ближайшем будущем основной областью применения редкоземельных элементов явится, по-видимому, не только металлургия специальных сплавов, а радиотехника и радиоэлектроника. Этот прогноз основан на широко известных фактах использования редкоземельных элементов для приготовления кристаллофосфоров, феррогранатов (ферриты), квантовых генераторов когерентного излучения, специальных стекол и т. д. Важнейшее значение приобретают полупроводники, действующие при высоких температурах, и здесь много обещают дать редкоземельные элементы.

Одной из актуальных научно-технических задач является разработка новых экономических методов извлечения редких элементов из сырья. При этом особое значение приобретает комплексная переработка минерального сырья, где редкие элементы могут извлекаться в процессе производства основного продукта. Эта проблема является важнейшей и требует усилий химиков, технологов, обогащателей и др.

Не менее важным представляется создание экономичных способов получения редких элементов (их изотопов) в высокочистом состоянии. Возникающие здесь трудности обусловлены как разработкой необходимых методов очистки веществ, так и методов их аналитического контроля на малые примеси. Химик, физик, инженер-технолог, получая вещества со степенью очистки на порядок больший, как бы взбирается на этаж выше по лестнице науки, откуда открывается, естественно, и более широкий горизонт.

С каждым годом повышается в неорганической химии роль кристаллохимических исследований и прежде всего прямых дифракционных (рентгеновских, электронографических и нейтронографических) методов определения структуры кристаллов.

Твердые вещества с оптимальными электрическими, магнитными или механическими характеристиками, используемые в технике, — это чаще всего кристаллы неорганических соединений. Достаточно вспомнить о ферритах, применяемых в электро- и радиотехнике, о соединениях, обладающих полупроводниковыми свойствами, о квантовых генераторах, о пьезоэлектрических свойствах кварца и т. д. Во всех этих соединениях тот или иной тип структуры обуславливает определенный комплекс полезных свойств, причем изменение структуры приводит к соответствующему измене-

нию свойств рассматриваемого вещества. В этих условиях знание структуры кристаллов часто является отправной точкой для правильного понимания характера химического строения, химических превращений и физико-химических и физических свойств.

Современная неорганическая химия — это в основном химия координационных соединений различных элементов, для которых свойственно многообразие валентных состояний, количество, тип и взаимное расположение связей в зависимости от состава.

Структурные исследования последних лет значительно расширили наши представления о формах пространственного строения комплексов ионов различных металлов.

Понятно, что при отсутствии фундаментальных структурных данных объяснение многих химических или физико-химических свойств может пойти по совершенно ложному пути, как это часто и происходило на практике. Поэтому естественно, что во всех ведущих странах кристаллохимии неорганических и в особенности координационных соединений уделяется большое внимание.

Мы здесь не имеем возможности даже упомянуть о многих важных разделах современной неорганической химии, тем более дать полный анализ состояния науки в области химических основ создания материалов. Задача направленного синтеза новых веществ и материалов с ценными свойствами очень сложна, и пока ученые зачастую вынуждены вести поиски необходимых решений эмпирически, с огромными затратами сил и средств. Успехи, достигнутые на этом пути, убеждают нас в том, что задача может быть решена лишь при глубоком проникновении в существо физико-химических процессов.

РАЗВИТИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ МАТЕРИАЛОВ КАК НОВОЙ ПОГРАНИЧНОЙ ОБЛАСТИ ЗНАНИЙ

академик
П. А. РЕБИНДЕР

Одна из основных задач физической химии состоит в том, чтобы найти зависимость свойств тел от их состава и строения. Среди этих чрезвычайно многообразных свойств первое место занимают механические характеристики тел. В самом деле, именно они непосредственно зависят от взаиморасположения молекул, особенностей их теплового движения и от сил, действующих между ними и связывающих молекулы, атомы или ионы в ту структуру, которая и образует данное тело. Вместе с тем именно механические

14049

свойства — прочность, упругость, вязкость или, наоборот, обрабатываемость твердых тел, податливость их по отношению к различным механическим воздействиям — являются теми качествами, которые определяют поведение твердых тел как технических материалов в деталях зданий, сооружений, машин, приборов, в изделиях бытового назначения.

Задача коллоидной химии, изучающей влияние дисперсности на свойства данной фазы, — рассматривать механические свойства тела в зависимости от его дисперсной структуры, т. е. структуры тела, определяемой его мельчайшими фазовыми частицами. Уже давно механические свойства тел изучаются не только механиками, но и физиками и физико-химиками. Если коснуться истории вопроса, то достаточно вспомнить два этапа развития этой области.

Во-первых, создание современной реологии, т. е. того раздела физико-химической науки, который связан с изучением деформационных процессов, развивающихся во времени в разного рода структурированных дисперсных системах в зависимости от их строения. Основателем реологии следует считать нашего замечательного соотечественника — профессора физики Новороссийского университета в Одессе Ф. Н. Шведова, опубликовавшего в 1889 г. во французском, а в то время по существу международном журнале «Journal de Physique» свою замечательную экспериментальную работу «Об упругости жидкостей на сдвиг». В этой статье речь шла о структурированных жидкостях, ведущих себя в определенных стадиях подобно твердому телу вследствие того, что их объем пронизан рыхлым скелетом студня, образованного частицами или макромолекулами (раствор желатины в воде).

Эта работа была первым физико-химическим исследованием в области реологии, но мы не смогли удержать первенства в этой науке из-за отсутствия лаборатории и коллективов исследователей, объединенных научными школами. Реология продолжала развиваться преимущественно в Соединенных Штатах Америки. У нас реология вновь начинает развиваться только в 30-х годах, когда молодой в то время профессор М. П. Воларович со своими последователями (Д. М. Толстой, А. М. Гуткин и др.) основал советскую реологическую школу.

Вторая группа работ связана со школой академика Н. С. Курнакова сначала в Петербургском горном институте, а затем в химической лаборатории Академии наук СССР и в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. Эти работы посвящены механическим свойствам (твердость, давление истечения) твердых растворов в зависимости от их состава, в связи с решением проблем фазового физико-химического анализа (исследовательские диаграммы свойства — состав).

Однако целью всех этих и других работ такого же направления было исследование имеющихся закономерностей. Между тем давно стучится в дверь другое направление, которое неизмеримо акту-

альнее. Оно нацелено на решение задач активного вмешательства в производственно-технологические процессы приготовления твердых тел и структурированных дисперсных систем со свойствами, определяемыми заданной дисперсной структурой. Это активное вмешательство в производственные процессы выдвигает задачи, которые не стояли раньше в таком общем виде перед наукой.

Такова, например, задача получения из давно известных веществ (например, цемента, различных синтетических полимеров, металлов и сплавов) деталей для строительства зданий, для новых конструкций машин, строительных и конструкционных материалов с использованием всех качеств сырья, которые оно может дать. Решение этой задачи дает возможность получить с наименьшим расходом сырья и наибольшей производительностью материалы наивысшего качества или, иначе говоря, осуществить синтез уже не вещества, а твердого тела — носителя прочности, носителя сложной совокупности механических свойств.

Такой синтез тел в дополнение к синтезу веществ является важнейшей проблемой химии. Народное хозяйство ставит перед современной химической наукой две большие задачи; синтез новых веществ как сырья для материалов и синтез материалов. Но именно материалы являются материальной базой технического прогресса, а вещества только сырьем для них. Если мы будем обеспечены избытком новых веществ, избытком сырья, но не будем уметь научно обоснованно, с помощью оптимальных технологических процессов перерабатывать вещества в материалы, то сделаем только одну половину дела.

Новое «активное» направление науки о материалах призвано, очевидно, заменить противоречащее всем нашим представлениям о науке направление, носившее явно устаревшее название «материаловедения».

Материаловедение, или товароведение, описывает материалы, соответствующие эмпирически выработанным требованиям, необходимым для выполнения той или иной задачи. Проблема улучшения материалов и получения оптимальных свойств в материаловедении не ставилась, его выводы использовались лишь для отбраковки товаров. Разработка путей активного вмешательства в структуру материалов давно уже вытесняет созерцательное направление в материаловедении. Здесь больше всего сделано металлургами, металловедцами, специалистами по обработке металлов и сплавов. Хуже обстоит дело с полимерами, так как в этой области долгое время путали понятия «вещество» и «материал»; часто считали, что если синтезировано ценное вещество, значит решена задача получения нового материала.

Так, нашей стране принадлежит первенство в области синтеза каучука. В Ленинграде академик С. В. Лебедев впервые в мире осуществил промышленный синтез каучука; достижения ученых нашей страны и прежде всего ленинградских ученых в этой обла-

сти огромны, достаточно упомянуть работы академика Б. А. Долгопоска. Однако от получения каучука до получения материалов и изучения на его основе, например, резиновых шин или покрышек лежит длинный и сложный путь. Изделия из резины — шины, баллоны — по своему весу почти наполовину состоят из сажи. Качество резины зависит от выбора сажи, ее распределения в каучуке и взаимодействия с ним на их общей поверхности раздела. Решение коренной задачи — получения от каучука всего, что он может дать, экономия каучука, улучшение его качеств после объединения с сажой необходимы для значительного «повышения ходимости» покрышек.

Физико-химическая механика «активного материаловедения» основана на применении данных и методов молекулярной физики, физики твердого тела, механики материалов, а также данной отрасли технологии. Пограничная область науки — физико-химическая механика материалов — должна служить основой для создания оптимальных технологических процессов. Задачи переработки веществ в материалы очень важны, современны и своеобразны. Мы должны научиться перерабатывать вещества в материал, используя законы этого превращения.

Плохо обстоит дело, в частности, в этом отношении в технологии силикатов и производстве строительных материалов. Многочисленные работы в области физико-химии и технологии силикатов за границей и в нашей стране привели к выяснению строения и свойств ряда новых веществ, к выделению индивидуальных соединений и изучению их кристаллохимического строения. Многие считали, что установить состав и строение кристаллической решетки гидратных соединений, возникающих в процессе гидратационного твердения цемента при его взаимодействии с водой, эквивалентно получению возможности управлять прочностью бетона.

Наши работы, однако, показали, что это вовсе не так. Оказалось, что одно и то же гидратное соединение может возникать как в виде сростка кристалликов, образующих прочный цементный камень, так и в виде кристаллического порошка. В последнем случае прочность бетона из несвязанных друг с другом кристалликов будет равна нулю, а гидратация цемента в нем может быть столь же полной, как и в первом случае. Наоборот, можно создать условия, при которых химическое превращение цемента — его гидратация — пройдет только на 60—70%, а прочность бетона будет очень велика. Таким образом, совсем недостаточно изучить с помощью современного структурного анализа особенности строения ряда сложных гидросиликатов кальция и других подобных соединений. Кроме такого кристаллохимического исследования, в еще большей степени необходимо исследование в области физико-химической механики цемента и бетона с целью получения конечного высокопрочного строительного материала с нужными нам оптимальными свойствами и дисперсной структурой.

Итак, физико-химической механикой мы называем ту пограничную область физико-химической науки, которая занимается синтезом, но не веществ, а технических материалов — тел как носителей определенных и прежде всего механических свойств, зависящих в первую очередь от дисперсной структуры, характера и распределения дефектов. Физико-химическая механика дает научное обоснование оптимальным процессам переработки веществ в твердые тела, структурированные дисперсные системы, материалы, а также создания оптимальных процессов комплексной обработки твердых тел и материалов. Эти задачи решаются на основе выяснения механизмов и закономерностей процессов образования и разрушения дисперсных структур и твердых тел при совместном воздействии механических, термических и физико-химических факторов, а также изучения зависимостей механических свойств от совокупности физико-химических факторов.

Изучением механических свойств разнообразных материалов и твердых тел занимается механика материалов, молекулярная физика, физика твердого тела, коллоидная химия и реология. Но эти области науки исследуют существующие объекты. Главная же задача физико-химической механики состоит не только в изучении зависимости механических свойств деформационного процесса от состава и строения какого-либо тела структурированной системы, а и в синтезе данных тел и структур таким образом, чтобы они обладали заранее заданными свойствами.

Необычайные возможности открываются перед наукой даже в случае частичного решения этой задачи. Так, например для реологии окажется возможным создавать неограниченный ряд материалов начиная от истинно вязких жидкостей с различным уровнем вязкости до высокопрочных упруго-хрупких тел. И еще одно важное обстоятельство. Физико-химическая механика изучает развитие структуры материала начиная с момента ее зарождения в течение всего управляемого процесса развития структуры. Этот метод далек от методов исследований наших технологов, которые обычно измеряют прочность материала после завершения процесса структурообразования, когда управлять структурой уже невозможно.

Часто задают вопрос, что важнее для развития науки: быть ближе к потребностям практики или заниматься более отвлеченными общенаучными проблемами. Последнее иногда оказывается более целесообразным, особенно для крупных научных школ и ученых, способных решать такие общие задачи науки.

Физико-химической механике, как и другим новым отраслям науки, возникающим на стыках наук и на границах с соответствующими областями техники, чужда такая постановка вопроса. Цели, задачи и основные направления развития этих областей науки возникают из правильного анализа важнейших потребностей практики, требований технического прогресса.

Именно таким образом физико-химическая механика решает важнейшую задачу — обоснование оптимальной технологии производства новых высокопрочных и долговечных дисперсных (мелкозернистых) материалов различного назначения. Такая оптимальная технология должна отвечать и требованиям экономичности производства, т. е. наименьшей себестоимости продукции при наибольшей производительности и наивысшем или хотя бы достаточно высоком качестве ее. Это можно проиллюстрировать схемой,

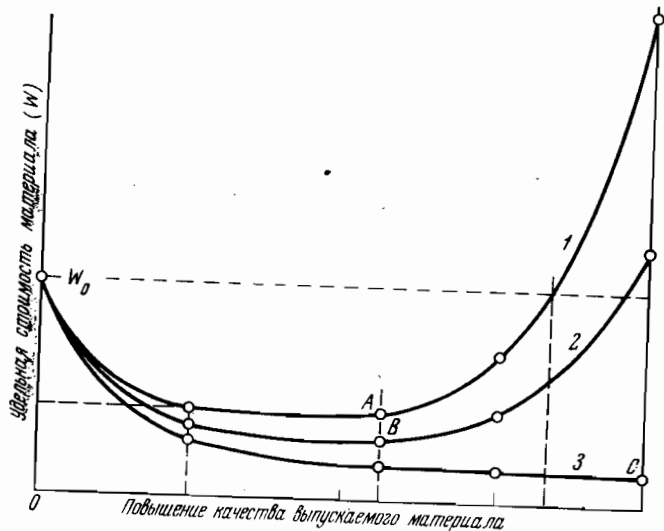


Рис. 1. Схематический график экономической эффективности новой технологии производства дисперсных материалов (бетоны и другие строительные материалы, керамика и металлокерамика и пр.), приближающейся к оптимальной

1, 2, 3 — кривые, характеризующие технологические процессы с различной степенью приближения к идеальному (3)
Оптимальная технология в каждом случае соответствует концу горизонтального участка разлитого минимума на каждое из кривых: 1 (точка A), 2 (точка B) и 3 (точка C)

характеризующей развитие оптимальной технологии производства строительных и конструкционных дисперсных материалов.

На графике, изображающем эту схему (рис. 1), по оси абсцисс отложена величина, характеризующая степень оптимизации технологического процесса по качеству продукции, например по прочности и плотности выпускаемого материала, т. е. по его характеристикам, исходящим из положений физико-химической механики. По оси ординат отложена стоимость единицы выпускаемой по данной технологии продукции, например одного 1 м^3 бетона или одной стандартной детали.

22

Как мы видим, при научно обоснованном совершенствовании технологического процесса зависимость себестоимости от повышения качества продукции вначале выражается нисходящей кривой — стоимость продукции снижается одновременно с повышением качества. В дальнейшем достигается довольно устойчивая область (горизонтальный участок кривой), которой соответствует дальнейшее повышение качества с сохранением себестоимости выпускаемого материала при еще большей оптимизации технологического процесса. При еще большем приближении к технологическому оптимуму как по качеству материала, так и по производительности себестоимость выпускаемой продукции начинает возрастать, т. е. возникает противоречие между требованиями физико-химической механики, обосновывающей оптимальные режимы технологического процесса, и требованиями экономики, экономическими оценками выгодности производства.

Это противоречие вызвано прежде всего стоимостью нового оборудования и его недостаточной долговечностью (быстрым износом) при интенсивной работе, а также дополнительными затратами энергии на единицу выпускаемой продукции. Однако такое противоречие между экономическими и физико-химическими оценками оптимальности технологического процесса производства новых высококачественных материалов устраняется в ходе технического прогресса за счет совершенствования технологии и, главное, разработки нового оборудования.

Действительно, в результате повышения надежности, долговечности интенсивно работающего оборудования, износостойкости отдельных его узлов (например, в результате применения для рабочих органов более твердых, высококачественных материалов или соответствующих методов упрочняющей технологии) восходящая ветвь кривой на нашей схеме непрерывно снижается и в конечном счете кривая становится монотонно падающей. В этом случае технологический оптимум удовлетворяет требованию не только наивысшего качества получаемого материала, но и наименьшей амортизации ценного оборудования, его предельного удешевления, наибольшей производительности, сокращения расхода ценного сырья, предельной автоматизации процесса. Это означает, что технологический оптимум соответствует экономическому. В таком предельном, идеальном случае, достижение которого и составляет цель технического прогресса, переработка данного вида сырья приводит не только к материалу наиболее высокого качества, но и к предельной выгодности производства по всем экономическим показателям.

Таким образом, противоречие между требованием экономики и физико-химической науки как основы построения оптимального технологического процесса оказывается временным и может постепенно устраняться в ходе технического прогресса. Вместе с тем пока это противоречие не устранено целесообразно временно ограничить оптимизацию, соответствующую такому приближению

к оптимальной технологии и повышению качества материала, которое соответствует правой части горизонтального участка кривой, изображенной на схеме, т. е. сохранению наименьшей стоимости производства при наивысшем качестве продукции.

Работы проф. Н. В. Михайлова и его сотрудников в Институте физической химии АН СССР по оптимизации технологии цементного бетона и прежде всего цементно-песчаного бетона без крупных заполнителей для высокопрочных тонкостенных напряженно-армированных стандартных деталей показали, что такое требование вполне осуществимо в производственных условиях. Достижимое при этом снижение в 2 раза стоимости кубометра бетона сопровождается повышением однородности, плотности и прочности бетона, позволяющим получать бетоны с наименьшим расходом цемента при предельно высокой долговечности, практически полной водонепроницаемости и морозостойкости бетона.

То же самое относится к дорожному асфальтобетону и к гидроизоляционным строительным материалам на основе битумов. И здесь самым прогрессивным оказывается наиболее однородный, достаточно высокодисперсный материал без крупного заполнителя — песчаный асфальтобетон. Это устраняет потребность в дефицитных и обычно редко встречающихся лишь в отдельных районах щебне и гравии твердых пород, к тому же часто заменяемых в производстве низкокачественными, малопрочными заполнителями.

Основная задача физико-химической механики заключается в получении высокопрочных твердых тел и материалов, или, иначе говоря, в достижении для твердых тел данного состава наибольшей возможной прочности. Дело в том, что структура реальных твердых тел насыщена множеством дефектов и изъянов. Это относится к отдельным кристаллам и их сросткам, а также и к стеклам, так называемым аморфным твердым телам, переохлажденным и не успевшим закристаллизоваться отвердевшим жидкостям. В таких телах, если их рассматривать как идеальные молекулы, атомы или ионы, простейшие частицы вещества, образующего тело, должны находиться на очень близких расстояниях друг от друга. Однако в реальных телах через каждые несколько сот частиц наблюдаются отдельные резко увеличенные расстояния. Такие местные разрывы не заметны и составляют очень небольшую долю от общего числа расстояний. Но именно эти изъяны или дефекты структуры как раз и являются причиной резко пониженной прочности реальных тел по сравнению с предельно высокой прочностью идеальных твердых тел того же состава и строения, но без дефектов структуры. Действительно, вычисляемая теоретически прочность идеального твердого тела, например кристалла, в сотни или даже тысячу раз больше прочности реального тела того же состава.

Вследствие этого мы имеем возможность значительно — во всяком случае на два порядка — повысить прочность любого тела или

материала, устраняя в нем наиболее опасные дефекты, приближая тем самым прочность его к идеальному пределу. Это можно достичь с помощью физико-химической механики, научно обоснованно перерабатывая вещество, превращая их в твердые тела — материалы или же управляя процессами дополнительной обработки материала для его упрочнения. Для этого надо не только усиливать связи между первичными частицами вещества, образующего тело (его молекулами, атомами или ионами), уменьшая расстояния между ними в правильной структуре тела, но и устранять наиболее опасные дефекты структуры. К этому и сводится задача получения высокопрочных материалов.

Трудно представить себе что-нибудь более фантастическое, чем ту новую технику, которая возникает на основе решения этой задачи. Достаточно сказать, что на том же фундаменте можно будет строить уже не пятиэтажные, а стоэтажные или еще более высокие здания. Все машины, автомобили, самолеты можно будет делать из еще более тонкого листового металла или полимерного материала — пластика. Эти сейчас по необходимости тяжелые машины станут настолько легкими, что их можно будет переносить на руках.

Представим себе теперь, что твердое тело измельчается механическими воздействиями — ударами или истиранием в мельницах. При этом раскрываются самые опасные дефекты в реальной структуре, наиболее слабые места в ней. Отрыв частиц тела происходит именно по этим слабым местам, и, следовательно, образующиеся при измельчении мелкие частицы тела уже не содержат этих наиболее опасных дефектов. Выражаясь точнее, вероятность встречи опасного слабого места в данной частице твердого тела становится тем меньше, чем меньше ее размеры.

Если, измельчая реальное твердое тело любой природы, мы дойдем до частиц, размеры которых примерно такие же, как расстояния между самыми опасными дефектами, то такие частицы уже почти наверняка не будут содержать опасных дефектов структуры, они станут гораздо прочнее, чем крупные образцы того же самого тела. Следовательно, стоит только измельчить твердое тело на достаточно мелкие кусочки, и эти кусочки той же самой природы, того же состава будут наиболее прочными, почти идеально прочными.

Теперь, однако, возникнет вторая задача — объединить эти высокопрочные кусочки в твердое тело нужных размеров и формы, заставить частицы плотно упаковаться и прочно объединиться друг с другом, чтобы получаемая таким образом деталь машины или строительная деталь также стала высокопрочной. Конечно, она будет не столь прочной, как каждое отдельное звено, потому что при объединении этих кусочков возникнут новые дефекты — поры, неплотности. Но все-таки можно значительно повысить конечную прочность детали по сравнению с прочностью первоначального

твердого тела, взятого в крупном образце. Для этого, очевидно, надо предельно плотно упаковать мелкие кусочки твердого тела, полученные в процессе тончайшего измельчения. При таком предельно плотном сближении этих кусочков собственные силы сцепления — молекулярные силы — свяжут их в прочный мелкозернистый агрегат, в прочное высокодисперсное твердое тело.

Наиболее плотная упаковка может быть достигнута при «сварке» или спекании кусочков. Для этого полученный мелкозернистый агрегат надо нагреть, не доводя его, однако, до температуры плавления и вместе с тем подвергая его сжатию прессованием. При повышенной температуре молекулы тела приобретают большую подвижность, и поверхности соседних кусочков-кристалликов подгоняются друг к другу, соприкосновение их происходит по всей поверхности зазоров, пор, так что дефектов почти не остается. Но все же из-за трудностей получения настолько плотной упаковки кусочков твердого тела, чтобы между ними не оставалось промежутков, часто бывает выгоднее связать эти кусочки какой-нибудь промежуточной прослойкой вроде прочно затвердевающего клея или припоя, т. е. не просто сваривать их, а склеивать или спаять друг с другом. Если прослойки затвердевшего клея или припоя между частицами твердого тела будут тоже достаточно тонкими, не превышающими по толщине самих зерен, то и в этих прослойках маловероятно встретить опасные дефекты структуры, вследствие чего такие тончайшие прослойки после затвердевания также будут очень прочными.

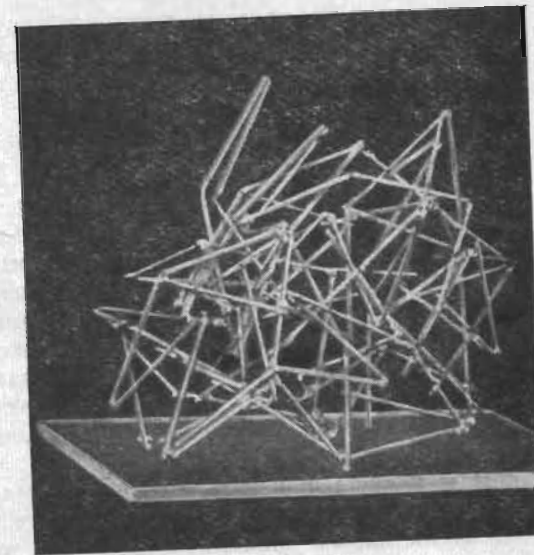
На первый взгляд кажется, что обсуждаемая задача в общем решается просто. Надо все эти мельчайшие зернышки, частицы твердого тела равномерно перемешать и предельно уплотнить высоким давлением с помощью достаточно мощного пресса. И тогда в результате сил сцепления между зернышками мы получим очень прочное тело любой формы и размеров.

В действительности, однако, все обстоит гораздо сложнее. Чем мельче частицы твердого тела, тем большее значение приобретают силы сцепления, возникающие между ними при самом начальном соприкосновении даже без уплотнения. Эти силы сцепления и образуют из зерен рыхлую, но и достаточно прочную дисперсную структуру, которая сопротивляется попыткам перемешать зерна или плотно упаковать их (рис. 2). Отсюда следует, что чем мельче, т. е. прочнее, зернышки, тем труднее их равномерно перемешать или уплотнить, так как этому препятствуют силы сцепления, развивающиеся между ними. Обычные смесители вполне пригодны для перемешивания крупных зерен и жидких или пластичных легко подвижных систем, в которых даже мелкие частицы взвешены в избытке жидкости.

Однако такие смесители типа тестосмесилок или бетономешалок оказываются совершенно непригодными для перемешивания «жестких» — почти сухих или сухих смесей, в которых много

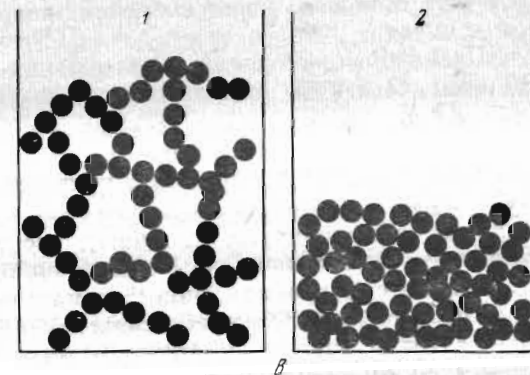
Рис. 2. Модели коагуляционных структур:

А — рыхлая структура на вытянутых (анизометричных) частицах, сцепляющихся концами и ребрами; В — структура из сферидальных (изометричных) частиц с мозаичной поверхностью; Г — образующие цепочки и сетки при плотной упаковке частиц в результате предельной стабилизации, обеспечивающей взаимную подвижность частиц вследствие снижения сил сцепления между ними



очень мелких зерен. Точно так же даже самые мощные прессы при попытке уплотнить такие рыхлые структуры, в которых много мелких частиц, дают плохие результаты. Чем больше давление прессования, тем большими оказываются упругие деформации сжатия таких частиц, тем труднее они перемещаются, заклиниваясь между соседними зернышками, и таким образом крупные промежутки между ними, арочные пространства в рыхлой дисперсной структуре остаются незаполненными.

Если же при попытке обычного прессования порошка из таких мелких частиц в производстве тонкой керамики или металлокерамики и достигается кажущееся уплотнение, то пресс выдает сплошной брак изделий. При сжатии отдельных частиц возникают огромные упругие напряжения, пропорциональные давлениям прессования, которые очень высоки. В результате после снятия давления или после дальнейшего спекания изделий в них наблюдается расслаивание, образуются трещины поперек оси прессования. Чем выше давление, тем больше упругие напряжения, возникающие в изделиях. Эти трудности приводили к отказу от метода тонкого



измельчения. Для крупных частиц эти трудности отпадают — крупные зерна легче перемешиваются и плотно упаковываются, но при этом не могут быть достигнуты высокая прочность и однородность изделия.

Таким образом, возникает сложное противоречие. Однако и тут помогает делу тот же принцип — путь к прочности через разрушение. Если совокупность мельчайших зерен достаточно интенсивно вибрировать, т. е. подвергать их беспорядочным колебаниям с очень малой амплитудой и достаточно высокой частотой (большим числом колебаний в единицу времени), можно разрушить все связи даже между самыми мелкими частицами. При интенсивном вибрационном воздействии можно как бы освободить каждое зернышко от влияния соседних, обеспечить его свободное перемещение в пространстве. В этих условиях легко достигаются полное (предельное) перемешивание и уплотнение с наименьшей затратой энергии.

Нам удалось показать, что в таком случае наибольшая плотность упаковки мельчайших частиц при прессовании достигается под очень малым давлением, давление прессования удается снизить в сотни и даже тысячу раз. Более того, использование высоких давлений при одновременном вибрационном воздействии исключает всякое влияние вибрации, неподвижно заклинивая частицы смеси.

При вибропрессовании с применением очень низких давлений удается достигнуть предельно плотной упаковки зерен за несколько секунд.

Вибрирование может содействовать и последующему спеканию изделия. Упругие напряжения, приводившие к расслоению изделий при прессовании их под высокими давлениями, теперь практически совершенно не возникают, поскольку они, как уже указывалось, пропорциональны приложенному давлению.

Однако сам процесс тонкого измельчения, т. е. предварительного разрушения достаточно прочного твердого тела, требует большой затраты энергии и является малопродуктивным. Известен и другой метод получения очень мелких частиц данного твердого тела — путем не разрушения, а роста. Именно так получают самые мелкие частицы, как говорят, коллоидных размеров; их можно назвать зародышами твердого тела. Получаются они в результате химических реакций при выпадении мельчайших кристалликов из пересыщенных растворов или из сильно переохлажденной жидкости. Именно так и кристаллизуются все металлы и сплавы. При этом с помощью заданного режима охлаждения и различного рода термообработки получают металлы — высокопрочные тела с зернами чрезвычайно малых размеров, лежащими за пределами разрешающей способности оптических микроскопов. Такие металлы с коллоидными структурой и размерами зерен являются особенно высокопрочными, их зернистую дисперсную стру-

ктуру можно обнаружить только с помощью электронного микроскопа.

Но если мелкие частицы твердого тела получены таким путем роста (или, как говорят, конденсацией), то трудности оперирования с ними (перемешивания и уплотнения) в жестких смесях остаются теми же. Здесь приходится также применять вибрационные воздействия для однородного перемешивания и для предельного уплотнения. Именно таким путем получают очень мелкозернистые металлические и неметаллические твердые тела с высокой прочностью (и жаропрочностью), в частности, для новой техники — порошковые тугоплавкие металлы, карбиды — металлокерамические тела, тонкую и огнеупорную керамику.

Такого же рода телами являются и тонкораскристаллизованные стекла, так называемые ситаллы. В размягченном нагревом стекле при определенных условиях возникает множество центров кристаллизации. Получающиеся зародыши кристаллической фазы не растут, а остаются разделенными тончайшими прослойками незакристаллизовавшегося стекла иного состава, чем кристаллическая фаза. Такие коллоидные твердые тела гораздо прочнее обычных стекол, которые, как и реальные крупные кристаллы, всегда пронизаны различными дефектами структуры. Если избавиться от этих дефектов соответствующей термообработкой стекла при высоких давлениях в условиях всестороннего сжатия, то можно получить стекло, близкое к идеальному твердому телу, сохраняющее однородность жидкости. Превращение его в ситалл не вызвало бы повышения прочности, однако ситаллы обладают новыми свойствами по сравнению даже с очень прочными закаленными стеклами почти без дефектов.

В так называемом температурном интервале размягчения ситаллы в отличие от стекол обладают пластичностью. Подобно густым пастам, образованным глинами в небольшом количестве воды, они способны давать остаточные деформации под действием даже небольших напряжений, вызванных внешними силами, а после удаления этих сил сохранять свою форму.

Рассмотрим еще один путь получения высокопрочных мелкозернистых твердых тел — ряда основных строительных материалов и прежде всего цементных бетонов. Цементы выпускаются заводами в виде измельченного клинкера, состоящего из алюминатов и силикатов кальция, образующихся в процессе спекания сырья при высоких температурах. Цемент в виде порошка затворяется с песком, гравием или щебнем и небольшим количеством воды в бетонную смесь. Зерна цемента постепенно растворяются в воде и из образующегося раствора выделяются кристаллики гидратов — новых химических соединений, образуемых составляющими цемента с водой. Вследствие меньшей растворимости гидратов образующийся в воде раствор по отношению к ним оказывается пересыщенным. Процесс последующего твердения бетонной смеси состоит в срастании и переплетении кристалликов образующихся

гидратов, прочно связывающих в монолит зерна песка, куски щебня и гравия.

Для полного использования всего вяжущего вещества — цемента необходимо его измельчить до такой тонкости, чтобы за время твердения бетонной смеси все зерна цемента успели раствориться в воде и превратиться «через раствор» в срастающиеся кристаллики новых гидратных соединений. Однако, как мы уже знаем, мелкие частицы цемента, как и любого твердого тела, трудно перемешать для получения однородной бетонной смеси. В еще большей мере однородное перемешивание и предельное уплотнение смеси затрудняется возникновением множества мельчайших кристалликов — зародышей гидратов новообразований, которые образуются тем быстрее, чем скорее растворяются зерна цемента, т. е. чем тоньше он измельчен. Поэтому в условиях обычной эмпирической технологии считается невозможным применение тонкоизмельченных цементов, а также и мелких песков в качестве заполнителей. В этих случаях для обеспечения необходимой подвижности бетонной смеси приходилось бы разбавлять ее большим избытком воды. Не вступая в реакцию, остающаяся свободной вода оставляла бы при этом в цементном камне — затвердевшем бетоне широкие поры. Они делали бы бетон рыхлым, недолговечным и прежде всего неморозостойким, так как при замерзании воды, проникающей в широкие поры, развиваются большие растягивающие напряжения, которые приводят к разрушению бетона. Если же цемент измельчен недостаточно тонко, в нем остаются крупные зерна, не успевающие раствориться в воде и остающиеся погребенными в затвердевшем бетоне. Вследствие этого применяемый цемент обычно используется по своим вяжущим свойствам только наполовину.

Становится очевидным, что для получения бетона наивысшего качества необходимо управлять процессом приготовления бетонной смеси — ее перемешиванием и уплотнением, беря от цемента, используемого в бетоне, все, что он может дать. Для этого прежде всего необходимо с самого начала затворения смеси разрушать оптимальными вибрационными воздействиями все связи, возникающие между частицами как самого цемента, затворенного минимальным количеством воды, так и между частицами цемента, мелкого заполнителя — песка и мельчайшими кристалликами новых гидратных соединений, в дальнейшем образующих сrostок — цементный камень в отвердевшем бетоне. Такая вибрационная обработка обеспечивает вполне однородное перемешивание самых жестких смесей с очень мелкими частицами и их предельное уплотнение при формовании бетонных и железобетонных изделий — строительных деталей. Вибрационная обработка достаточно большой интенсивности и с различными частотами (3—6—9—14 тыс. колебаний в мин.) должна продолжаться до конца формования изделия.

Вибрационное воздействие при укладке — уплотнении бетонных смесей давно известно и широко применяется. Однако такую вибрационную обработку смеси необходимо проводить в оптимальном режиме. Физико-химическая механика дисперсных структур позволяет это осуществить научно обоснованно. Для этого необходимо знать зависимость эффективной вязкости смесей от интенсивности вибрационного воздействия — его частоты при данной амплитуде или (учитывая возможность изменения частоты и амплитуды) от мощности вибрационного воздействия или же от вибрационного ускорения. Достижение наименьшей эффективной вязкости смеси под действием вибрирования указывает на достижение наибольшей подвижности смеси (величины обратной вязкости) и, следовательно, определяет оптимальный режим вибрирования.

Оптимальное вибрационное воздействие и определяется как приводящее к наибольшей подвижности предельно жестких бетонных смесей. Такие смеси без вибрирования производят впечатление сухих и сыпучих. Только в условиях вибрационной обработки, приближающейся к оптимальной, они становятся однородно-пластичными, и их поверхность приобретает характерный блеск. Это объясняется тем, что без вибрации мельчайшие частицы объединяются силами сцепления в пространственную рыхлую структуру — каркас. В нем механически удерживается свободная вода, которой не хватает для образования однородной пластичной смеси — пасты.

Под действием достаточно интенсивного вибрирования, близкого к оптимальному, ячейки такой рыхлой структуры разрушаются, свободная вода высвобождается и ее хватает для получения пластичной смеси. Вода равномерно распределяется между всеми частицами и даже предельно жесткая смесь, соответствующая минимальному количеству жидкости, становится пластичной. Термин «оптимальное вибрирование» имеет еще и тот важный смысл, что применение более интенсивных вибрационных воздействий не только бесполезно (оно вызвало бы излишний расход энергии на производство бетона), но и вредно. Вибрационные ускорения выше некоторого критического значения вызывают характерное «распухание» вибрируемой смеси, ее разрыхление, препятствующее уплотнению. Такое вибрирование по интенсивности выше оптимального режима. Оно также находит техническое использование в форме «виброкипящего слоя», резко ускоряя тепло- и массообмен между частицами дисперсного твердого тела и окружающей средой, например для интенсификации процессов сушки и в различных химических реакциях.

Вибропрессование в порошковой металлургии, металлокерамике, тонкой и огнеупорной керамике также должно соответствовать оптимальным режимам вибрации, вызывающим наибольшую подвижность частиц смеси, а потому и наиболее легкую ее уплотняемость при наименьших давлениях с достижением наибольшей однородности спекаемого изделия, с наименьшими внутренними напряжениями или практически с полным устранением этих напряжений. Это было показано в работах проф. Н. С. Горбунова, проф. В. И. Лихтмана и И. Г. Шаталовой с сотрудниками в Институте физической химии АН СССР.

Однако для того, чтобы оптимальная вибрационная обработка соответствовала наименьшим вибрационным ускорениям (и наименьшей затрате потребляемой мощности), необходимо одновременно применять добавки поверхностно-активных веществ, вводимых в обрабатываемую смесь (например, в воду затворения бетонной смеси). Молекулы таких поверхностно-активных веществ покрывают все поверхности мельчайших частиц тонким слоем. Эти адсорбционные слои препятствуют сцеплению частиц в рыхлую структуру, облегчают и на некоторое время сохраняют состояние разрушенной структуры, т. е. предельно высокой подвижности смеси, обеспечиваемое вибрацией. Оба вида воздействий — механическое (вибрационное) и физико-химическое (введение добавок поверхностно-активных веществ) взаимно усиливают друг друга, облегчая в конечном счете получение оптимальных условий технологического процесса и изделий наивысшего качества с однородной плотной и прочной структурой.

Использование физико-химических воздействий при изготовлении бетонных и цементно-песчаных смесей (добавка поверхностно-активных веществ, электролитов — солей и зародышей гидратных новообразований, изменение дисперсности цемента и температуры) позволяет управлять процессами твердения, ускоряя их и улучшая дисперсную структуру и свойства образующегося цементного камня и затвердевшего бетона. Работами кафедры коллоидной химии МГУ (доктор хим. наук Е. Е. Сегалова с сотрудниками) показано, что изменение физико-химических условий твердения позволяет управлять образующейся структурой срастания кристалликов новообразований — продуктов гидратации в самых широких пределах.

Так, например, можно уменьшать или увеличивать размеры образующихся и срастающихся кристалликов, значительно замедлять процесс развития прочной структуры на стадии приготовления смеси и формования изделия и резко ускорять процесс твердения после того, как изделие уже сформовано. Повышенное пересыщение водной среды при растворении вяжущего вещества — цемента ведет к срастанию кристалликов образующегося гидрата и, следовательно, к повышению прочности. Но наряду с этим оно влечет и возникновение высоких внутренних напряжений в твер-

деющей и уплотняющейся структуре, что понижает ее прочность. Вводя готовые кристаллики гидратных новообразований и сильно снижая, таким образом, пересыщение водной среды, можно ускорить процесс гидратации цемента, т. е. перевода его зерен через раствор в кристаллики гидратного новообразования. Но эти кристаллики, однако, остаются не срастающимися, структура твердения не развивается, а искусственный камень со свойственной ему прочностью не возникает.

Совместное действие механических (оптимальное вибрирование, прессующее давление) и физико-химических (добавки) факторов позволяет особенно эффективно управлять процессами образования однородной, плотной и прочной структуры создаваемого материала.

Разработанная на основе закономерностей физико-химической механики усовершенствованная технология бетона, близкая к оптимальной, дает возможность использовать в бетонах и достаточно мелко измельченные цементы и мелкие местные пески, ранее считавшиеся непригодными для этого. При этом расход цемента на 1 м^3 бетона с обычным крупным заполнителем — щебнем или гравием снижается почти в 2 раза, а качество бетона резко повышается; он становится практически водонепроницаемым и вполне морозостойким. Прочность его на одноосное сжатие может быть легко доведена до 600—800 и даже до 1000 кг/см^2 и выше, тогда как обычно выпускаемый бетон имеет прочность не более 400 кг/см^2 . Усовершенствованная, приближающаяся к оптимальной, технология позволяет изготавливать цементно-песчаный бетон без крупных заполнителей, что вдвое снижает стоимость бетона.

Щебень хорошего качества обычно дефицитен и очень дорог, а песчаный бетон по принятой (далекой от оптимальной) технологии всегда получается плохим — рыхлым, недолговечным и требующим большого расхода цемента. Только близкая к оптимальной новая технология открывает возможность получения высококачественных предельно жестких бетонов, включая и песчаный бетон без крупного заполнителя и с расходом цемента на 30% меньшим, чем в обычном бетоне. Такой песчаный бетон высокого качества позволяет изготавливать тонкостенные высокопрочные бетонные изделия нового типа, рационально армированные напряженной стальной струной. Таковы, например, плиты, доски в сортаменте, облегченные шпалы, водонапорные трубы, лотки и тубинги, элементы сборного железобетона для гидроэнергетического строительства.

Подобный бетон вследствие высокой плотности и однородности издаст при ударе звенящий звук в отличие от глухого звука в обычном бетоне. Звуковые колебания при распространении в песчаном бетоне затухают в значительно меньшей степени, чем в обычном.

Оптимальная технология позволяет получать цементный виброколлоидный клей — смесь тонкомолотого цемента с малым коли-

чеством воды и добавкой поверхностно-активного вещества (0,2% лигносульфоната кальция ССБ). При предельном вибрировании эта смесь становится пластичной и обеспечивает весьма прочную адгезию поверхностям бетона. Тонкие прослойки такого клея, быстро отвердевая, объединяют бетонные детали в монолит без сварки арматуры, позволяют осуществлять высококачественный ремонт поверхностного слоя дорожных или аэродромных бетонных покрытий, наклейку облицовочных плиток и придают обычному бетону достаточно высокую водонепроницаемость, повышая его стойкость. При испытаниях на изгиб в условиях, когда опасное сечение проходит по шву склейки, излом образца всегда развивается вне этого шва. Затвердевший «каменный клей» оказывается наиболее прочным элементом клееной конструкции.

Общепризнано, что бетон высокого качества должен готовиться на основе жестких смесей, содержащих возможно меньшее количество воды, остающейся свободной после твердения. Однако только новая технология, близкая к оптимальной, позволяет использовать предельно жесткие бетонные смеси со всеми их преимуществами, связанными с высокой плотностью и прочностью бетона. В условиях обычной эмпирической технологии возрастание прочности с уменьшением водоцементного отношения (В/Ц) завершается резким максимумом, после которого при дальнейшем уменьшении содержания воды прочность бетона падает вследствие невозможности равномерно перемешать и хорошо уплотнить жесткую бетонную смесь принятыми методами. Приближение же к оптимальным технологическим режимам, т. е. научно обоснованное усовершенствование технологии, позволяет переходить к еще более жестким смесям, неуклонно повышая прочность путем достижения предельно высокой подвижности смеси оптимальным вибрированием с добавками поверхностно-активных веществ.

Кроме основной задачи управления процессами зарождения и развития дисперсной структуры материала для получения материалов с заданными свойствами, определяемыми его структурой, физико-химическая механика решает и вторую, не менее важную задачу. Это — задача управления процессами деформации и разрушения дисперсных структур (структурированных систем) и твердых тел различного рода в зависимости от особенностей их строения и состава. Практическое значение этой задачи сводится прежде всего к управлению процессами обработки твердых тел — металлов, горных пород, стекол, пластиков — давлением и резанием, дроблением и в особенности тонким измельчением, к научному обоснованию технологии этих процессов. Они всегда относились к области механической технологии, но теперь мы хорошо знаем, что они оказываются всегда сложными физико-химическими процессами. В управлении ими равноправно участвуют физико-химические, механические и температурные воздействия, объединенные в неразрывный комплекс.

Наиболее общим видом физико-химического воздействия на процессы деформации и разрушения твердых тел надо считать влияние адсорбции поверхностно-активной среды и малых добавок адсорбирующихся веществ, так называемый эффект адсорбционного понижения прочности и адсорбционного облегчения деформаций. При адсорбции любого вещества на поверхности твердого тела наблюдается избыток свободной энергии, содержащейся в поверхностном слое, т. е. поверхностная энергия всегда понижается. Значит понижается и работа образования новых поверхностей, развивающихся при деформациях, предшествующих разрушению при возникновении зародышевых трещин.

Это происходит потому, что свободные молекулярные силы на поверхностях, определяющие избыток свободной энергии в поверхностных слоях, компенсируются адсорбцией наиболее поверхностно-активных молекул или ионов. Если такая адсорбция успевает произойти в процессе развития новых поверхностей при деформациях, предшествующих разрушению, то работа деформации, как и работа разрушения, а следовательно и прочность деформируемого твердого тела, может сильно понизиться. Тонкое измельчение весьма твердых материалов становится невозможным в отсутствие поверхностно-активной среды или адсорбирующихся добавок, облегчающих разрушение даже самых мелких, а потому и наиболее прочных зерен твердого тела.

Пластическая деформация — пластическое течение металлов под влиянием внешних сил, по современным представлениям, сводится к зарождению, движению вдоль плоскостей скольжения и выходу на внешнюю поверхность особого рода линейных дефектов структуры реальных тел — дислокаций. Эти процессы выражаются в развитии новых поверхностей и могут быть значительно облегчены понижением поверхностной энергии в результате адсорбции. Поэтому, например, содержащие поверхностно-активные вещества смазки адсорбируются не только на внешних поверхностях металлов, участвующих в процессах трения, но и адсорбционно-пластифицируют тонкие приповерхностные слои металла, облегчая их пластическое течение. Это обстоятельство становится решающим в области высоких давлений: пластифицированный в тонком слое металл как бы смазывает сам себя — образуется более гладкая поверхность, происходит быстрая приработка поверхностей сопряженных деталей машин и механизмов в узлах трения.

Таким образом, в области высоких местных (локальных) давлений поверхностно-активные смазки ускоряют износ первоначально шероховатых поверхностей. На этой начальной стадии (приработки) износ оказывается полезным, так как ускоряет получение гладкой поверхности, что в свою очередь приводит к резкому уменьшению давлений, распределению их на большие поверхности истинного контакта, а следовательно, и к устранению

пластической деформации поверхностных слоев металла. В этих условиях сохраняется только обычное, внешнее действие смазки — разделение сопряженных поверхностей металлов тонким смазочным слоем.

Адсорбционное пластифицирование металлов в тонком слое определяет действие поверхностно-активной смазки в процессах обработки металлов как давлением, так и резанием. Такие процессы обычно оказываются невозможными в отсутствие поверхностно-активной смазочной среды, которая не позволяет избыточной, а потому вредной пластической деформации обрабатываемого металла распространяться глубоко под его поверхность и, наоборот, сосредоточивает эту деформацию в тончайшем приповерхностном слое. Это приводит к резкому снижению работы и усилий, применяемых для проведения процесса, а также к уменьшению износа ценного инструмента и повышению качества получающейся поверхности изделия (работы проф. В. И. Лихтмана и проф. С. Я. Вейлера с сотр. в Институте физической химии АН СССР).

С другой стороны, в условиях не очень высокой температуры (повышение которой всегда благоприятствует пластической деформации) и при значительном понижении поверхностной энергии в результате адсорбции энергетически более выгодным может оказаться не пластическое течение, а хрупкое разрушение металла — развитие в нем трещины на основе скопления дислокаций вдоль одной из плоскостей скольжения.

Такие резко выраженные явления адсорбционного понижения прочности, т. е. перевода металлических монокристаллов и мелкозернистых поликристаллических металлов из пластичного состояния в хрупкое, были нами установлены в ряде случаев. Примером может служить опыт растяжения монокристалла цинка в виде проволоки диаметром около 1 мм или изгиба пластинки из обычного мелкозернистого цинка. В обычных условиях в обоих случаях наблюдается значительная пластическая деформация без разрушения. Однокристалльная проволока растягивается, удлиняясь в десятки раз. При этом плоскость скольжения, первоначально образовавшая угол около 45° с осью — направлением растяжения, наклоняется все ближе к этой оси, так что первоначальная проволока круглого сечения превращается в ленту.

При нанесении же на поверхность цинка (освобожденную от окисной пленки травлением или легким процарапыванием) небольших количеств ртути или галлия, однокристалльная проволока под влиянием весьма слабых растягивающих усилий хрупко разрывается с образованием зеркальной плоскости скола — плоскости спайности, которая обычно функционировала в качестве плоскости скольжения и потому не могла быть обнаружена непосредственно. При этом в десятки раз понижается прочность и соответственно уменьшается предельная деформация, становящаяся очень малой, наступает охрупчение. При нанесении капельки поверх-

ностно-активного жидкого (легкоплавкого) металла на поверхность изгибаемой цинковой пластинки (именно на ту ее сторону, в которой сосредоточены растягивающие напряжения) пластинка хрупко ломается без заметной остаточной деформации, т. е. без изгиба.

Именно этим объясняется резко пониженная прочность ряда металлов и сплавов при высоких температурах, особенно в присутствии легкоплавких поверхностно-активных примесей, покрытий или припоев. При значительно же меньших напряжениях или при еще более высокой температуре те же поверхностно-активные вещества могут вызвать универсальный эффект облегчения пластической деформации — адсорбционное пластифицирование, обратное охрупчению. Таким образом, открываются широкие возможности управления процессами деформации и разрушения твердых тел путем физико-химического адсорбционного воздействия.

Теперь мы знаем, какими путями решается задача получения и обработки высокопрочных и долговечных материалов — разнообразных мелкозернистых твердых тел с заданными свойствами и структурой — в оптимальных технологических процессах. Оптимальность этих процессов определяется тем, что при наименьших затратах ценного сырья и энергии и наибольшей производительности оборудования они дают продукцию — материалы и изделия — наивысшего качества. Именно к таким материалам относятся цементные бетоны, асфальто- и полимер-бетоны, асбестоцементные изделия и другие строительные материалы для жилищного, дорожного, промышленного и гидротехнического строительства, изделия порошковой металлургии, металлокерамика, тонкая керамика и огнеупоры, жаропрочные и стойкие сплавы для новой техники, материалы на основе полимеров с тонкодисперсными и волокнистыми наполнителями.

Физико-химическая механика обосновывает научно оптимальные процессы производства и обработки всех таких материалов. Эти материалы являются новыми независимо от того, из каких веществ они получаются — старых, давно уже известных или только что вновь синтезированных. В самом деле, материалы, приготовленные по оптимальной технологии, значительно, иногда неузнаваемо отличаются своими высокими качествами от материалов того же состава, т. е. изготовленных из тех же веществ, но по старой научно не обоснованной технологии, обычно очень далекой от оптимальной. Таково еще одно из новых актуальных направлений физико-химической науки, непосредственно способствующее техническому прогрессу.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СОВРЕМЕННОМ И ИСТОРИЧЕСКОМ АСПЕКТАХ¹

доктор технических наук

И. Л. ЗНАЧКО-ЯВОРСКИЙ

В последнее время часто задают вопрос, который уже становится тривиальным: если XIX век был известен как век пара и электричества, то как назвать наше столетие? Век атомной энергии и век завоевания воздуха и космоса; век полимерных материалов; век радио, телевидения и электроники; век кибернетики и электронно-счетных машин; век химизации и механизации сельского хозяйства; век новых медицинских средств и продления жизни...?

Против каждого из этих определений (а их перечень мог бы быть продолжен) трудно возразить потому, что невиданное ранее ускорение темпов развития современной науки влечет за собой самые разнообразные новые виды техники и отрасли производства, значение которых трудно переоценить.

Совершенствование техники, как известно, во все времена и у всех народов вызывалось практическими потребностями и было связано с прогрессом хозяйственной деятельности, индустриального развития и культуры общества². Но особенно ярко это проявилось в период второй половины XVIII — первой половины XIX в., отмеченный духом пылкости, широтой, независимостью и порой революционностью в научных исследованиях и технических усовершенствованиях, глубокими сдвигами в социально-экономическом развитии общества, необычайным ростом потребностей и развитием производительных сил.

Замечательные открытия XVIII в. в химии и физике явились предпосылками создававшихся тогда научных основ химии и технологии различных производств, в том числе и силикатных. Тео-

¹ Обсуждаемые в статье вопросы общего характера, относящиеся к проблеме новых материалов в целом, рассматриваются на конкретном примере развития силикатных материалов.

² Наиболее существенными факторами развития любой отрасли техники или производства обычно являются: установление на практике недостатков применяемых материалов (продуктов производства); успехи науки (или накопление опыта), позволяющие объяснить эти недостатки и разработать методы (включая сюда и изыскание лучшего сырья) изготовления лучших материалов; совершенствование механического оборудования (или орудий производства), дающее возможность расширения и удешевления производства с устранением (или уменьшением) применения ручного труда; развитие других отраслей техники (технологии и строительства), вызывающее увеличение требований к качеству, свойствам продукции данного производства. Природа этих факторов определяет очень медленный прогресс производства в докапиталистический период и, напротив, очень быстрый, ускорющийся прогресс в периоды развития капитализма и особенно социализма.

рия флогистона к этому времени позволила объединить и обобщить разрозненные ранее эмпирические данные. Большое значение имели теоретические и практические работы в области качественного и количественного анализа. Учение о химических элементах в сочетании с количественным химическим анализом подготовляло почву для развития химической атомистики и разъяснений в познании вещества.

Возникали предпосылки для радикально новых представлений о теориях образования (обжига) и твердения (службы) вяжущих веществ, являющихся научной основой их производства и применения. Кажется, в наиболее ранней вариации эта тема звучит у Витрувия в 13 г. до н. э., а в наиболее современных вариациях — у Дж. Бернала и других ученых нашего времени. Различие в этих вариациях велико и является мерилем научного прогресса за два тысячелетия.

Гипотетические первичные элементы или начала всех вещей античных философов и естествоведов (земля, вода, огонь и воздух), признававшиеся Витрувием в его теории процессов обжига и твердения извести, признавались и последующими учеными долго, вплоть до работ Р. Бойля в XVII в.

Дж. Блэк в 1756 г. исследовал и раскрыл сущность процесса обжига магнезии и извести, показал сложный состав этих веществ, принимавшихся до того (и даже в таблице атомных весов Дж. Дальтона в 1803 г.) за элементы, и установил, что обжиг их приводит к удалению из исходного сырья углекислого газа («связанного воздуха», обнаруженного еще в 1710 г. Я. Б. ван-Гельмонта). Работы Блэка имели первостепенное значение для химии и технологии вяжущих веществ, а вытекающие из них и из работы 1808 г. Г. Дэви научные основы рационального процесса обжига извести — важнейшего тогда вяжущего — практически установил 80 лет спустя (1836 г.). Ж. Л. Гей-Люссак, К. В. Шееле и Дж. Пристли, последователи теории флогистона, в 1772 и 1774 гг. открыли кислород («огненный безфлогистонный воздух»). Все эти выдающиеся открытия в области газовой (пневматической) химии позволили А. Л. Лавуазье (также открывшему кислород или «жизненный воздух») разрешить в 1775—1777 гг. старую загадку горения и создать антифлогистическую кислородную теорию горения и окислительно-восстановительных процессов, столь важных для многих отраслей техники. Общеизвестен вклад М. В. Ломоносова в химию, физику и технологию в это время.

Блестящее развитие естествознания, основанное на экспериментальных исследованиях и критическом освоении достижений прошлого, привело к необычайному прогрессу, отчасти революции в различных отраслях техники и строительства. Однако недостаточные средства связи и взаимной информации (даже в пределах одной страны) разобщали исследователей и новаторов разных стран и задерживали прогресс, препятствовали тому, чтобы он

стал всеобщим³. Другая причина этого заключалась в недостаточно подготовленной в ряде стран общей социально-экономической базе для технического прогресса.

Несмотря на наличие единой в конечном счете цели и взаимодействия в развитии отдельных отраслей техники в связи с промышленным переворотом в Англии, отдельные составляющие этого развития в различных (иногда даже одних и тех же) отраслях, как и работы ученых и техников соответствующих специальностей, обычно протекали разобщенно, а не комплексно. Как правило, они проходили последовательно и одновременно (хотя и с небольшими промежутками времени, а иногда и накладываясь), а не параллельно и одновременно.

И другая особенность. Несмотря на имевшиеся определенные успехи химии (как и физики), в соответствии с уровнем практических возможностей и установившимися традициями, ведущим началом многообразного прогресса в технике чаще являлась механика (в широком, обобщающем понимании этого слова как комплекса технических знаний). Исходя из «внешних» свойств материи, она своими новыми процессами и орудиями производства открывала путь для более тонкого в отдельных деталях приложения химии к тем или иным областям производства с минимальным хотя бы учетом внутренних причин и связей между явлениями. Однако замедленное, иногда неправильное восприятие техниками научных основ химии задерживало эффективное использование подготовляемых для этого механикой возможностей.

Так, например, на протяжении очень длительного времени люди многократно подходили вплотную к открытию основного вяжущего нашей современности — портландцемента. Но под влиянием неправильных теоретических представлений об опасности обжига сырья до спекания отбрасывали случайно спекавшийся клинкер (наиболее ценную часть, представляющую подлинный портландцемент) как брак и отходили назад к менее совершенному романцементу. Теория отставала от практики и тормозила ее. Этому способствовало и то, что наряду с учеными-внедрителями новых идей существовали и ученые-романтики, для которых радость познания превосходила стремление извлечь из него практическую выгоду для общества.

Современная научно-техническая революция, свидетелями, а отчасти и участниками которой мы являемся, имеет свои характерные особенности, отличающие ее от предыдущей революции в науке и технике. Она протекает практически (не считая различия в отдельных деталях) одновременно, но с различными интенсивностью и последствиями в ведущих странах двух социальных систем в условиях их соревнования и в период, когда наука в значитель-

³ Так, например, важнейшее научное открытие свойств гидравлической извести Смитом в Англии в 1756 г. было независимо повторено в разных странах за время до 1830 г. по меньшей мере шесть раз.

ной мере заменила практический опыт, а средства связи и информации «сократили» расстояния.

Масштабность и универсальность (многогранность) современных научно-технических проблем, с одной стороны, и предельная эффективность комплексных исследований на стыке ряда отраслей науки и техники — с другой, оставляют единственно возможной разработку этих проблем силами крупных коллективов, объединяющих ученых и техников самых разнообразных специальностей. Наибольшее выражение это находит в разработке важнейшей научно-технической проблемы современности — освоения космоса. При этом характерным является как сотрудничество различных отраслей науки и техники в осуществлении одной и той же общей задачи (проблемы), так и выполнение одной и той же отрасли различных частных задач. Наконец имеет место и соревнование нескольких отраслей (или разделов одной и той же отрасли) в оптимальном решении одной и той же задачи различными средствами. Примером этому может служить задача осуществления защиты (или замены) металла в летательных аппаратах в условиях сверхзвуковых скоростей и очень больших высот от действия эрозии, колеблющихся температур и нагрузок различными новыми средствами химии и технологии стекла, керамики, металло-керамики и т. д.

Едва ли возможно или по крайней мере очень затруднительно выделить отрасли науки и техники, определяющие современную научно-техническую революцию. При освоении космоса, например, баллистика, математика, физика и ряд технических дисциплин обеспечивают движение ракеты, а радиотехника и телевидение, телемеханика и электроника — управление и контролирование ракеты в полете; химия и химическая технология предоставляют эффективное горючее, устойчивые конструкционные и защитные материалы с заданными свойствами, соответствующими исключительно тяжелым условиям эксплуатации; наконец, физиология, биология и другие естественные науки создают условия жизнедеятельности космонавта. Все эти и другие отрасли науки и техники взаимодействуют здесь в неразрывном комплексе, исключение из которого любой из них невозможно без угрозы целому.

Можно, однако, утверждать, что в отличие от революции XVIII—XIX вв. теперь химия и химическая технология не замыкают, а в определенной, значительной мере открывают прогресс в науке и технике, медицине, сельском хозяйстве и т. д. Как подчеркивает академик Н. Н. Семенов, революция в естествознании конца XIX — начале XX в. привела не только к огромному количественному увеличению объема научных знаний, но и к качественным изменениям самой науки. От установления в XIX в. «внешних» свойств материи и формальных связей между явлениями природы ученые перешли в XX в. к выяснению скрытых внутренних причин, определяющих эти «внешние» свойства и явления.

Познание внутреннего строения материи, проникновение в структурные недра атомов в первые два десятилетия XX в. углубили революцию в естествознании и привели к возможности сознательного воздействия на вещество для придания ему требуемых заданных свойств. В физике новые возможности привели ко многим открытиям в области твердого тела. В современной химии и технологии они находят наиболее существенное выражение в синтезе новыми методами новых конструкционных и строительных материалов с заданными регулируемым свойствами вещества, с новым его качеством, а также в совершенствовании или модифицировании традиционных материалов. При этом последние достижения необычайно интенсивно развивающейся теперь неорганической химии выдвигают на первый план неорганический синтез, сулящий такое многообразие ценных свойств новых материалов, которое недоступно продуктам органического синтеза. В частности, большое значение приобретают синтез и превращения неорганических, прежде всего силикатных высокомолекулярных соединений, по ряду свойств превосходящих органические полимеры.

Такой прогресс в естествознании как бы по детонации вызвал и современную техническую революцию. Так, в частности, новые и модифицированные силикатные и другие материалы, отчасти являющиеся ее проявлением в соответствующих производствах, в свою очередь служат необходимым условием и предпосылкой для осуществления подлинно революционных качественных замыслов в других, разнообразных отраслях науки и техники. Это позволяет присоединить к длинному ряду привычных эпитетов нашего столетия еще один: «век новых материалов».

Наибольшие достижения и важнейшие задачи химии силикатов, связанные с современным научно-техническим прогрессом, приходится преимущественно на определенные разделы химии и технологии стекла, керамики, огнеупоров и в значительно меньшей степени — цементов. Остановимся на некоторых из них, освещенных в специальной литературе, опубликованной в различных странах.

Стекло

Прогресс многих отраслей промышленности и техники, медицины и научных исследований, сельского хозяйства и быта предъявляет увеличивающиеся и усложняющиеся требования к ассортименту материалов и изделий из стекла с измененными или совершенно новыми специфическими свойствами. Некоторые отрасли новой техники нуждаются в стеклообразных материалах, сочетающих сверхтермостойкость и химическую стойкость, высокую прочность и малый удельный вес. Для самолетов со сверхзвуковой скоростью и очень высоким потолком необходимы стекла, пропускающие

инфракрасные лучи различной длины волн. Возрастает применение специальных стекол различных составов для пропуска или поглощения лучей определенной длины волн. Особенно сложный комплекс оптических, механических, химических свойств и стойкости против действия высоких (около 1200°) температур, ультрафиолетовой радиации и инфракрасного излучения требуется от стекла для космических кораблей и искусственных спутников Земли.

Получен ряд новых типов стеклянных волокон с повышенной механической прочностью и стойкостью против тепловых, химических и радиационных воздействий. На основе создаваемых стекол со специальными свойствами интенсивно развиваются производство и применение стеклянных нитей, волокон и разнообразных из них изделий текстильного, промышленного и строительного назначения. Высокая (в 2—3 раза выше, чем у стальной проволоки) прочность на растяжение, эластичность и химическая стойкость стекловолокна делают его эффективным материалом для армирования пластмасс, цемента и бетона в стеклопластах, стеклоцементе, стеклобетоне. Оно используется также для изготовления термопластических, тепло- и звукоизоляционных материалов.

Стеклоткань из гибких нитей свинцового стекла — наилучший поглощающий материал для защиты от тепловой радиации и гамма-излучения, а ткани с содержанием бора и кадмия поглощают нейтроны. Стеклянное волокно, содержащее трехокись урана, двуокись тория, плутоний, является эффективным ядерным горючим в реакторах, по ряду свойств превосходящим традиционное их топливо.

Одной из наиболее перспективных задач является дальнейшая разработка новых стеклокристаллических материалов, занимающих промежуточное положение между стеклом и керамикой и называемых у нас ситаллами, а за границей — стеклокерамикой, стеклянным фарфором, фотокерамом, пирокерамом и т. д. Расплаву стекла путем соответствующей термической его обработки с принудительной, управляемой кристаллизацией придаются заданные фазовый (стекло — кристалл) состав, структура, физико-химические и технические свойства.

Получаемые стеклокристаллические (по существу микроструктурно кристаллические, с 5—15% стекловидной фазы) материалы с исключительно тонкозернистой, равномерной микроструктурой по твердости и прочности на сжатие не уступают чугуну и легированной стали, но легче их в три раза, а по износоустойчивости, химической и термической стойкости превосходят их и каменное литье. Высокая прочность стеклокристаллических материалов при ничтожном термическом расширении (оно может быть и большим) предопределяет их исключительную термостойкость и упругость. У этих материалов высокая, гораздо выше, чем у исходных стекол, температура размягчения, четко выраженная температура

плавления без широкого (как у стекла) интервала размягчения, малое изменение прочности при нагревании до 850° . Они высокоустойчивы против действия сильных (кроме плавиковой) кислот и особенно щелочей. Исключительно низкие диэлектрические потери при высоких частотах и температурах и высокая диэлектрическая постоянная при высоких частотах делают их превосходными изоляторами. Стеклокристаллические материалы в определенной мере являются потенциальными высокоэффективными заменителями металла, бетона и железобетона, естественного камня, дерева, отделочных и других традиционных материалов в гражданском, промышленном и дорожном строительстве. Из них изготавливают трубы и химическую аппаратуру, детали разнообразных машин, радио- и электроизоляторы, носовые конусы-обтекатели, защищающие приборы управляемых снарядов от разрушительного действия окружающей среды⁴ и пропускающие дециметровые волны. Специальные цементы на основе стеклокристаллических материалов используются для спаивания стекол, керамики, металлов в различных отраслях техники.

Неисчерпаемыми запасами дешевого исходного сырья для производства стеклокристаллических материалов являются отходы стекольного производства, металлургические шлаки и распространенные горные породы.

Большое значение в новой технике приобретают стеклопласты, которые отличаются коррозионноустойчивостью, радиопрозрачностью, а по легкому весу и высокой удельной прочности превосходят сталь и дюралюминий. В США из них изготавливают корпуса автомашин, судов, вагонов, элементы самолетов, резервуары, стеновые панели, купола зданий и дымовые трубы для отвода и дожигания агрессивных газов, кожухи телевизионных башен-антенн, теплозащитные наружные оболочки капсул, радарные калпаки и корпуса двигателей ракет и т. д. Предполагается, что к 1970 г. половина конструкционного веса управляемых снарядов и космических аппаратов будет приходиться на стеклопласты.

Крупные успехи достигнуты в создании различного типа защитных стеклообразных (эмалевых), силикатных и комбинированных жаростойких покрытий и изысканий способов нанесения их на разнообразие новейшие материалы новой техники. В электротехническую, радиотехническую и строительную промышленность внедрены новые органосиликатные защитные материалы, удачно сочетающие свойства кремнийорганических полимеров и тугоплавких керамических оксидов.

Важнейшей научной задачей остается разработка общей теории строения стеклообразных веществ, совершенствование теории расчета свойств стекла в зависимости от состава и строения, развитие методов синтеза различных стекол.

⁴ Аэродинамическое давление, высокие температуры, термические удары, эрозия от дождевых капель, снега, пылинок.

Керамика

Ряд разделов новой техники предъявляет специфические требования в области керамики. Так, строительство и эксплуатация реактивных самолетов и ракет выдвинули проблемы, связанные с синтезом минералов, стойких в газовых потоках сверхзвуковых скоростей. От этих минералов требуются устойчивость в нейтральных полях высокой интенсивности, термическая и химическая стойкость в среде раскаленных газов.

Важнейшее значение приобретает новая, или техническая, керамика, т. е. изделия из чистых окислов (оксидная керамика), и керамико-металлические композиции (керметы), приобретающие в результате взаимодействия исходных компонентов совершенно новые специфические свойства. Специальные окисные высокоогнеупорные материалы, обладающие энергетической и термической стабильностью атомов в решетке огнеупорных окислов, находят все более широкое применение в радиотехнике, ракетостроении и, по-видимому, найдут его в устройствах по прямому преобразованию тепловой и химической энергии в электрическую.

Для керметов характерны высокая механическая и термическая прочность, очень высокая огнеупорность, твердость и износостойчивость. В сложных условиях воздействия коррозии и эрозии, переменных температур и нагрузок, в которых покрытия из легких металлов пластичны, но неустойчивы, а оксидные покрытия — устойчивы, но хрупки, керметы удачно сочетают пластичность легких металлов с жаростойкостью оксидов. Это определяет эффективность использования керметовых покрытий для защиты конструкционных материалов (чугуна, стали, графита) в машинах и аппаратах и перспективность разработки (наряду с жаропрочными сплавами, защищаемыми жаростойкими керамическими покрытиями) конструкционных материалов типа керметов для реактивных двигателей самолетов и для ракет.

При испытаниях в США ряда керамических материалов для передней кромки крыла сверхзвуковых беспилотных летательных аппаратов при возможных скоростях около $1500-4000$ м/сек, высотах $30-150$ км и рабочей температуре передней кромки крыла $1370-1650^{\circ}$ наиболее пригодным оказался графит. Недостатком его явилась низкая прочность (по сравнению, например, с прочным карбидом кремния). Разрабатываются композиции графита с другими материалами, в том числе со стеклом.

Нарастающими темпами развиваются исследования и производство новых видов тонкой керамики, особенно для нужд электро- и радиотехники. Это в первую очередь новые материалы в виде радиофарфора, магнитно-керамических изделий, сегнетоэлектриков, полупроводниковой керамики и, наконец, керамических материалов для радиоэлектроники и монокристаллов для квантовых генераторов. Создаются новые типы керамических материалов для

различного рода преобразователей энергии, работающих в условиях высоких температур и сильной щелочной агрессии. Созданы и в возрастающих количествах расходуются радиопрозрачные материалы, пропускающие радиоволны без поглощения.

Разработаны и исследованы волокнистые синтетические силикаты (типа природных асбестовых) с повышенными термомеханическими свойствами, представляющие собой своеобразные неорганические вискерсы (усы).

Многочисленные исследования направлены к разрешению разнообразных теоретических и практических вопросов, связанных с совершенствованием известных и синтезом новых эффективных керамических и огнеупорных материалов.

Цементы и другие вяжущие вещества

Одно из ведущих направлений дальнейшего развития химии и технологии цемента заключается в разработке теоретических основ регулирования заданных свойств цемента, его качества, долговечности и создании новых специальных цементов. Наряду с совершенствованием цементов как традиционных материалов возрастает значение приобретения использования их в качестве модифицированных вяжущих, получающих новые ценные свойства в результате сочетания цемента, например, с полимерами в полимерцементном бетоне, со стеклом в стеклоцементе, стеклобетоне и т. д. Полимерцементные составы выгодно отличаются от обычного цементного бетона повышенной плотностью, прочностью при изгибе и растяжении, пластичностью, трещино- и коррозионностойкостью, хорошей адгезией. Высокая стоимость синтетических смол, связывающих стекловолокно в стеклопластах, побудила к постановке вопроса о замене смолы менее дефицитным и более дешевым цементом в новом разрабатываемом материале — стеклоцементе. Основные задачи при этом заключаются в изыскании цемента, нейтрального к стекловолокну, и стекловолокна, стойкого в среде цементного камня, в глубоком исследовании свойств нового материала и отработке его технологии.

Решение этих сложных задач привело бы к созданию и внедрению нового эффективного строительного и конструкционного материала с рядом ценных свойств. Сюда относятся: низкий, как у стеклопласта, вес стеклоцемента (много меньше, чем у алюминия и железобетона), но несравненно меньшая стоимость, чем стеклопласта; высокая прочность на изгиб и растяжение, большая упругость, водостойкость и водонепроницаемость, высокие диэлектрические свойства. Стеклоцемент с такими свойствами в соответствующих областях применения был бы эффективнее классического железобетона и усиленного металлической сеткой армоцемента. В отличие от стеклопласта, в котором пластмасса подвергается постепенному «старению», стеклоцемент будет набирать прочность во времени.

Приведенные отдельные примеры только в некоторой степени характеризуют успехи и новые задачи химии и технологии силикатов в достижении современного научного и технического прогресса.

Пожалуй, легче, чем выделить ведущие отрасли науки и техники в современной научно-технической революции, представить основную тематическую их сущность или основные направления, прогресс в которых составляет эту революцию.

Академик П. А. Ребиндер очень убедительно выдвигает четыре такие взаимно связанные, пограничные научно-технические проблемы современности, составляющие основу прогресса в широком смысле этого слова:

- 1) синтез живого и управление жизненными процессами;
- 2) создание твердых тел — новых высококачественных строительных и конструкционных материалов — с заданными структурой и свойствами для работы в исключительно тяжелых условиях, например в космосе, при сверхзвуковых скоростях и т. д., с прочностью, устойчивостью, долговечностью, в десятки и сотни раз большими, чем у традиционных материалов;
- 3) использование новых видов энергии;
- 4) новые конструкции и методы управления (кибернетика).

Перечень этих проблем, их сосуществование и значение говорят и о месте новых материалов (проблема 2) и о роли химии как одной из ведущих сил в научно-технической революции.

Решение такой грандиозной по масштабности, разветвленности и ожидаемым последствиям проблемы, как получение твердых тел с заданными структурой и свойствами, требует надежной научной и технической основы.

Необходимость выполнения этой задачи вызвала к жизни новую пограничную область науки — физико-химическую механику, созданную П. А. Ребиндером на стыке физики и химии поверхностных явлений в дисперсных системах, физики твердого тела, кристаллохимии и металловедения, учения о высокомолекулярных соединениях и механики материалов с технологией. Основная проблема физико-химической механики — разработка общей теории прочности реальных твердых тел и теории твердения вяжущих веществ. Основная ее цель — получение твердых тел с заданными свойствами и структурой. Значение и границы приложения ее трудно полностью предвидеть и оценить. Однако уже на первых порах физико-химическая механика была связана, например, с такими отдельными проблемами, как научно обоснованная технология бетона, теория и практика тонкого измельчения материалов, получение тугоплавких и жаропрочных сплавов.

В дальнейшем физико-химическая механика в сочетании с другими дисциплинами станет научной основой новой совершенной технологии строительных материалов и бетонов, керамики и метал-

локерамики, стеклокристаллических и других традиционных и новых материалов (в том числе сплавов и органических материалов). Наука о природных и искусственных силикатах — химия кремния и силикатов — по объектам и целям исследования, т. е. по самой ее сущности, относится к категории наук, наиболее тесно и непосредственно связанных с широкой производственной практикой и фундаментальными вопросами технического прогресса. Неразрывно переплетаясь с технологией цемента и других силикатов, она составляет научную физико-химическую основу многочисленных и разнообразных силикатных производств. Исследовательский институт всегда тесно связан с заводом, заводы имеют собственные исследовательские лаборатории, а крупнейшие заводы или их объединения в ряде случаев (в идеале) имеют и собственные исследовательские институты.

В наши дни наряду с радикальной рационализацией и автоматизацией классических технологических процессов возникает и второе совершенно новое направление — электронноионной технологии.

Например, современные цементные заводы даже в их традиционном варианте с мощным оборудованием во многих производственных цехах уже в такой степени автоматизированы, что основные процессы на них не обслуживаются сотнями рабочих, а управляются на расстоянии с нескольких пунктов операторами со специальным техническим образованием. Обыкновенный, т. е. только механизированный, цементный завод, выпускающий 250 тыс. т цемента в год, имеет штат 800—900 человек. Завод той же мощности и с тем же оборудованием, но автоматизированный (портландцементной компании «Дэвей» в США) имеет штат 85 человек. При непрерывной в течение года работе завода, ночью, а также в субботу и воскресенье на нем работают 5 человек — сменный мастер, оператор щита управления, лаборант, механик по ремонту и крановщик.

Пущенный в 1965 г. в Селе (США) завод вдвое большей мощности (510 тыс. т) также управляется 5 человеками в смену.

Огромное значение приобретают также механизация и автоматизация инженерных расчетов для получения оптимальных технологических и проектных решений. Установление оптимальных (по себестоимости и активности цемента, а также по эффективности затрат) технологических параметров цементного производства требует почти 750 наблюдений по 30 позициям. Технолога же или экономиста обычными методами может обработать в лучшем случае данные 30—40 наблюдений, выводы из которых зиждятся больше на интуиции, чем на объективном материале. Подлинное решение задачи выполнимо лишь математическими методами с помощью электронной техники.

Эффект от оптимального размещения цементных заводов страны по объему производства 1970 г., определенного с помощью

электронно-вычислительной машины «Урал-2» (против определенного традиционными приемами планирующими органами), оказался таким: экономия от снижения затрат производства — 31,2 млн. руб., от сокращения капитальных вложений — 192 млн. руб., от снижения средней дальности перевозок — 76,7 млн. руб.

Особенно же широкие возможности для совершенствования, интенсификации и экономизации технологических процессов силикатных, бетонного и многих других производств (имея в виду как новые, так и модифицированные традиционные продукты) открывает начинающееся внедрение новой электронной или электронноионной технологии (второе направление). Прогресс современной науки, прежде всего физики, открывает принципиально новые, необычайно эффективные возможности непосредственного воздействия электрической энергии на технологические процессы непосредственно, без промежуточного преобразования ее в механическую или иную энергию.

Электронная технология, основанная на использовании сил воздействия электрического поля, может многократно ускорить процессы подготовки, сепарации, обогащения и классификации исходного минерального сырья, смешения и корректирования сырьевых шихт, формования, сушки и обжига материалов и изделий, нанесения защитных и декоративных покрытий. При этом процессы смогут протекать со значительно повышенной производительностью без громоздкого и сложного оборудования⁵. Воздействие электрического поля на диспергированные электрически заряженные частицы сырья, вызывающее определенное их движение, позволит сделать весь процесс производства подлинно непрерывным и поддающимся очень тонкому управлению и регулированию и превращать сырье в продукцию быстро и с минимальными затратами.

Поскольку частицы любых природных материалов и веществ заряжаются и приводятся в определенное движение с помощью электрического поля, электронная технология сможет найти широкие и разнообразные области применения и позволит решать различные задачи — от простой подготовки сырья до изготовления сложных конструкций и деталей с высокой степенью отделки. Развиваясь, новая технология сможет заменять классические процессы и обеспечивать получение (конструирование, формирование) не только известных ныне, но и совершенно новых материалов и изделий с заданными, регулируемые ценными свойствами. Так, например, по лабораторным данным, опытные образцы изделий,

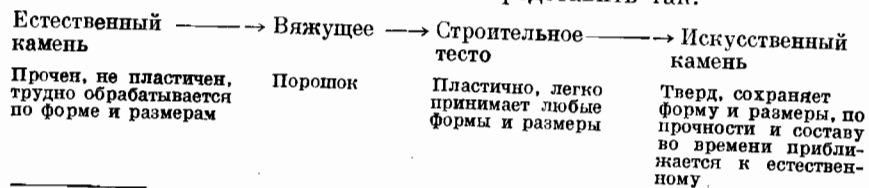
⁵ Для современного крупного цементного завода характерны медленно вращающиеся трубчатые печи диаметром до 5,6 м и длиной до 185 м (внутри их может свободно пройти поезд) и трубчатые мельницы диаметром до 4,2 м и длиной до 15 м с необычайно низким коэффициентом полезного действия, огромным расходом металла, горючего, энергии и т. д. Сконструирована и изготовляется уникальная вращающаяся печь диаметром 7 м и длиной 230 м с суточной производительностью 3 тыс. т клинкера.

изготовленных способом электроформования расплавленных частиц глины, достигают небывалой прочности на сжатие — до 20 000 кг/см² против 200 кг/см² у хорошего красного кирпича. Приобретаемое в электрическом поле упорядоченное состояние заряженных расплавленных частиц сохраняется и при осаждении их в форму с противоположным зарядом, а затем и после затвердевания.

История науки и техники свидетельствует об огромной во многих случаях ценности и значении опыта прошлого для нашей современности. Одни из достижений далекого прошлого дошли до нашего времени и служат поныне. Другие утрачивались (иногда потому, что опережали свое время) и спустя века и тысячелетия возрождались на более совершенной технико-экономической основе в качестве новых прогрессивных приемов или даже выдающихся открытий⁶. Даже так называемые новые конструкционные и строительные материалы, считающиеся достижением нашего времени, часто имеют свою историю и, если быть точным, философию развития.

Прежде чем это показать, уместно проиллюстрировать философский аспект развития на примере важнейшего строительного материала — цемента.

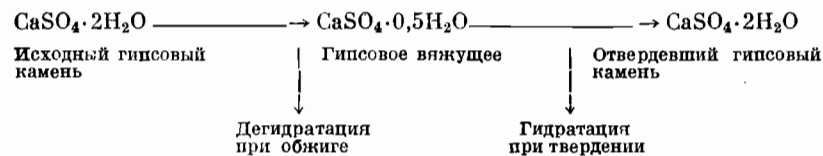
История развития вяжущих дает нам повод считать, что специфической только для вяжущих основной идеей или задачей этого процесса на всем его протяжении, независимо от уровня социального и индустриального развития общества, является идея замены естественного камня искусственным камнем, т. е. раствором, бетоном, железобетоном — строительным материалом с заданными механическими свойствами и универсальным назначением. На протяжении тысячелетий происходит своеобразный круговорот, который в линейно-разомкнутом виде можно представить так:



⁶ В некоторых случаях для дальнейшего непрерывного использования таких достижений вовсе не требовалось никаких новых предпосылок и необоснованное забвение их — результат незнания специалистами истории своего предмета — причиняло человечеству в течение этого периода, т. е. до повторного открытия, неоправданный регулярный ущерб. Это не относится к трем приводимым далее примерам, где требовались новые предпосылки.

Приведенная общая схема применительно к простейшим мономинеральным вяжущим, как известно, выглядит так:

Для гипсового вяжущего:



Для воздушной извести:



Для полиминеральных вяжущих (гидравлическая известь, роман- и портландцемент) схемы усложняются, но принципиально укладываются в ту же идею превращения естественной горной породы в вяжущее, а затворенного вяжущего в искусственную породу, по ряду своих свойств приближающуюся к исходной.

Такова ведущая идея или своего рода философия производства и применения цемента.

В отличие от современного производства искусственных заменителей, основанного на новейших успехах химии, использование искусственных вяжущих веществ взамен естественных материалов возникло тысячелетия тому назад при отсутствии научных основ в результате творческой интуиции людей.

Какая связь между совершенствованием бильярдного шара середины XIX в. и современных автомобиля, корабля, самолета? Между работами Реомюра в первой половине XVIII в. и завоеванием космоса? Наконец, между стеклотделанием Древнего Египта и исследованием космического пространства? Никакой, кроме того, что они являлись звеньями большого, прослеживаемого в веках и тысячелетиях исторического развития производства и применения одних и тех же искусственных материалов, считавшихся в каждом случае новыми.

Англичанин А. Паркс в 1862 г. предложил и осуществил способ изготовления и использования «парксайна» — одного из первых синтетических полимерных материалов с разнообразными задаваемыми свойствами и областями применения. Новый материал был расценен в основном как заменитель слоновой кости для

изготовления бильярдных шаров и как материал для производства мелких предметов обихода.

Французский физик Р. А. Реомюр в ряде статей 1727—1739 гг. в Мемуарах Парижской академии наук описал способ и опыты термической обработки и кристаллизации обычного стекла для превращения его в дешевый, прочный, химически- и термически-стойкий «стеклянный фарфор» с регулируемой структурой и свойствами. Реомюр предлагал применить его способ для превращения хрупких химических реторт, перегонных кубов, колб и тиглей из стекла в прочные и плотные огнестойкие изделия как бы из фарфора.

Позднее подобная идея предлагалась и в других странах, в том числе и в России XVIII в. (профессор Вейтбрехт). Имеются отрывочные сведения о еще более раннем (1575 г.) факте изготовления керамиком Бернардо Буонталерни во Флоренции стеклокристаллического материала — частично закристаллизованного стекла, очень напоминавшего фарфор.

С. Д. Стуки, работы которого послужили основанием для изготовления американской фирмой «Корнинг глас» из стеклокристаллического пирокерама носовых конусов — обтекателей управляемых снарядов, на основании собственных исследований анализирует работы Реомюра, связывая их со стеклокристаллическими материалами поверхностной катализованной кристаллизации. Теперь стеклокристаллические материалы начинают во многих случаях вытеснять традиционные материалы в разнообразнейших областях земной и космической техники.

Наконец, стеклянное волокно, армирующее не менее эффективные стеклопластики, использовалось в Древнем Египте от 5000 г. до н. э. и за семь тысячелетий прошло путь через Грецию, Рим, Византию, Константинополь, Венецию, Европу, Америку от грубой отделки (декора) стекла до исследования космоса.

Многие мыслители разных времен и народов, от Экклезиаста до Ленина, высказывались об относительности понятия нового и о преемственности в развитии человечества, науки, техники, искусства, о значении истории науки и техники для современности и дальнейшего их развития. Глубоки, почти программны мысли выдающегося ученого С. И. Вавилова о современном значении истории науки.

«Истории науки давно следовало бы занять место важного вспомогательного средства [современного] научного исследования. Теория познания, претендующая на практическое руководящее значение, не может не включать в себя конкретной истории науки как необходимой части. С другой стороны, действительное содержание любой научной истины во всем ее многообразии, глубине и диалектичности яснее всего раскрывается при историче-

ском рассмотрении. Очень жаль поэтому, что до сих пор во многих случаях история науки культивируется отдельно от самой науки, а потому и мало влияет на последнюю. Вместе с тем такая раздельность отражается губительным образом и на качестве истории науки. Оторванная от самой науки, ее история нередко вырождается в описательный перечень фактов, приоритетную хронологию или просто в биографии, а эволюция научной истины остается на заднем плане»⁷.

И звучащее с лаконизмом и отточенностью афоризма обобщение: «Экскурс в прошлое необходим для настоящего, для дела сегодняшнего дня и для нашей будущей работы. История науки нужна каждому из нас, как и сама наука, для действия, для овладения природой, для изменения природы»⁸.

Современный аспект истории науки и техники так же правомерен, как и исторический аспект современной науки и техники. Это особенно наглядно в настоящее время, когда одной из важнейших задач истории науки и техники наряду с исследованием их прошлого становится также содействие дальнейшему их развитию как изысканием возможностей непосредственного использования или учета ценного наследия прошлого в современной практике, так и разработками методологически-перспективного характера на основании критического анализа прошлого.

Теперь, когда невиданно революционное развитие науки и техники требует мобилизации всех внутренних ресурсов, это находит свое предельное выражение в разработке нового предмета — науки о науке. Одна из важнейших практических задач этой науки такая: на основании исследования развития науки и отдельных ее отраслей в прошлом и точного представления о современном их состоянии и перспективных предпосылках разрабатывать обоснованные прогнозы и нормативные рекомендации по дальнейшему их развитию с максимальным использованием всех потенциальных возможностей и выбором отраслей предпочтительного развития.

Таким образом, изучить прошлое и поставить его тем или иным путем на службу настоящему и будущему — в этом исчерпывающее назначение и предельная ценность истории науки и техники. Однако решение новых задач требует и привлечения новых видов источников и прогрессивных методов комплексного исследования, весьма эффективных и для выполнения старых традиционных задач чисто исторического характера. Но это составляет предмет специального рассмотрения.

⁷ С. И. Вавилов. Рецензия на книгу: Васко Рончи. История света. Болонья, 1939, 220 стр. (Vasco Ronchi. Storia della luce. Bologna, 1939). — Природа, 1940, № 9, стр. 422.

⁸ С. И. Вавилов. Собрание сочинений, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 797.

Итак, даже наши новые материалы имеют свое прошлое, настоящее и будущее и во всех этих трех сущностях выполняют одно и то же назначение — служат развитию человеческого общества. Это последнее положение едва ли вызывает сомнение. Оно почти как лозунг прозвучало на обширном совещании по новым материалам 8—9 декабря 1964 г. в Ленинграде.

Научное, историческое и философское осмысление этого основного (независимо от возможных его интерпретаций) положения, а также вопросы взаимодействия научно-технического прогресса (наиболее явным выражением которого являются именно новые материалы) и развития человеческого общества — все это составляет предмет самостоятельного, увлекательного исследования.

Однако концепция о том, что научно-технический прогресс во всех его многогранных проявлениях является одновременно и средством и элементом и, если угодно, даже и следствием общего развития человеческого общества, представляется бесспорной. Бесспорно и то, что именно эта концепция (независимо от нашего отношения к ней) служит ведущей идейной и практической основой творческой деятельности каждого ученого, техника, а равно и обуславливаемых этой деятельностью успехов во многих и многих отраслях науки и техники, в том числе и в чудесной области новых конструкционных и строительных материалов с необычайными, порой почти фантастическими заданными свойствами.

II. МЕТАЛЛЫ

НЕПРЕРЫВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В МЕТАЛЛУРГИИ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

член-корреспондент АН СССР

В. С. С МИРНОВ

Развитие техники и цивилизации непосредственно связано с открытием и добытием металлов, в первую очередь черных. Около 3 млрд. т металла заключено в машинах, сооружениях, средствах транспорта и т. п.

Проблема металлов в создании материально-технической базы коммунизма является одной из основных научно-технических проблем, поскольку в ближайшие десятилетия металл по-прежнему будет оставаться важнейшим конструкционным и строительным материалом для машин, аппаратов, приборов и сооружений.

Эта проблема должна решаться по двум главным направлениям: обеспечение народного хозяйства достаточным количеством металлов и сплавов за счет внедрения непрерывных процессов в металлургии; создание и производство новых сплавов и материалов с высокими механическими и физико-химическими свойствами.

Пути развития первого из этих направлений кратко охарактеризуем на примере прокатного производства. Процесс прокатки впервые упоминается в трудах Леонардо да Винчи (1495 г.). В то время он осуществлялся в примитивных двухвалковых станах с деревянными станинами и ручным приводом. Прокатке подвергались полосы из свинца, серебра и золота, которые служили заготовками для чеканки из них монет.

Прокатку нагретых железных листов начали производить около 300 лет тому назад. Она базировалась на кричном производстве и водяном приводе. Единичная мощность агрегата составляла 10—20 л. с., а производительность прокатных станов не превышала нескольких тонн в день; масштабы кричного производства задерживали развитие прокатки. Изобретение пудлингования (1784 г.) и паровой машины (1763 г.) обеспечило дальнейшее развитие прокатного производства. В конце XVIII в. уже существовали уста-

новки мощностью до 100 л. с. и производительностью до 10 тыс. т в год.

Изобретение бессемеровского (1855 г.), мартеновского (1865 г.) и томасовского (1878—1879 гг.) процессов дало новый мощный толчок развитию прокатного производства. Переход на крупные слитки и применение мощных паровых и электрических двигателей позволили ликвидировать разрыв между низкой производительностью металлургических и высокой — прокатных цехов и реализовать скрытые резервы последних. Низкая производительность металлургических цехов долгое время сдерживала развитие прокатного производства. Именно поэтому первый непрерывный стан для прокатки сортового металла был построен в 1862 г., а для прокатки стальной металлической ленты — в 1923 г., хотя идея процесса непрерывной прокатки была известна еще в 1798 г. Современный уровень развития прокатного производства характеризуется повсеместным и широким применением полунепрерывных и непрерывных процессов.

Окружная скорость прокатных валков последних клеток мелкосортных и проволочных станов в настоящее время нередко составляет 20—25 м/сек, а у ленточных станов для прокатки жести — 30—35 м/сек. В Советском Союзе обсуждается вопрос о создании прокатных станов, из которых полоса выходила бы со скоростью 45 м/сек и более. Значительное повышение скоростей прокатки наиболее эффективно для непрерывных станов, в связи с чем продолжается строительство станов непрерывного и полунепрерывного типа.

Клетки мелкосортных и проволочных непрерывных станов обычно располагаются так, что образуют черновую, промежуточную и чистовую группы. В некоторых случаях такие станы имеют по две параллельно расположенные чистовые группы. В чистовых группах применяются клетки с вертикальными валками, чередующиеся с клетками, у которых валки горизонтальны.

Мощность прокатки растет несколько быстрее ее скорости. Например, если скорость прокатки катанки увеличить с 25 до 30 м/сек, то мощность привода возрастет на 30%. Давление же на валки при этом увеличится весьма незначительно. Поэтому рост скорости не вызывает необходимости в существенном увеличении прочности и, следовательно, веса оборудования.

Наряду с использованием непрерывных станов для производства листов, лент, мелкосортных изделий, катанки и труб на них начинают осуществлять прокатку и фасонных профилей. Например, еще в 1943—1944 гг. на непрерывном стане 300 Магнитогорского металлургического комбината было освоено производство башмака гусеницы. Есть все основания полагать, что в ближайшем будущем будет широко освоено производство на непрерывных станах более сложных фасонных, а также средних и крупных сортовых профилей.

По литературным данным, летучие ножницы для резки при скорости прокатки до 28 м/сек уже построены. Таким образом, по-видимому, в ближайшее время будет устранено еще одно существенное препятствие на пути к дальнейшему увеличению скорости прокатки на непрерывных станах и появятся дополнительные возможности для повышения их производительности.

Повышение скорости прокатки, интенсификация режимов прокатки и нагрева сопровождаются дальнейшим совершенствованием и появлением новых отделочных операций, в которых тоже достаточно четко выражено стремление к использованию непрерывных процессов и повышению их скоростей. Сортировка прокатной продукции организуется по принципу поточной линии. В некоторых случаях применяется автоматическая сортировка по размерам и предпринимаются попытки организовать автоматическую сортировку по некоторым поверхностным порокам.

Применяются непрерывные линии для отжига, лужения, цинкования, лакирования и покрытия пластмассами металлических лент. Лакируют ленты с одной или двух сторон, в один или несколько слоев и используют многоцветные покрытия. Пластмассы наносятся на холоднокатаные стальные листы в несколько слоев.

Несмотря на перечисленные достижения отделочные отделения прокатных цехов повсеместно продолжают оставаться наименее механизированными, особенно цеха горячей прокатки с оборудованием старой конструкции.

Это связано с неудачным расположением оборудования, исключаящим организацию потока, с отсутствием конструкций машин и приборов для механизированной или автоматизированной сортировки металла не только по размерам и наружным дефектам, но и по внутренним порокам, с отсутствием удачных конструкций для укладки, увязки и упаковки металла.

По-видимому, единственно надежный путь решения проблемы автоматизации адыюстажа заключается в обеспечении получения неизменного, в пределах данной партии идентичного по свойствам металла высокого качества. Для этого автоматически должен сохраняться постоянным весь режим обработки металла в процессе разливки, нагрева и прокатки. В таком случае сортировка его сведется главным образом лишь к контролю геометрических размеров, трудности автоматизации которого в потоке вполне разрешимы.

Механизация и автоматизация операций прокатки обуславливают все более широкое применение наиболее современной и непрерывно совершенствующейся контрольно-измерительной аппаратуры, машин и приборов, появившихся в результате развития новых отраслей техники преимущественно на основе успехов физики и математики.

В настоящее время все существующие технологические процессы металлургических заводов слагаются из непрерывных (разлив-

ка стали, прокатка), полунепрерывных (доменный процесс) и периодических (выплавка стали) процессов.

Непрерывные процессы во много раз производительнее полунепрерывных и периодических. Однако по условиям производства роль последнего велика. В последние годы преимущественно строятся все более крупные агрегаты полунепрерывного и периодического действия. В СССР полезный объем новых доменных печей достиг 2300 м³, сооружаются печи объемом 3000 м³. На Магнитогорском металлургическом комбинате уже работают мартеновские печи емкостью 900 т и проектируются печи по 1200 т. Строятся конвертеры емкостью 100 и 250 т и электропечи — 180 и 300 т.

В прокатном же производстве производительность также резко возрастает, благодаря увеличению веса прокатываемых полос и повышению скорости прокатки, усовершенствованию калибровок и повышению обжатий, более широкому внедрению принципа непрерывности процессов и применению автоматизации. Например, производительность нового, разработанного УЗТМ, блюминга значительно увеличится и на 1 т установленного оборудования повысится по сравнению с действующими блюмингами в 2 раза.

Производительность непрерывных листовых станов 1700 и 2500 Ново-Краматорского завода составляет несколько млн. т в год. Производительность современных мелкосортных и среднесортных станов в 2 раза больше, чем была 6—8 лет назад. Непрерывный стан для труб 300—102 мм в 6 раз производительнее станов 30-х годов. Явное несоответствие между производительностью непрерывных процессов (прокатка) и полунепрерывных и периодических (производство стали и чугуна) было одной из основных причин создания новых металлургических процессов: доменного, мартеновского с применением кислорода и кислородно-конвертерного.

В ближайшее время до 40% всей стали будет выплавляться в кислородных конвертерах. Однако и при этом несоответствие в производительности все же будет. Поэтому ведутся работы по изысканию непрерывных способов производства жидкого металла, в частности эффективного и производительного способа прямого восстановления железа из руды, и по созданию сталеплавильного агрегата непрерывного действия. Последняя задача, по-видимому, будет разрешена быстрее, чем первая.

Сталеплавильный агрегат непрерывного действия предусматривает совокупность последовательно расположенных агрегатов, в каждом из которых выполняются такие технологические операции:

- 1) дозирование чугуна;
- 2) удаление серы путем продувки чугуна измельченной известью в струе азота или природного газа;
- 3) окисление кремния и частично марганца с минимальным окислением углерода — продувкой кислорода с рудой (кислый процесс);

4) окисление фосфора, остатков кремния и марганца с минимальным окислением углерода — продувкой кислородом с пылевидным ферритом кальция;

5) окисление только углерода — продувкой кислородом;

6) подогрев жидкого металла;

7) самораскисление и дегазация металла в вакууме;

8) легирование — подачей в поток металла гранулированных легирующих добавок;

9) подогревание жидкой стали и затем подача ее в разливочный ковш — отстойник.

Далее могут следовать:

10) непрерывная разливка стали;

11) непрерывная прокатка и термическая обработка.

Такая установка без особых трудностей может быть не только механизирована, но и автоматизирована. Однако созданию сталеплавильного агрегата непрерывного действия должен предшествовать обширный комплекс исследований, основные задачи которых — изыскание новых огнеупорных материалов и разработка новых способов дозировки чугуна и добавок, дегазации и вакуумирования стали, транспортировки жидкой стали, схем автоматики и т. д.

Непрерывная разливка является главным направлением развития в производстве слитка и его последующей обработке. Мысль о совмещении процессов литья и прокатки принадлежит еще Бессемеру. Это предложение, как известно, впервые было реализовано в Советском Союзе, где на одном из заводов была организована прокатка листов из жидкого чугуна. Чугунные листы после соответствующей термической обработки приобретают некоторую пластичность и успешно используются в качестве кровельного материала и для несложных штампованных деталей.

Следующим шагом как у нас, так и за границей явилось применение полунепрерывной и непрерывной разливки стали, которая развивалась на основе успехов цветной металлургии. В настоящее время в разных странах существует несколько десятков установок для непрерывной разливки стали, большинство из которых построено в течение последних 10 лет.

Процесс непрерывной разливки стали возник в результате упорной работы по изучению законов истечений металла из отверстий и желобов. Он требует точного регулирования режимов разливки, но несмотря на известные трудности внедрение его в практику продолжается все ускоряющимися темпами. Уже найдены способы борьбы с наружными трещинами и внутренними усадочными раковинами. При прокатке слябов, полученных непрерывной разливкой, достаточно лишь 4—5-кратной вытяжки для получения листа хорошего качества с мелкозернистой структурой, тогда как при прокатке обычных слябов требуется по крайней мере 10-кратная вытяжка. Очевидно, в ближайшие годы строительство слябингов

и блюмингов сократится и их заменят установки для непрерывной разливки.

Непрерывная разливка резко улучшает условия труда при полной механизации и автоматизации процесса, сокращает технологический цикл от жидкого металла до готовой продукции и увеличивает выход годного металла на 5—10%. Уже можно ставить вопрос о строительстве крупного металлургического завода на 5—6 млн. т. стали в год, работающего без блюминга или слябинга. По расчетам Гипромеза, на этом заводе по сравнению с таким же заводом, но со слябингом, годовая экономия по эксплуатационным расходам составит 11 млн. руб., вес оборудования сократится с 30—33 до 17 тыс. т, а объем капитальных вложений уменьшится на 15 млн. руб. Кроме того, окажется возможным отказаться от строительства одного сталеплавильного цеха производительностью в 1 млн. т без снижения объема прокатной продукции и уменьшить численность персонала на 500 человек. В первую очередь построены установки с вертикальным кристаллизатором на Новолипецком, Донецком и некоторых других заводах. При этом ширины слитков увеличена до 2000—2200 мм для возможности прокатки из них листов без поворота сляба, а число одновременно отливаемых блюмов должно быть повышено для поднятия производительности агрегатов.

На следующем этапе установка для непрерывной разливки должна быть совмещена в одном потоке с прокатным станом, как, например, это сделано при производстве алюминиевой катанки из жидкого алюминия на Днепровском заводе. Совмещение плавильной печи, кристаллизатора и прокатного стана в одном потоке не только повысит производительность труда, но и обеспечит полную автоматизацию производства.

Но создание такого процесса для стали требует проведения больших исследовательских работ. Прежде всего существующие скорости выхода слитка из кристаллизатора (0,7—1,2 м/мин) слишком низки для непрерывного прокатного стана. Поэтому требуется изыскание иных схем как разливки, так и прокатки. Здесь возможны три направления.

1. Совмещение непрерывной разливки с планетарным станом. Хотя идея прокатки на планетарном стане была высказана в СССР А. В. Нечаевым еще в 1938 г., такие станы начали применяться значительно позже.

В процессе обжата валками малого диаметра (30—140 мм), совершающими планетарное движение вокруг опорного рабочего вала большого диаметра (600—1000 мм), металл подвергается ряду последовательных небольших обжатий. Суммарное же обжатие получается очень большим. За один пропуск через планетарный стан слиток или заготовка увеличивает длину в 10—20 раз. Планетарный стан состоит из нагревательной печи, задающей клетки, в которой полоса получает обжатие в 10—15%, планетарной и

прогладочной клетки, моталки, петледержателей и рольгангов. Вес оборудования планетарного стана намного меньше, чем оборудования обычного прокатного стана. Поэтому стоимость цеха с планетарным станом в несколько раз меньше стоимости обычного цеха той же производительности.

Деформация в планетарном стане настолько интенсивна, что температура в процессе прокатки повышается приблизительно на 50°. Это позволяет прокатывать металл в узком температурном интервале (что особенно важно для качественных сталей) и в горячем состоянии выкатывать полосы толщиной даже в 1 мм. Исходным материалом служит сляб в несколько тонн весом. Скорость подачи металла в планетарный стан обычно составляет от 15 до 50 мм/сек, что примерно соответствует скорости выхода полосы из машины для непрерывной разливки жидкой стали. Это и позволяет осуществить в одном агрегате весь цикл изготовления продукции — от разливки до готового проката. ВНИИМЕТМАШ предложил планетарный стан для прокатки металла сразу по двум взаимноперпендикулярным направлениям так, что вытяжка в нем может достигать до 80. Он в состоянии выполнить ту же задачу, что и непрерывный стан, имеющий 12 клеток. Опытный агрегат 450 такого типа построен во ВНИИМЕТМАШе.

2. Совмещение непрерывного заготовочного стана со сталеразливочной машиной конвейерного типа, у которой скорость выхода слитка может быть доведена до 5—10 м/мин, что в 5—7 раз больше, чем у машин с неподвижным кристаллизатором.

3. Совмещение непрерывного заготовочного стана с непрерывной же разливкой в машине, у которой стенки кристаллизатора (как и в машине конвейерного типа) движутся одновременно с отлитым металлом, но так, чтобы при этом обеспечивалось скольжение металла по стенкам кристаллизатора по мере усадки слитка при остывании. В этом случае скорость выхода слитка из кристаллизатора может быть повышена, так как значительно увеличится длина первичной зоны кристаллизации.

Итак, две основные тенденции развития производства проката в ближайшие годы таковы:

1) изменение исходной заготовки в связи с широким применением непрерывной разливки и, следовательно, отказом от установки слябингов и блюмингов;

2) более широкое распространение непрерывных станов как наиболее производительных и экономически выгодных.

Эти тенденции могут быть полностью реализованы лишь при условии все более полной автоматизации металлургического производства. Значение этой проблемы характеризует такой пример. В недавно пущенном на Первоуральском новотрубном заводе трубопрокатном цехе с непрерывным станом смонтировано 16 тыс. т технологического оборудования, проложено 237 км трубопроводов и 1 млн. км проводов и кабелей, установлено 1100 магнитных стан-

Прокатка металлических порошков может быть осуществлена в валках, оси которых расположены в вертикальной или горизонтальной плоскости. Предпочтительна прокатка между горизонтальными валками, когда порошок поступает вертикально, и поэтому используются гравитационные силы. Основные преимущества прокатки порошков перед другими методами формирования изделий следующие: возможность осуществления непрерывного процесса прессования порошка в ленту или профильный прокат, уменьшение мощности электропривода станков и капитальных затрат, высокая производительность, возможность полной автоматизации процесса.

При осуществлении полной автоматизации процесса необходимо решить ряд сложных задач: синхронизация работы двигателей стана прокатки порошков, протяжного механизма печи, стана уплотняющей прокатки и сматывающего устройства, разработка конструкции специальных питателей, регулировка процесса без натяжения пористой ленты ввиду ее низкой пластичности, получение многослойных лент высокого качества, сохранение чистоты исходного порошка.

Важной особенностью процесса проката металлических порошков является его непрерывность и возможность полной автоматизации. Рассмотрим технологию непрерывного получения лент из металлических порошков. Поступающий на агрегат исходный порошок из смесителя по непрерывному транспортеру подается в бункер стана. Дозирующее устройство в бункере обеспечивает получение равномерной по толщине и плотности ленты заданной ширины. При этом происходит 2 — 3-кратное уплотнение порошка. Далее непрерывная лента поступает в проходную высокотемпературную печь, где нагревается в нейтральной или восстановительной газовой среде. При этом по контактам частиц прокатанной ленты развиваются диффузионные процессы, приводящие к усилению контакта, увеличению плотности и повышению пластичности.

После такой термической обработки лента, продолжая непрерывное движение, подвергается дальнейшему уплотнению в прокатном стане, состоящем из нескольких последовательно расположенных клетей. Так как при этом лента теряет пластичность, ее вновь направляют в непрерывные печи для рекристаллизации, повышающей пластичность ленты. Далее снова следует прокатка ленты, доводящая ее плотность до плотности ленты, полученной из слитка.

Естественно, что непрерывный процесс производства ленты из металлического порошка требует очень совершенной системы автоматического регулирования всех этапов технологии. Впервые такой процесс будет осуществлен в промышленном цехе, который проектируется институтом Гипроникель совместно с Ленинградским политехническим институтом (ЛПИ) на основании исследований процесса прокатки металлических порошков в ЛПИ и на

Коксо-газовом заводе. Весьма перспективной является полунепрерывная технология получения ветвей полупроводниковых термоэлементов методом горячего прессования, разработанная в ЛПИ. В качестве исходного материала здесь использованы порошки сплавов висмута с теллурием и сурьмой (положительная ветвь).

В этом методе совмещаются процессы прессования через коническую матрицу и рекристаллизации. Благодаря этому малопластичные полупроводниковые сплавы изготавливаются в виде длинных прутков требуемого для коммутации поперечного сечения. Процесс проходит в защитной газовой среде. Термоэлектрические свойства и однородность получаемых таким образом прутков не ниже, чем у образцов, полученных обычным штучным прессованием в матрицах, а механические свойства ветвей при новой технологии выше. Теперь необходимо разработать оборудование для высокопроизводительного полунепрерывного горячего прессования полупроводниковых материалов в промышленных масштабах.

Возникшая в последние годы атомная техника привела к необходимости прокатки различных радиоактивных металлов и сплавов, употребляемых в комбинации с ними. Примером может служить прокатка металлов, применяющихся для изготовления топливных элементов атомных реакторов. Уран в состоянии α -фазы прокатывается без затруднений. Урановые слитки или заготовки прокатывают при 600° , а чистовую прокатку листов из урана производят в холодном состоянии с обжатием в 90% без промежуточных отжигов. Торий также весьма пластичен, но прокатывается в горячем состоянии, после чего может следовать его холодная прокатка. Торий излучает α -частицы, но при пластической обработке радиоактивность его невелика. Плутоний 239 также излучает α -частицы. Здесь уже требуются специальные защитные камеры, рукава и устройства, гарантирующие от попадания радиоактивной пыли в организм человека.

Масштабы производства радиоактивных элементов прокаткой пока еще не велики. Для этой цели служат небольшие станы дуо, кварто или их комбинация при диаметре рабочих валков у станков кварто от 20 до 70 мм. Станы снабжены механизмами для дистанционного управления и перевалки валков, защитными колпаками с рукавами. Рукава делают из неопрена, а карманы для переноски радиоактивных металлов — из поливинилхлорида. Внутри рукавов циркулирует гелий. Приводы, шестеренные клетки и вспомогательное оборудование (вакуумные, гидравлические насосы и т. д.), которые могут быть заражены радиоактивными веществами при выходе из строя какого-либо уплотнения, также заключаются в защитные камеры. Непрерывное совершенствование оборудования и технологии производства радиоактивных элементов, связанное с дальнейшим развитием атомной промышленности в мирных целях, является одной из серьезных технических проблем прокатного производства СССР.

Современная техника требует применения все более легких и прочных конструкций. Такие конструкции могут быть созданы при условии применения так называемых экономических профилей проката: профилей повышенной точности, периодических (полученных на станах поперечно-винтовой и продольной прокатки) и профилей гнутых из листа и ленты. Работы, проведенные в ЛПИ, показывают высокую эффективность соответствующих технологических процессов. Экономия металла в ряде случаев достигает 50% по сравнению с ковкой, штамповкой и обработкой резанием, а прочность изделий повышается на 25—40%. Результаты этих работ внедрены в производство.

ЧИСТЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ РОЛЬ В ТЕХНИКЕ И НАУКЕ

член-корреспондент АН СССР

А. И. БЕЛЯЕВ

Исследование, разработка и осуществление процессов получения чистых веществ, и в первую очередь металлов, являются одним из важнейших научных и технических направлений современной химии и металлургии. Изучение же свойств чистейших металлов находится в последнее время в центре внимания физики твердого тела. И это, конечно, не случайно: огромный интерес к получению и изучению чистейших металлов вызван потребностями в них новейших отраслей техники.

Стремление к получению возможно более чистых веществ диктуется тем, что наличие даже относительно небольших примесей в веществах искажает и затушевывает их истинные свойства. Естественно, что абсолютно чистое вещество можно представить себе только теоретически. В реальной же действительности абсолютно чистых веществ нет, а могут быть вещества, в большей или меньшей степени приближающиеся к ним. При этом чем ближе вещество к абсолютно чистому, тем больше выявляются его истинные свойства.

Поэтому первым толчком для получения металлов более высокой степени чистоты, чем обычно, и было, по-видимому, стремление к установлению точных констант, характеризующих физические свойства этих металлов.

Примерно 100 лет назад после многочисленных попыток с большим трудом было получено небольшое количество очень чистого серебра, что позволило уточнить его атомный вес. Полученный металл служил в качестве международного эталона. В 20-х годах

нашего столетия методом фракционной дистилляции был получен цинк высокой степени чистоты, содержащий менее 0,005% всех примесей. Другие металлы, например платина, в небольших количествах для специальных целей также были очищены от примесей до довольно высокой степени чистоты.

При этом было установлено, что повышение чистоты металлов не только влияет на физические константы этих металлов (например, удельный вес, температуры плавления и кипения и т. д.), но сильно сказывается и на других их свойствах (например, электропроводности или коррозионной стойкости), имеющих большое значение для технического использования металлов. Более того, по мере повышения степени чистоты металлов выявляются их новые качества (жаропрочность, пластичность и др.), завуалированные влиянием даже очень малых количеств присутствующих в металлах примесей.

Наглядным примером влияния степени чистоты металла на его свойства может служить алюминий. Температура плавления его возрастает по мере увеличения степени чистоты. Металл, содержащий 99,2 и 99,5% Al, имеет температуру плавления соответственно 657 и 658°. Более чистый металл с 99,6% Al плавится при 658,7°, а при 99,97% Al имеет точку плавления 659,8°. Позднейшие измерения для еще более чистого, электролитически рафинированного металла 99,99% Al дали температуру плавления 660,24°.

Присутствие в алюминии небольших количеств примесных атомов очень сильно сказывается на склонности металла к рекристаллизации после его деформации. Алюминий чистотой 99,99%, содержащий 100 атомов примесей на 1 млн. атомов основного металла, рекристаллизуется после сильной деформации при температуре около 200°, а с чистой 99,998% и 20 атомами примесей — уже при 50—100°. Алюминий еще более высокой степени чистоты, очищенный зонной плавкой и содержащий всего около 10 примесных атомов на 1 млн. атомов алюминия, рекристаллизуется даже при отрицательных температурах. Процесс рекристаллизации при температуре —37° заканчивается для него в течение нескольких суток, а при комнатной температуре продолжается всего несколько десятков минут. С повышением чистоты алюминия возрастают его электропроводность, отражательная способность, пластичность и особенно сильно коррозионная стойкость, что открыло новые области его применения.

То же самое можно сказать и о других металлах, как «старых» (медь, цинк, свинец, олово и др.), так и «новых» (титан, цирконий, тантал, ниобий и др.), которые получают теперь не только технически чистыми, но и высокой степени чистоты. Последнее позволило выявить их ценные свойства и также открыло новые направления их использования.

В таблице приведены данные об изменении чистоты некоторых технически важных металлов на протяжении последних 65 лет.

Данные, относящиеся к 1900—1955 гг., заимствованы из работы Д. П. Засимовича [7] и относятся к металлам, очищенным с помощью электролитического рафинирования. В последней графе приведена чистота тех же металлов, достигнутая к 1965 г. с помощью различных способов рафинирования.

Как видно из таблицы, происходило постепенное повышение чистоты металлов. Но особенно значение чистых металлов возросло

Изменение чистоты некоторых металлов (в %) на протяжении последних 65 лет

Металл	Год					
	1900	1915	1930	1940	1955	1965
Медь . . .	99,95	99,95	—	99,995	99,995	99,999
Цинк . . .	98,0	99,0	99,94	99,992	99,9996	99,99999
Свинец . .	98,7	99,8	—	99,994	—	99,9999
Серебро . .	—	—	99,99	—	99,999	99,9999
Железо . .	—	—	—	99,995	—	99,999
Никель . .	98,0	—	—	—	99,99	99,999
Кадмий . .	—	—	99,5	99,97	99,996	99,9999
Хром . . .	—	—	98,0	—	99,9	99,999

за последние два десятилетия при одновременном резком повышении требований к их чистоте. Теперь в ряде случаев необходимо иметь металлы, которые содержали бы меньше одной доли примесей на миллионы и даже миллиарды долей основного вещества. Такое возрастание значения сверхчистых металлов теснейшим образом связано с удовлетворением потребности в них трех отраслей новейшей техники: атомной энергетики, реактивной техники и радиэлектроники. Именно эти три области техники, вызвавшие необходимость в быстрейшем развитии производства особо чистых металлов, и характеризуют в определенной мере уровень материальной культуры современного человеческого общества.

Для атомной энергетики необходимы чистые металлы, начиная от основного материала — урана (ядерного горючего) и кончая конструкционными металлами и сплавами для изготовления различных элементов ядерных реакторов. Все они не должны поглощать тепловые нейтроны, поддерживающие ход цепной реакции, заключающейся в том, что нейтроны сталкиваются со способными к делению атомными ядрами, например изотопа U^{235} . В результате этого деления помимо энергии, используемой на атомных энергетических установках, выделяются 2 или 3 нейтрона. Они поддерживают цепную реакцию в том случае, если хотя бы один из них сохраняется и вызывает процесс деления других ядер.

Поэтому специфическим требованием к чистым металлам в атомной энергетике и является прежде всего то, чтобы они были в малой степени способны к поглощению нейтронов. Следовательно, конструктивные детали тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) — само ядерное горючее, теплоносители, замедлители и отражатели нейтронов — должны изготавливаться из металлов с минимальным собственным значением эффективного сечения захвата нейтронов и не должны содержать примесей с большой величиной эффективного сечения.

Эффективные сечения захвата тепловых нейтронов для некоторых металлов следующие (в *барнах*):

Металл	Сечение захвата нейтронов	Металл	Сечение захвата нейтронов
Бериллий	0,009	Никель	4,5
Висмут	0,032	Ванадий	4,7
Магний	0,059	Титан	5,6
Кремний	0,43	Марганец	13,0
Цирконий	0,48	Вольфрам	19,0
Алюминий	0,22	Тантал	21,1
Олово	0,65	Кобальт	35,0
Цинк	1,1	Серебро	60,0
Ниобий	1,1	Золото	94,00
Железо	2,4	Гафний	115,0
Молибден	2,4	Ртуть	380,0
Хром	2,9	Бор	700,0
Медь	3,6	Кадмий	2400,0

Чем величина эффективных сечений больше, тем вероятнее поглощение нейтрона данным элементом.

Для осуществления цепной реакции в ядерном горючем необходимо его очистить до минимального содержания примесей, в первую очередь имеющих высокие сечения захвата тепловых нейтронов (кадмий, бор, гафний и др.). Поэтому чистота применяющегося реакторного урана характеризуется суммарным (включающим более 50 элементов) содержанием примесей в нем 0,03—0,04% веса.

В атомных реакторах весьма большое внимание уделяется также чистоте конструкционных металлов и сплавов, не участвующих в ядерной реакции непосредственно, но необходимых для изготовления различных деталей реакторов. Такой важной деталью являются, в частности, оболочки для тепловыделяющих элементов (урановых стержней). Материалом для них, очевидно, должны служить металлы с малыми значениями эффективного сечения захвата нейтронов и не содержащие примесей с высокими значениями этой величины. Кроме того, в них должны отсутствовать примеси, способствующие коррозии, ухудшающие механические свойства и уменьшающие радиационную устойчивость металлов.

В первых ядерных реакторах, работавших при относительно невысоких температурах в зоне реакции, для этой цели могли служить чистейший алюминий и алюминиево-магниево-сплав на основе чистейших металлов, характеризующиеся малым сечением захвата тепловых нейтронов. В дальнейшем при работе реакторов в более жестких температурных условиях оболочки для тепловыделяющих элементов стали изготавливать из чистейшего пластичного циркония, практически свободного от гафния.

Цирконий в естественном состоянии содержит 2—3% своего химического аналога — гафния. Сечения захвата циркония и гафния относятся между собой, как 1:600. Уже незначительное содержание гафния делает цирконий неприемлемым для использования в атомной технике вследствие большого поглощения нейтронов. Поэтому ядерной технике был необходим цирконий, весьма чистый по гафнию. Это потребовало разработки соответствующих способов его очистки, что представляло немалые трудности ввиду большого химического сходства циркония и гафния. В связи с этим возникла циркониевая промышленность, причем в настоящее время до 90% циркония, производимого в различных странах, используется в атомном реакторостроении.

Дальнейшее развитие атомной энергетики требует для оболочек тепловыделяющих элементов более дешевых материалов с высокой механической прочностью, коррозионной стойкостью и малыми величинами захвата тепловых нейтронов. Такими материалами могут явиться высоколегированные нержавеющие стали на основе хрома, никеля и железа высокой чистоты.

В связи с дальнейшим повышением температуры в зоне ядерной реакции представляет интерес применение для той же цели таких тугоплавких металлов, как очень чистые молибден, вольфрам, ниобий, тантал. Они приемлемы по коррозионной стойкости и величинам сечений захвата тепловых нейтронов, но недостаточно пластичны для необходимой механической обработки. Одним из путей повышения пластичности этих металлов является глубокая очистка их от примесей.

О необходимости глубокой очистки от примесей конструкционных материалов атомных реакторов свидетельствует и следующее: высококачественные стали обычно содержат никель с примесью кобальта. Кобальт же характеризуется относительно высоким сечением захвата нейтронов, поглощение которых приводит к образованию радиоактивного изотопа Co^{60} , являющегося источником гамма-излучения с высокой энергией и имеющего период полураспада 5,3 года.

Образование Co^{60} нежелательно не только в связи с потерей при этом нейтронов, но и потому, что облученные стали, находясь длительное время в реакторе, сами становятся весьма активными, что осложняет ремонт реактора. Поэтому и здесь содержание кобальта в сталях необходимо снизить до нужного, очень малого предела.

Для отвода тепла от тепловыделяющих элементов в ядерных реакторах могут наряду с водой служить жидкие металлические теплоносители, например натрий или литий, обладающие малыми сечениями захвата нейтронов и низкой упругостью паров при высокой температуре. Но для подобного применения они должны быть очищены от примесей (в том числе от кислорода, азота и углерода) до высокой степени чистоты для предупреждения коррозии изготавливаемых из стали или тугоплавких металлов контуров, по которым перемещаются жидкие натрий или литий.

Молибден, ниобий и тантал, например, совершенно не взаимодействуют с жидким литием высокой чистоты при 1000° , но начинают заметно корродировать при содержании в нем примесей, особенно азота. Бериллий стоек в жидком натрии до 700° и литии до 600° , если только содержание примесей (особенно кислорода) в них не превышает тысячных долей процента. С другой стороны, газовые примеси в самих тугоплавких металлах резко ухудшают их стойкость по отношению к жидким металлам-теплоносителям. Поэтому важна высокая чистота не только металлических теплоносителей, но и металлов для изготовления контуров, по которым эти теплоносители перемещаются.

Таким образом, атомная энергетика связана с потреблением большого числа очень чистых металлов, в том числе щелочных (натрия, лития), легких (алюминия, магния, бериллия), тугоплавких (циркония, молибдена, тантала, ниобия), а также железа, никеля, урана и других металлов, требующих разнообразных методов глубокой очистки от примесей.

Для реактивной техники (ракеты, космические корабли, сверхзвуковая авиация) необходимы жаропрочные тугоплавкие, но вместе с тем и пластичные металлы, как, например, хром, ванадий, титан, бериллий, тантал, ниобий и другие, а также сплавы на их основе. Пластичность этих металлов, необходимая для их обработки давлением, достигается глубокой очисткой от примесей, в первую очередь кислорода, азота, водорода, углерода, придающих металлам хрупкость.

Хром, долгое время считавшийся твердым, хрупким, почти не поддающимся обработке давлением металлом и применявшийся главным образом для электролитических покрытий или как компонент сталей, в чистом виде при комнатной температуре так же пластичен, как мягкая железная проволока. Другой хрупкий металл, применявшийся до недавнего времени только в качестве присадки к инструментальным сталям, — ванадий в очень чистом виде после электронно-лучевой плавки становится весьма пластичным. Пластичность титана, ниобия и других тугоплавких металлов также быстро возрастает с повышением степени их чистоты.

Однако некоторые металлы, обладающие высокой температурой плавления, ввиду отсутствия для них надежных способов очи-

стки от примесей до сих пор не могут эффективно использоваться вследствие их хрупкости. Это относится, в частности, к бериллию, характеризующемуся легкостью, коррозионной стойкостью и высоким модулем упругости. Придание бериллию требуемой пластичности позволило бы эффективно решать важнейшие задачи ракетостроения и скоростного самолетостроения.

Для реактивной техники необходимы жаропрочные материалы, способные сохранять свои прочностные характеристики при высоких температурах, развивающихся от трения быстро движущегося аппарата о воздух. Как известно, применение легких алюминиевых сплавов сыграло огромную роль в развитии авиации. Но даже жаропрочные сплавы на никелевой и кобальтовой основе, могущие работать при температурах 650—850°, не удовлетворяют требованиям современной сверхзвуковой авиации и ракетной техники. Возникла потребность в материалах, обладающих достаточно длительной прочностью при температурах 1000° и выше. Такими материалами и являются чистые тугоплавкие металлы (или сплавы на их основе), способные к пластической деформации.

Для изготовления обшивки сверхзвуковых самолетов и ракет требуются обыкновенные и гофрированные листы из молибдена и ниобия, обладающие до 1300° большей удельной прочностью, нежели тантал и вольфрам. В более тяжелых условиях работают детали воздушно-реактивных, ракетных и турбореактивных двигателей. Для изготовления этих деталей, работающих при температурах до 1350°, возможно применение чистого молибдена и ниобия, но для работы при более высоких температурах пригодны лишь тантал и вольфрам. Тантал и его сплавы имеют сравнительно высокую пластичность и по жаропрочности не уступают вольфраму. В наиболее же жестких условиях работают детали газовых турбин. Для них наиболее подходящи чистый ниобий и сплавы на его основе, обладающие приемлемым сопротивлением окислению.

Чистые тугоплавкие металлы и их сплавы окажутся совершенно необходимыми для ракет с атомным двигателем, в которых температура газа будет превышать 1900°. Еще более высокая температура (3500—6000°) будет развиваться в ракетах с плазменными двигателями, детали которых даже из чистых тугоплавких металлов и их сплавов потребуют охлаждения.

Поэтому реактивная техника является потребителем очень чистых тугоплавких металлов, обладающих пластичностью, а следовательно, и способностью к различным видам обработки. Это в первую очередь достигается за счет снижения содержания в этих металлах таких примесей, как кислород, азот, водород, углерод.

В радиоэлектронике роль разнообразных чистейших металлов исключительно велика. Применение здесь особо чистых металлов идет по двум важнейшим направлениям: 1) получение полупроводниковых материалов и изготовление деталей полупро-

водниковых приборов и 2) изготовление различных деталей вакуумно-электронных приборов.

При получении полупроводниковых материалов чистейшие металлы используются или для легирования полупроводниковых элементов (германия, кремния) или же для синтезирования многочисленных интерметаллических полупроводниковых соединений.

Здесь нет нужды подробно останавливаться на огромной роли полупроводников в различных отраслях техники. Они применяются для преобразования переменного тока в постоянный и обратно, усиления слабых токов, превращения одного вида энергии в другую (тепловой в электрическую, электрической в световую) и т. д. Без полупроводниковых приборов были бы невозможны всесторонняя автоматизация производственных процессов, создание счетно-решающих устройств, вождение космических кораблей, глубокое изучение биологических процессов.

Однако эти и многие другие вопросы нельзя было бы решать, применяя только элементарные полупроводники, число которых ограничено. К ним, как известно, принадлежит кремний, германий, мышьяк, бор, сурьма, фосфор, сера, селен, теллур, углерод. Путем же синтеза полупроводниковых соединений на основе чистейших металлов возможно создать очень большое число искусственных полупроводников с разнообразными свойствами.

В отличие от металлов полупроводники ионизированы весьма слабо. Поэтому присутствие в них даже очень небольших количеств полностью ионизированных металлических примесей искажает их электрические свойства. Отсюда возникает первая задача — получение как элементарных, так и искусственных полупроводников в настолько чистом состоянии, чтобы при комнатной температуре выявилась их собственная проводимость. Вторая задача состоит в том, чтобы путем точного легирования ввести в полупроводники металлические добавки для сообщения полупроводникам того или иного типа проводимости — электронной или дырочной.

Металлы, применяемые для легирования полупроводников и в особенности для их синтеза, должны обладать исключительно высокой чистотой, характеризующейся наличием одного-двух атомов примеси на миллиарды атомов основного металла.

Для синтеза полупроводниковых соединений применяют различные чистейшие металлы (галлий, индий, свинец, цинк, кадмий, алюминий и др.) в сочетании с каким-либо элементарным полупроводником (сурьмой, мышьяком, серой, селеном, фосфором и др.), получая, например, арсенид галлия GaAs, фосфид галлия GaP, арсенид индия InAs, фосфид индия InP, антимонид алюминия AlSb, теллурид свинца PbTe и множество других аналогичных и более сложных сплавов.

Арсенид галлия является очень перспективным полупроводниковым материалом для применения в квантовых генераторах

(лазерах) при осуществлении превращения электрической энергии в световую. Теллурид свинца имеет большое значение для применения в термогенераторах, преобразующих тепловую энергию в электрическую. Арсенид алюминия представляет интерес для использования в солнечных батареях, превращающих солнечное излучение в электроэнергию.

Очень большое и разнообразное применение находят чистые металлы в вакуумных электронных приборах. Это прежде всего относится к тугоплавким металлам. Тантал является хорошим геттером и широко используется при производстве электровакуумных радиоламп. Ниобий применяется в электровакуумной технике для изготовления анодов, сеток электронных трубок и других деталей. Молибден и вольфрам используются в электровакуумных приборах и радиолампах для изготовления нитей накаливания, электродов, крючков, подвесок, анодов и сеток.

Все металлы, идущие на изготовление электродов в вакуумных приборах, должны иметь высокую пластичность, достигаемую за счет очень высокой общей чистоты металлов. Особенно вредны летучие примеси и газы в электронных приборах, работающих в условиях глубокого вакуума (остаточное давление 10^{-5} — 10^{-9} мм рт. ст.).

Низкое содержание газов в таких металлах необходимо для поддержания глубокого вакуума в приборах при их эксплуатации, а следовательно, и для обеспечения долговечности их работы.

Высоким качеством в этом отношении обладают металлы, подвергшиеся электроннолучевой плавке, которые содержат ничтожно малое количество газов и летучих примесей. Применение таких металлов позволяет увеличить срок службы электровакуумных приборов в 15—20 раз.

Помимо тугоплавких металлов в вакуумной электронной технике широкое применение находят также тяжелые цветные (медь, никель, кобальт и др.) и благородные (золото, серебро, платина) металлы, если они удовлетворяют очень высоким требованиям относительно содержания примесей.

Например, медные электроды, применяемые в сверхмощных генераторных лампах, помимо наиболее вредной примеси — кислорода, не должны содержать и примесей, сильно снижающих электропроводность и теплопроводность меди (хром, ванадий, марганец, титан, цирконий, ниобий, теллур, сурьма, висмут и кремний). Ртуть, применяемая в высоковакуумной технике, должна содержать в сумме не более $10^{-5}\%$ примесей, а при использовании никеля обращается внимание на минимальное содержание в нем свинца, фосфора, марганца, меди, железа и кремния.

Радиоэлектроника и электронная техника, связанные с применением полупроводниковых материалов и глубокого вакуума, предъявляют весьма жесткие требования к чистоте используемых металлов в отношении содержания многих примесей. Число используемых здесь металлов очень велико и в той или иной мере

включает практически все группы металлов, за исключением радиоактивных.

Для получения металлов высокой чистоты, необходимых для новейших отраслей техники, обычные металлургические процессы оказались совершенно не пригодными. Потребовалась разработка новых очень тонких химических, физических и физико-химических методов очистки, часто основанных на использовании очень небольшой разницы в свойствах основного материала и примеси. Эти методы нередко комбинируются один с другим, а само получение чистейшего металла проходит несколько стадий. Кроме того, потребовались особые условия изготовления таких металлов и превращения их в изделия, чтобы не загрязнить их ничтожно малым количеством случайных примесей. К этим условиям относятся: герметизация помещений с чистейшей атмосферой, обработка в вакууме или в тщательно очищенном инертном газе, применение особо чистых исходных и вспомогательных материалов. Оказалась необходимой также разработка весьма тонких методов анализа для определения ничтожно малых количеств примесей в чистейших металлах.

Наконец расширилось и само понятие чистоты металла. Часто требуется не только высокая химическая чистота металла, т. е. минимальное содержание примесей в основном веществе, но и физическая его чистота, т. е. отсутствие дефектов в кристаллической решетке металла. Говоря о глубокой очистке металла от примесей, следует иметь в виду, что химическая и физическая чистота их тесно связана между собой.

Примеси инородных атомов, растворенных в основном металле, размещаются определенным образом в его кристаллической решетке, искажая ее и увеличивая число ее дефектов. Следовательно, чем выше химическая чистота металла, тем выше и физическая его чистота, т. е. меньше мест нарушений (дефектов) кристаллической решетки за счет атомов внедрения и замещения. Бездефектные металлы, как показывает исследование, монокристаллических нитей (так называемых «усов») открывают исключительно большие возможности применения в технике будущего. Такие металлы обладают очень высокой механической прочностью, мало подвержены воздействию неблагоприятных внешних факторов (агрессивных сред, вибрационных нагрузок и т. д.) и сохраняют свои свойства при очень высоких температурах.

Теоретически механическая прочность идеальных металлов, в которых отсутствуют дефекты кристаллической решетки, определяемая величиной энергии разрыва химических связей между атомами, примерно в 10 раз больше прочности реальных металлов. Поэтому можно себе представить, какие технические и экономические возможности (сокращение расхода металлов, уменьшение веса сооружений и т. д.) сулит получение металлов в чистейшем виде с идеальной кристаллической решеткой.

Правда, мы еще далеки от технического решения этой проблемы, несомненно связанной с большими трудностями; однако нет оснований считать ее неразрешимой.

Если говорить о металлургии чистых металлов как отрасли металлургической промышленности, то это, конечно, наиболее молодая ее отрасль, насчитывающая два-три десятка лет. Далеко уступая по масштабам производства отраслям обычной металлургии технических металлов, металлургия чистых металлов за короткий срок охватила почти все известные металлы, которые могут быть теперь получены в особо чистом виде, как того требуют области новейшей техники.

Таким образом, новейшие отрасли техники, длительность существования которых едва ли превышает два десятка лет, быстро стали потребителями большого числа чистых металлов с исключительно высокими требованиями к их чистоте. Это привело к изучению и разработке технологических процессов получения особо чистых металлов и созданию промышленного производства этих металлов как материальной базы новейших отраслей техники.

Вместе с тем глубокая очистка металлов позволила выявить истинные их свойства, глубже познать их природу и продвинуться дальше в решении задачи получения высокопрочных металлических материалов с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. «Методы получения чистых металлов». Сб. переводов под ред. В. С. Емельянова и А. И. Евстюхина. М., ИЛ, 1957, стр. 16—29.
2. «Чистые металлы и полупроводники». Сб. трудов конференции. М., Металлургиздат, 1959, стр. 7—16.
3. «Физические и химические свойства металлов „высокой чистоты“». М., изд-во «Металлургия», 1964.
4. «Новые материалы в технике». М., Гостопиздат, 1962, разд. IV, гл. IV «Тугоплавкие металлы и сплавы»; разд. V, гл. II «Металлы высокой степени чистоты».
5. В. Эспе. Технология электровакуумных материалов, т. 1. М., Госэнергоиздат, 1962.
6. «Электронная плавка металлов». М., изд-во «Мир», 1964, ч. III «Свойства металлов после электронной плавки», стр. 200—331.
7. Д. П. Засимович. Экспериментальная техника и методы исследования при высоких температурах. М., 1959, стр. 527.

ТУГОПЛАВКИЕ И ТВЕРДЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ В ТЕХНИКЕ

доктор технических наук, профессор

Г. А. МЕЕРСОН

Тугоплавкость и твердость — свойства, которые обуславливают возможность и эффективность применения материалов в многочисленных, весьма многообразных отраслях техники.

Твердость и связанные с нею износостойкость, абразивная способность служат основой всей современной техники обработки и технологического разрушения материалов во всех отраслях народного хозяйства. Свойства тугоплавких и твердых соединений эффективно используются в ряде случаев и в конструкционных материалах.

Тугоплавкость — основа применения материалов и изделий в разнообразных разделах высокотемпературной техники, приобретающей в последнее время возрастающее значение в авиационной, ракетной, атомной, электронной технике, а также в высокотемпературных преобразователях тепловой и атомной энергии в электрическую, высокотемпературных полупроводниках и т. п.

Особенно важно сочетание твердости с тугоплавкостью в одних и тех же материалах и условиях эксплуатации. Современные тенденции интенсификации технологических процессов обработки во многих случаях требуют применения жаропрочных инструментальных материалов в связи с высокими температурами, развивающимися на рабочих поверхностях инструмента. Условия эксплуатации различных конструкционных деталей в высокотемпературной технике также требуют от материалов сохранения необходимых механических свойств при высоких температурах.

Наиболее распространенные современные инструментальные и конструкционные материалы — металлы и их сплавы. Самый тугоплавкий из всех металлов — вольфрам с температурой плавления 3400°. Однако механические свойства тугоплавких металлов с повышением температуры быстро ухудшаются, а это ограничивает возможности использования металлов при высоких температурах.

Легирование металлов, а также упрочнение их дисперсно распределенными включениями мельчайших частиц твердых соединений заметно повышают жаропрочность образующихся сплавов, но и при этих условиях повышение температуры все же существенно уменьшает твердость и прочность пластичной металлической основы сплавов. Значительно большую жаропрочность и сохранение

повышенной твердости при высоких температурах обнаруживают многочисленные бескислородные тугоплавкие твердые соединения.

Здесь не рассматривается обширная и важная область тугоплавких окислов (огнеупоров), сохраняющих повышенные механические свойства при достаточно высоких температурах, так как она требует специального обсуждения.

Таблица 1

Характеристики тугоплавких металлов и их карбидов

Исходные металлы			Карбиды					
кристаллическая решетка	температура плавления, °C		кристаллическая решетка	температура плавления, °C	микротвердость, кг/мм ²	ΔH_{298}°	ΔZ_{298}°	
α -Ti	Гексагональная	1670	TiC	Кубическая, градицентрированная	3150	2850—3000	57,2	56,7
β -Ti	Кубическая объемноцентрированная							
Zr	То же	1850	ZrC	То же	3500	2900	47,7	42,2
Hf	»	2220	HfC	»	3890	2900	73,7	—
V	Кубическая, объемноцентрированная	1900	VC	»	2830	2090	12,5	10,5
Nb	То же	2470	NbC	»	3500	1960	33,6	32,6
Ta	»	3000	TaC	»	3880	1600	36,8	35,7
Mo	»	2620	Mo ₂ C	Гексагональная	2410	1500	4,2	2,9
W	»	3390	WC	»	2600 (перитектически разлагается)	1780	9,1	9,0

Среди бескислородных тугоплавких соединений необходимо отметить одну из наиболее распространенных в технике групп — металлоподобные карбиды тугоплавких переходных металлов (табл. 1).

Среди металлоподобных карбидов имеются самые тугоплавкие из всех известных материалов — карбид гафния и карбид тантала с температурами плавления соответственно 3890 и 3880°. К ним приближаются карбиды циркония и ниобия с температурой плавления

3500°. У всех карбидов тугоплавких металлов, кроме карбидов вольфрама и молибдена, температуры плавления значительно выше, чем у исходных металлов. Наиболее высоким отношением $T_{пл.карб.} : T_{пл.мет.}$ (по абсолютной шкале) отличается карбид титана, у которого оно составляет 1,76. Карбиды тугоплавких металлов обладают высокой микротвердостью (2000—3000 кг/мм²), и, что особенно важно, их твердость с повышением температуры снижается медленно.

Большинство карбидов, кроме карбидов вольфрама и молибдена, обладает высокими значениями свободной энергии и теплоты образования, причем наибольшей величины эти показатели достигают у карбида титана.

Максимальная микротвердость тугоплавких карбидов — до 3000 кг/мм² — также обнаруживается у карбидов, обладающих наибольшей термодинамической прочностью. Однако сродство металла к углероду не служит характеристикой прочности всех межатомных связей в кристаллической решетке карбида. Помимо этого важную роль играют и силы взаимодействия между атомами основного металла, входящего в состав карбида. Тем не менее, как это видно из примеров карбида титана, циркония, гафния, энергия межатомной связи металл — углерод способствует общей прочности межатомного сцепления в кристаллической решетке, проявляющейся в высокой твердости этих карбидов.

Если принять во внимание другие показатели сил межатомного взаимодействия, то можно указать, что, например, модули упругости тугоплавких карбидов достигают весьма больших величин порядка 30 000—50 000 кг/мм².

Высказываемое иногда представление о том, что твердость непосредственно зависит от энергии межатомных связей кристаллической решетки, не всегда правильно. Например, твердость кристаллов наклепанных металлов выше, чем отожженных, несмотря на то, что энергия межатомных связей с наклепом ослабляется.

Рассмотрим с этой точки зрения пример монокарбида вольфрама, который образуется с ничтожным выделением энергии, а по некоторым данным, в определенной области температур это даже эндотермическое соединение. Температура его плавления примерно на 800° ниже, чем у вольфрама, плавится он с перитектическим распадом. Таким образом, внедрение атомов углерода между атомами вольфрама не увеличивает общей энергии межатомных связей в кристаллической решетке карбида по сравнению с вольфрамом. Тем не менее твердость монокарбида вольфрама (около 1800 кг/мм²) во много раз выше, чем у вольфрама (около 350 кг/мм²).

Это объясняется сочетанием высокой энергии межатомной связи атомов вольфрама в карбиде с высоким сопротивлением деформации кристаллической решетки карбида вольфрама, характер взаиморасположения атомов вольфрама и углерода в которой от-

раничивает возможности развития плоскостей сдвига в решетке и скольжения по ним. С другой стороны, подсчеты теплоты атомизации карбидов вольфрама и титана показывают, что общая энергия решетки карбида вольфрама примерно на 50 000 кал/моль выше, чем у карбида титана, и все же твердость карбида вольфрама заметно ниже твердости карбида титана.

Таким образом, твердость есть мера сопротивления кристалла сдвиговой деформации, зависящая не только от энергии и типа межатомных связей, но и от структуры кристалла, характера взаиморасположения атомов, отношения их размеров, что в совокупности и определяет возможности и характер перемещений дислокаций, т. е. степень деформации под влиянием внешних напряжений.

Одна из причин больших величин межатомных связей у тугоплавких металлов переходных групп — участие в межатомных связях не только внешних валентных S -электронов, но и внутренних электронов незаполненной d -оболочки. Это свойство сохраняется и в металлоподобных карбидах, где атомы углерода также отдают часть своих валентных электронов общей электронной полосе кристалла и этим участвуют в образовании кристаллической решетки металлического характера.

Высокие твердости и металлический характер карбидов переходных тугоплавких металлов, позволяющий сочетать их в разнообразных сплавах друг с другом и с различными металлами, определили наиболее распространенную область применения их в качестве так называемых твердых сплавов.

Твердые карбидные сплавы наиболее производительны из всех инструментальных материалов. Интересна история возникновения и развития их производства. Первые попытки использования высокой твердости карбидов вольфрама относятся к началу первой мировой войны, когда немецкий исследователь Ломан получил литой сплав, состоящий из эвтектической смеси $WC+W_2C$. Однако хотя литые карбиды вольфрама обладают высокой твердостью и износоустойчивостью, области их применения весьма ограничены вследствие их большой хрупкости. Только при помощи металлокерамического метода, позволившего цементировать кристаллы WC тонкими прослойками вязкой кобальтовой добавки, удалось, почти не уменьшая твердости сплава по сравнению с WC , создать материал с прочностью на изгиб в 6—8 раз большей, чем у литых карбидов.

Первые металлокерамические твердые сплавы WC , цементованного кобальтом, были разработаны в 20-х годах в Германии Шретером. В СССР производство металлокерамических карбидных твердых сплавов началось в 1929 г. на Московском электротехническом заводе



Электронно-микроскопическая фотография шлифа металлокерамического твердого сплава $WC + 6\% Co$ (по исследованиям Чапоровой и Васильевой). $\times 8000$

на базе развертывавшегося там производства тугоплавких металлов, затем на заводе «Редкие элементы» (ныне Московский комбинат твердых сплавов) и только много лет спустя в исследования включились специально созданный Институт твердых сплавов и другие институты. Таким образом, эта важная новая отрасль науки и техники родилась у нас непосредственно на производстве, что служит интересным примером возможных форм взаимоотношений между наукой и производством.

Представляет интерес проблема механизма формирования металлокерамических карбидных твердых сплавов, обеспечивающих при сохранении высокой твердости (близкой к твердости карбидов) устранение свойственной карбидам хрупкости и приобретение сплавами прочности в 6—8 раз большей, чем у карбидов.

Технология производства металлокерамических твердых сплавов заключается в том, что мелкозернистые порошки карбидов с добавкой нескольких процентов порошка кобальта прессуют в брикеты нужной формы и спекают в атмосфере водорода или в вакууме при температуре около 1400° , т. е. несколько выше температуры плавления эвтектики в псевдобинарной системе карбид — кобальт. В результате происходит перекристаллизация карбидных зерен через кобальтовый расплав и усадка брикета до практически беспористого состояния под влиянием сил поверхностного натяжения на поверхности раздела твердое — жидкость.

На рисунке показана электронно-микроскопическая фотография шлифа металлокерамического твердого сплава $WC + 6\% Co$ (по исследованиям И. Н. Чапоровой и Н. П. Васильевой). Видна

беспористая структура, основу которой составляет «скелет» соприкасающихся зерен карбида вольфрама, имеющих четко ограниченную форму (созданную в результате перекристаллизации через кобальтовый расплав), переплетенных сеткой тонких прожилков твердого раствора на основе кобальта.

Высокая твердость сплава такой структуры определяется его карбидной основой, а высокая его прочность создается кобальтовыми прожилками, цементирующими всю структуру сплава. Но одного этого фактора недостаточно для объяснения высокой прочности сплавов. Второй фактор, влияющий на прочность спеченного сплава, — высокое сцепление по разделу фаз карбид — кобальт. Оно обеспечивается тем, что в процессе спекания зерна карбида, частично растворяясь в расплавленном кобальте, хорошо смачиваются им. После остывания сцепление обуславливается некоторой растворимостью вольфрама и углерода в твердых кобальтовых прослойках. Третий важный упрочняющий фактор заключается в самозалечивании поверхностных дефектов карбидных зерен кобальтовым расплавом. За счет некоторой растворимости вольфрама и углерода в этом расплаве происходит перенос атомов вольфрама и углерода через жидкость с поверхностных участков с большим запасом свободной энергии к участкам с меньшим ее запасом. В процессе перекристаллизации зерен карбида, а также поверхностного переноса атомов вольфрама и углерода поверхность кристаллов карбида выглаживается и тем самым «залечивается».

Для металлокерамических твердых сплавов характерны следующие свойства: сопротивление изгибу 120—200 кг/мм² в зависимости от количества кобальта и размеров зерен карбида в сплаве; предел прочности при сжатии до 600 кг/мм²; модуль упругости 50 000—70 000 кг/мм², т. е. выше, чем у всех известных в технике материалов.

Для дальнейшего повышения эффективности и расширения областей применения твердых сплавов нужно вводить в их составы новые твердые соединения, видоизменить их структуру и свойства для приспособления к различным условиям эксплуатации. Так, в резании металлов сейчас твердыми сплавами оснащено около 80% всех резцов для обточки и расточки, но не более 10—20% фрез, сверл и других вращающихся и фасонных инструментов. Для дальнейшего развития комплексной автоматизации и механизации на машиностроительных заводах требуются высокопроизводительные и стойкие инструменты не только на операциях расточки и обточки, но и на всех других операциях обработки металлов.

В твердых сплавах наряду с карбидом вольфрама используются карбиды титана и тантала. Металлокерамические твердые сплавы типа WC—Co, весьма эффективные при обработке резанием чугунов и цветных металлов, показали плохую стойкость

при обработке стальных изделий. В результате исследований выявили, что упругая сливная стальная стружка, плотно прилегая к передней грани твердосплавного резца, приваривается к зачищаемой ею поверхности зерен карбида вольфрама, изнашивает и выдирает их. Это приводит к образованию лунки износа и быстрому выкрашиванию лезвия резца.

Таблица 2

Характеристики боридов тугоплавких металлов

Борид	Кристаллическая решетка	Температура плавления, °С	Микротвердость, кг/мм ²	ΔH_{298}° , ккал/моль
TiB ₂	Гексагональная	2980	3370	70
ZrB ₂	»	3040	2250	78
HfB ₂	»	3250	2900	—
VB ₂	»	2400	2800	62
NbB ₂	»	3000	2600	36
TaB ₂	»	3100	2500	52
Mo ₂ B ₅	Ромбическая	2100	2350	50
W ₂ B ₅	Гексагональная	2300	2660	до 45

* Величины ΔZ_{298}° у перечисленных боридов близки к величинам ΔH_{298}° в связи с небольшими значениями ΔS_{298}° .

Карбиды титана и тантала обладают ничтожной растворимостью в твердом железе и диффузионно не схватываются стальной стружкой, поэтому их введение в состав твердых сплавов резко замедляет образование лунки износа. В связи с этим вольфрам-титановые и вольфрам-титано-танталовые карбидные твердые сплавы обуславливают сейчас в обработке стальных изделий резанием такую же техническую революцию, как сплавы карбида вольфрама при обработке чугуна и цветных металлов, повысившие скорость резания в десятки раз по сравнению со скоростями, допускаемыми стальными резцами.

Перед исследователями стоит задача более широкого использования в составе твердых сплавов других карбидов, кроме карбидов вольфрама, титана и тантала. Необходимо, в частности, изыскать возможности замены карбида тантала, добавки которого заметно улучшают свойства твердых сплавов, карбидами других, менее дефицитных металлов.

Весьма важная задача — изучение свойств, условий получения и использования других тугоплавких твердых соединений, кроме

карбидов, например, твердых тугоплавких соединений бора (табл. 2). Как видно из данных таблицы, в ряде случаев бориды обладают большей твердостью и термодинамической прочностью, чем соответствующие карбиды. Исследования показали, что взаимные твердые растворы некоторых изоморфных боридов, как, например, диборидов титана и хрома, обнаруживают микротвердость выше 4000 кг/мм^2 . Металлоподобные бориды тугоплавких металлов, так же как и карбиды, хорошо смачиваются различными более низкоплавкими металлами и частично растворяются в них. Это создает благоприятные условия спекания боридов с добавками цементирующих металлов в беспористые тела. Однако исследованные до сих пор цементирующие металлы большей частью входят в состав сложных боридов в процессе спекания. Это создает хрупкость цементирующих прослоек и, следовательно, всего спеченного сплава. Задача использования боридов в составах твердых сплавов еще ждет своего решения.

Наконец, исследования последнего времени показывают, что некоторые тугоплавкие сплавы системы В—Si—С, например, твердые растворы кремния и углерода в карбиде бора или твердые растворы псевдобинарной системы $\text{B}_4\text{C} - \text{B}_4\text{Si}$, обладают громадной, достигающей 7000 кг/мм^2 , микротвердостью, близкой к твердости алмаза. Закаленный карбид бора также имеет твердость около 7000 кг/мм^2 . Однако в отличие от искусственных алмазов и боразона (кубического нитрида бора, подобного по твердости алмазу), эти сверхтвердые тугоплавкие материалы получают в более простых технологических условиях без применения сложной аппаратуры и высоких давлений.

Сверхтвердые соединения и сплавы системы бор—кремний—углерод с межатомными связями ковалентного типа требуют иного подхода к исследованиям условий формирования сплавов с повышенной прочностью и уменьшенной хрупкостью. Пока же подобного рода сверхтвердые соединения, так же как карбиды бора и кремния, и большая часть естественных и искусственных алмазов могут использоваться главным образом в качестве абразивных шлифующих материалов.

Таким образом, в области твердых и сверхтвердых тугоплавких бескислородных соединений необходимы широкие и глубокие исследования как по изысканию новых материалов и изучению их свойств, так и по выяснению условий создания на их основе сплавов и керметов с требуемыми свойствами.

В данной статье мы сосредоточили внимание главным образом на возможностях использования высокой твердости и жаропрочности некоторых тугоплавких соединений при применении их в качестве инструментальных материалов. Это, конечно, не умаляет важнейшего значения использования тугоплавких соединений и для техники высоких температур, что требует самостоятельного рассмотрения.

Задачи дальнейшего прогресса в создании более совершенных инструментальных материалов, повышении эффективности и расширении областей их применения сложны и требуют не только широких технологических, но и фундаментальных научных исследований. Необходимо создать условия для значительного расширения и улучшения координации этих исследований, выполняемых различными организациями.

Несколько выходя за рамки физико-химического направления статьи, хотелось бы закончить ее следующими соображениями. По существу во всех направлениях практической деятельности — в добыче, производстве и использовании любых материалов и изделий — человек должен обрабатывать или разрушать различные материалы. В последнее время появились разнообразные, принципиально новые методы обработки материалов: электроискровые, ультразвуковые, концентрированным фотонным лучом и др. Но основой массовой промышленной обработки материалов пока остается и еще долго будет оставаться обработка их инструментом. Инструмент и инструментальный материал являются решающим звеном в процессах воздействия человека через машину на материал, на изделие. Эта мысль, сформулированная в свое время К. Марксом¹, сейчас становится еще более актуальной.

Новую историю с точки зрения наиболее распространенного в данную эпоху инструментального материала можно было бы назвать стальным веком. Однако в настоящее время все большее распространение приобретают принципиально новые инструментальные материалы, применение которых создает новый качественный скачок в эффективности обработки. Среди этих новых материалов важнейшее значение имеют твердые сплавы. Невозможно переоценить значение прогресса в области инструментальных материалов как одного из важнейших факторов, влияющих на развитие всей техники, на создание новых возможностей в повышении производительности труда в многообразных процессах обработки и разрушения, обслуживающих все отрасли народного хозяйства.

ИЗ ИСТОРИИ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

кандидат технических наук

Н. К. ЛАМАН

В решении проблемы синтеза новых материалов важная роль принадлежит порошковой металлургии (металлокерамике). Методы порошковой металлургии позволяют создавать для самых

¹ К. Маркс и Ф. Энгельс. Сочинения, т. 23, стр. 353, 394.

разнообразных отраслей техники и промышленности обширную группу металлокерамических материалов и изделий из них. Одна из замечательных особенностей порошковой металлургии — возможность изготавливать материалы почти любой структуры и химического состава, обеспечивающих получение определенных физико-механических свойств, чего невозможно добиться другими методами. Этим объясняется исключительное место металлокерамических материалов в современном научно-техническом прогрессе, когда роль материалов с заданными свойствами приобретает первостепенное значение.

На современном этапе применяются следующие основные группы металлокерамических материалов: пористые (подшипники скольжения, фильтры, «потеющие изделия» как антиобледенители и для охлаждения поверхностей, для ионизации газов); фрикционные (диски сцепления автомашин, диски гидромукта, колесные тормоза самолетов и др.); электротехнические (контакты для точечной и роликовой сварки, накладки различных релейных и других включающих устройств, приборы и устройства связи, медицинская аппаратура, магниты, токосъемники в приборах и машинах); инструментальные — металлокерамические твердые сплавы и алмазно-металлические (режущий, буровой, штамповый, волочильный инструменты); жаропрочные сплавы (детали авиационных и ракетных двигателей, стационарных турбин, детали, работающие при высоких температурах), сплавы с особыми свойствами — вакуумно-плотные и «тяжелые» (уплотняющие элементы вакуумной аппаратуры, детали различных гироскопических приборов, контейнеры для хранения радиоактивной продукции); конструкционные (детали машин и приборов); тугоплавкие металлы (детали приборов и аппаратов электротехнического назначения, нагреватели, электроламповое и радиотехническое производство, электроника и др.) [1].

Для производства металлокерамических материалов используется большинство элементов периодической системы, в том числе тугоплавкие и цветные металлы (вольфрам, молибден, титан, хром, медь, олово, цинк, алюминий, никель, кобальт и др.), редкие металлы (бериллий, ванадий, цирконий, тантал, церий и др.), а также железо часто в сочетании с цветными металлами.

Потребление металлов для нужд порошковой металлургии в индустриально развитых странах быстро растет. Так, в США за последние 20 лет потребление железного порошка возросло на 5000% и составило в 1965 г. 100 000 т. К 1970 г. предполагается довести эту цифру до 230 000 т. Также интенсивно растет производство медного порошка, хотя по общему количеству его выпускается несколько меньше [1].

Для характеристики уровня промышленности порошковой металлургии представляют интерес данные о количественном составе предприятий США, связанных с производством металлокерамиче-

ских изделий. Методы порошковой металлургии используют 225 американских фирм. Из них 74 предприятия производят всевозможные детали (например, подшипники скольжения) для сбыта, 24 — для собственных нужд, 5 снабжают себя и выполняют заказы сторонних организаций, 22 предприятия изготавливают твердые сплавы и около 110 — различную продукцию специального назначения: тугоплавкие металлы, тяжелые сплавы, прокат, фрикционные материалы, дисперсноупрочненные сплавы, электроконтакты, детали электронной аппаратуры, топливные элементы для ядерных реакторов и т. п. [2, 3, 4].

Основными технологическими операциями получения металлокерамических материалов являются:

- а) изготовление исходных металлических порошков;
- б) прессование порошков для получения прессовок — полуфабрикатов или готовых изделий;
- в) спекание прессовок при температурах ниже температуры плавления порошкообразного металла.

Прессование и спекание являются основными стадиями изготовления изделий методом порошковой металлургии, в результате чего получается материал с определенным комплексом свойств.

После спекания металлокерамические полуфабрикаты и изделия в зависимости от назначения и предъявляемых к ним требований могут или непосредственно поступать в эксплуатацию или подвергаться дополнительной обработке: горячей ковке и волочению, калибровке, цементации, азотированию, пропитке и т. п. [5].

Все возрастающая роль металлокерамических материалов в технике способствует совершенствованию процессов порошковой металлургии, внедрению новых методов. Это вызывается потребностью получения новых металлокерамических материалов, расширением ассортимента готовых изделий, увеличением их веса и габаритов. В настоящее время методами порошковой металлургии получают, например, высокопрочные стали с пределом прочности 105—140 кг/мм², пластичный вольфрам, стойкий к воздействию тепловых ударов. Значительно возрос за последнее время удельный вес металлокерамических материалов и изделий из них в машиностроении. Например, вес металлокерамических деталей на одну автомашину достигает сейчас 3,85 кг, а к концу десятилетия он превысит 11 кг. За последние пять лет вес отдельных деталей, изготавливаемых методами порошковой металлургии, возрос от нескольких сот граммов до 18 кг [3, 4].

Рост потребления металлокерамических материалов, тенденция к повышению их качества и эксплуатационных свойств привели в последнее время к внедрению в порошковую металлургию новых прогрессивных процессов: плазменного распыления для получения дисперсноупрочненных сплавов; высокоскоростного измельчения стружки и скрапа пластичных и хрупких металлов и сплавов для получения тонких порошков; изостатического и гид-

ростатического прессования; прокатки порошка в ленту и листы и т. п. Широкою дорою порошковой металлургии открывает автоматизация производственных процессов [3, 4].

Развитие металлокерамического производства связано с деятельностью многих исследовательских коллективов, ученых и инженеров, изучающих проблемы физико-химических процессов порошковой металлургии. Решение вопросов синтеза и усовершенствования производства металлокерамических материалов вызвано выдающимися научно-техническими достижениями предшествующего и особенно нашего столетия.

Развитие науки и техники неразрывно связано с запросами практики, производства. История техники знает немало примеров, когда решение конкретных научно-технических задач, поставленных практикой, приводило к крупным открытиям и изобретениям.

К числу таких открытий относится метод порошковой металлургии, намного расширивший возможности металлургической технологии. Зарождение и развитие порошковой металлургии было связано в первое время с решением проблемы получения тугоплавких металлов. Выплавка этих металлов обычными методами и в существующих типах плавильных печей тогда не представлялась возможной — отсутствовали технические средства, обеспечивавшие нужные температуры.

Первым тугоплавким металлом, вызвавшим в начале XIX в. практический интерес, была платина. К этому времени добыча платины приняла в некоторых странах, в том числе в России, значительные масштабы. Возникла необходимость организации очистки платины и технологического использования ее. Плавить платину не могли, а спекали с белым мышьяком при длительном прокаливании. Это был очень сложный процесс с тяжелыми условиями труда вследствие сильной ядовитости мышьяка.

Впервые получение чистой ковкой платины и изделий из нее методом порошковой металлургии блестяще осуществили член-корреспондент Российской академии наук П. Г. Соболевский со своим ассистентом В. В. Любарским.

О своем выдающемся открытии П. Г. Соболевский сделал подробный доклад в Петербурге 27 марта 1827 г. на торжественном собрании Ученого комитета по горной и соляной части. С 12 мая по 1 декабря 1826 г. в лаборатории П. Г. Соболевского было очищено и обращено в ковкое состояние до 97 пудов сырой платины, а по 1 января 1934 г. — 476 пудов. Методом порошковой металлургии тогда изготовлялись из платины монеты, медали, жетоны, полосы, проволока, чаши, тигли и кружки для питья [6, 7, 8].

Изготовление платиновых изделий методом порошковой метал-

лургии было прекращено после того, как Сент-Клер Девиль (Франция) применил в 1859 г. к платине кислородную сварку водородным пламенем. С тех пор методом металлокерамики в промышленности не пользовались до конца XIX в., когда его вновь стали применять для получения из тугоплавких металлов нитей накала электрических ламп. Это явилось крупным техническим новшеством, так как электрические лампы с угольной нитью, получившие в то время широкое распространение, были недолговечны, неэкономичны и имели низкую световую отдачу — около 3,6 лм/вт.

В первой пригодной к эксплуатации электрической лампе с металлической нитью был применен в 1898 г. осмий (t пл. 2700° , лампа К. Ауэр фон Вельсбаха). Световая отдача этих ламп достигала 8,5 лм/вт, но с 1903—1905 гг. осмий уступил место еще более тугоплавкому танталу (t пл. около 3000° , лампа В. Болтона). Этот металл, сравнительно легко полученный в чистом виде действием вольтовой дуги в вакууме, дал возможность подвергать его механической обработке и вытягивать в тончайшую проволоку. Лампы с осмиевой нитью имели большие преимущества перед всеми другими и широко применялись ряд лет в электроламповом производстве до тех пор, пока не была разработана технология получения вольфрамовой проволоки методом металлокерамики, сохранившаяся в общих чертах до сих пор [9, 10].

Появление метода металлокерамики вольфрама — самого тугоплавкого из металлов (t пл. 3390°) относится к 1906—1909 гг. (работы американской фирмы «Дженерал электрик компани»). Благодаря внедрению в электроламповую технику вольфрама произошла подлинная революция в светотехнике.

Лампы с вольфрамовой нитью обладали значительной продолжительностью горения, экономичностью, имели большой световой поток — 10 лм/вт. В электроламповой технике в течение нескольких лет вольфрам полностью вытеснил все виды материалов, применявшихся в качестве нитей накала, и открыл широкою дорою электрической лампочке.

Одновременно с вольфрамом метод порошковой металлургии был применен к молибдену и танталу — металлам, нашедшим широкое использование в электро- и радиотехнике.

Становление порошковой металлургии тугоплавких металлов способствовало дальнейшему развитию производства новых металлокерамических материалов. В результате исследовательских работ удалось создать замечательные материалы — металлокерамические твердые сплавы на основе карбидов вольфрама и молибдена (1914 г., Ломан и Фойгтлендер). Усовершенствование производства твердых сплавов привело к разработке современных методов их получения (1923—1925 гг., К. Шретер). В основу производства твердых сплавов был положен метод спекания заготовок, спрессованных из порошков карбида вольфрама с добавкой

3—10% другого металла группы железа, преимущественно кобальта.

С 1927 по 1929 г. в разных странах появились инструментальные металлокерамические твердые сплавы: в Германии — видиа, в США — карболой, в СССР — победит [11, 12, 13].

Появление металлокерамических твердых сплавов сыграло важнейшую роль в техническом перевооружении основных отраслей промышленности, интенсифицировало процессы металлообработки резанием, штамповку, волочение, угледобычу врубными машинами, разведочное бурение, невиданно повысив скорости. Производительность в обработке металлов резанием и в горном деле увеличилась почти в 10 раз [14, 15, 16]. Внедрение твердых сплавов потребовало принципиально нового подхода к конструированию металлообрабатывающих машин, к их мощностям, весу, точности изготовления и т. п.

С появлением твердых сплавов был как бы подведен итог настойчивым многолетним поискам эффективных инструментальных материалов. Известно, что в 60-х годах прошлого столетия был сделан известный шаг вперед в усовершенствовании инструментальных сталей. На смену углеродистым пришли стали вольфрамовые, сначала так называемые самокальные, а затем быстрорежущие. Быстрорежущие стали повысили скорости резания (и соответственно производительность) в 4—5 раз. Следующий шаг в развитии режущих свойств инструментальных материалов был сделан уже не на прежней основе железоуглеродистых сплавов, а на совершенно новой. Таким новым сплавом, позволившим повысить скорость резания еще на 50%, явился стеллит. В нем железо играет лишь роль небольшой примеси, а главными составными компонентами являются вольфрам, кобальт, хром и иногда молибден. Высокие эксплуатационные свойства стеллитов обусловлены наличием в них карбидов вольфрама, хрома и молибдена. Известен целый ряд сплавов, аналогичных стеллиту. Эти сплавы явились значительным шагом вперед по сравнению с быстрорежущими сталями, но в свою очередь лишь переходной ступенью сначала к литым, а затем к металлокерамическим твердым сплавам.

За последние десятилетия в связи с развитием новых отраслей машиностроения значение тугоплавких металлов и их соединений в технике неизмеримо возросло. Ставятся сложные задачи получения новых более эффективных конструкционных материалов, предназначенных для использования при высоких температурах, больших удельных нагрузках и вибрациях, в условиях частых тепловых смен. Условия эксплуатации конструкционных материалов вынуждают металлургов часто применять многокомпонентное легирование. Сложные составы имеют, например, жаропрочные сплавы, используемые в реактивной авиации. Менее 20 лет назад для изготовления рабочих лопаток газовых турбин использовались 3—4-компонентные сплавы, в настоящее время лопатки изготовля-

ются из 8—10-компонентных сплавов. Число элементов, используемых для легирования (а в некоторых случаях и в качестве основы сплава), непрерывно увеличивалось и в настоящее время применяют даже такие редкие дефицитные и дорогостоящие металлы, как рений, церий, иттрий, лантан и др.

Однако возможности повышения рабочих характеристик сплавов дальнейшим усложнением их состава в значительной мере уже исчерпаны. Усложнение состава сплавов, как правило, ухудшает их технологичность: затрудняется их последующая обработка давлением. Широкие возможности открывает метод производства металлокерамических полуфабрикатов и готовых изделий из специальных сплавов и новейшие способы их упрочнения [17, 18, 19].

Развитие методов порошковой металлургии тугоплавких металлов оказало влияние на производство металлокерамических материалов и изделий на основе меди и других металлов. К числу появившихся в первое десятилетие XX в. металлокерамических изделий относятся медно-графитные щетки для динамо-машин и электромоторов (1905—1910 гг.). Начиная с 1925 г. началось производство пористых подшипников, преимущественно бронзо-графитовых (90% меди, 10% олова, 1—4% графита).

С 30-х годов получили распространение пористые подшипники на железной основе. В СССР был предложен железо-графитовый антифрикционный сплав воизит (Р. Р. Копржива) [12, 20, 21]. В начале 20-х годов методом металлокерамики стали производиться магнитодизлектрики, а в 30-х годах из пористого железа — «сверхмягкие металлы» — заменители свинца для plomb (М. Ю. Бальшин, О. И. Ольхов, Б. А. Борок) [12].

Немаловажную роль стали играть металлокерамические материалы в военной технике. Во второй мировой войне они применялись для изготовления снарядных поясков, деталей взрывателей, а также сердечников бронебойных снарядов.

Таковы в общих чертах эволюция металлокерамических материалов и краткий обзор развития порошковой металлургии, превратившейся за сравнительно небольшой исторический период в важнейшую отрасль современной индустрии.

Развитие порошковой металлургии в нашей стране началось лишь после Великой Октябрьской социалистической революции. Царское правительство не было заинтересовано в развитии отечественной промышленности, и изделия металлокерамического производства импортировались. С первых же лет молодое Советское государство проявляло большую заботу об использовании науки и техники в интересах строительства новой России.

В 1918 г. Академией наук и Комиссией по изучению естественных производительных сил России (КЕПС) была намечена широ-

кая программа работ по составлению сводок месторождений редких элементов, изучению их свойств и возможностей использования.

Практические шаги по реализации задач, связанных с исследованием и добычей редких и цветных металлов, к числу которых относились в первую очередь вольфрам и молибден, были предприняты Бюро по исследованию и промышленному использованию редких элементов (БЮРЭЛ), созданным в начале 1922 г. при НТО ВСНХ¹. В БЮРЭЛ вошла инициативная группа в составе крупного инженера Электротехнического треста Центрального района Т. М. Алексенко-Сербина (председатель), работника ВСНХ В. Я. Рискина (зам. председателя), видного химика МГУ Вл. И. Спицына, известного деятеля в области промышленности редких элементов В. И. Глебовой и минералога А. А. Мамуровского.

К научно-исследовательским работам была привлечена группа студентов-выпускников Московского университета — Г. А. Меерсон, Викт. И. Спицын, А. Н. Несмеянов, А. А. Баландин, Л. И. Каштанов и другие, роль которых в становлении и развитии отечественной промышленности редких элементов и порошковой металлургии тугоплавких металлов заслуживает быть особо отмеченной.

По инициативе Т. М. Алексенко-Сербина перед БЮРЭЛ была поставлена первоочередная задача — разработать способы получения порошкообразного вольфрама и молибдена, методы порошковой металлургии этих металлов и, как конечный результат, механическая обработка ковких металлов в проволоку.

Необходимость организации производства вольфрама и молибдена обуславливалась развитием электротехнической промышленности. В повестке дня VIII Всероссийского электротехнического съезда (октябрь 1921 г.), наметившего пути реализации ленинского плана ГОЭЛРО, стоял вопрос об организации производства вольфрамовой и молибденовой проволоки для нужд электроламповой промышленности².

В соответствии с поставленными задачами в БЮРЭЛ были созданы три секции — руд и минералов, химической технологии и механической обработки. В течение 1922 г. и первой половины 1923 г. в секции химической технологии (руководитель Вл. И. Спицын) были в основном завершены исследования способов получения порошков вольфрама и молибдена из руд.

По отчету³ БЮРЭЛа за полгода (с 1 апреля по 1 октября 1922 г.) секция переработала 65 кг сплава и получила 23 кг чистого паравольфрамата натрия (работы Викт. И. Спицына, А. Н. Несмеянова, Н. И. Спицына и Л. И. Каштанова). Из 950 г вольфра-

мового ангидрида были выделены первые 335 г металлического вольфрама (Г. А. Меерсон), а из молибденита — 154 г металлического молибдена (Н. И. Спицын, Г. А. Меерсон, М. В. Ефимов, А. А. Чуксанова).

В этот же период в секции химической технологии исследовался бериллий, в результате чего удалось получить 470 г 3%-ной окиси бериллия (А. А. Баландин и Л. И. Каштанов).

Успешное осуществление в БЮРЭЛ за короткий срок весьма сложных и трудоемких исследований, проводившихся в нашей стране впервые, заслуживает быть особо отмеченным, ибо условия для работы были чрезвычайно неблагоприятные: не хватало оборудования, химических реактивов, ассигнования были мизерные по сравнению с масштабами развернутых работ. Секция химической технологии БЮРЭЛ проводила свои работы в МГУ в Лаборатории неорганической и физической химии профессоров И. А. Каблукова и А. П. Сабанеева.

В конце 1923 г. начатые в МГУ работы были перенесены на Кабельный завод им. Баскакова. Здесь на базе вольфрамовой лаборатории (создана Т. М. Алексенко-Сербиным) было организовано опытно-промышленное производство вольфрама и молибдена.

По вольфраму, в частности, ставилась задача добиться 100%-ного извлечения металла, содержащегося в вольфрамите. Результаты, которые были получены в 1922 г., не могли считаться вполне удовлетворительными: 30% вольфрамового ангидрида оставалось неизвлеченным из вольфрамита при переводе его в паравольфрама натрия; кроме того, 25% оставались в маточных растворах от кристаллизации паравольфрамата. Затем намечалось усовершенствовать технологию получения металлического вольфрама с окончательным «изучением приложимости данного метода для больших загрузок вольфрама в заводском масштабе». Аналогичные задачи ставились по молибдену.

В докладной записке Т. М. Алексенко-Сербина и В. Я. Рискина в НТО ВСНХ (1922 г.), озаглавленной «Доклад об организации редких элементов в России», указывалось, что для постановки вольфрамового и молибденового производства в крупном масштабе «уже приготовлена значительная часть оборудования: агатовая электрическая мельница для измельчения вольфрама, часть штампов и приборов для выдавливания нити; лабораторные ручные пресса уже имеются, устанавливаются гидравлические пресса для высокого давления; цепные и блочные машины имеются с достаточным количеством алмазных матриц. Кардный трест, имеющий аналогичное оборудование, в значительной степени созданное трудами авторов настоящего доклада, представляет часть его для производства вольфрамовой нити вместе с полученными несколькими неделями тому назад из-за границы титцовыми матрицами, также используются для этого дела построенные для протяжки кардной проволоки закалочные машины, работающие исключительно элект-

¹ ЦГАНХ (Центральный государственный архив народного хозяйства), ф. 3429, оп. 60, д. 771, л. 9—16.

² ЦГАНХ, ф. 5208 (ф. ГОЭЛРО), оп. 1, д. 69, л. 61—78.

³ Там же, ф. 3429, оп. 60, д. 920, л. 7—11.

трическим током, что введет ряд ценных усовершенствований и упрощений в употребляемый в Германии вариант этого же метода»⁴.

В течение 1923—1925 гг. в лабораториях и цехах завода было создано недостающее оборудование для химической, термической и механической обработки исходного сырья и металлов (работы Т. М. Алексенко-Сербина, Г. А. Меерсона, Викт. И. Спицына, И. Л. Перлина и М. В. Ефимова).

К концу 1925 г. технология производства вольфрама и молибдена была решена в опытно-промышленном масштабе, получен методом порошковой металлургии ковкий вольфрам и начата его механическая обработка в проволоку. Со второй половины 1926 г. до второй половины 1927 г. завод выпустил около 1 млн. м годной для электрических ламп проволоки⁵.

В 1926 — начале 1927 г. были разработаны, в частности, сорта непровисающей вольфрамовой проволоки, применяемой для спиральных электроламп (ториевой, ториево-кремнистой и кремнистой)⁶ [22]. Кроме того, изготовлялись толстые сорта для радиостанций. До стадии получения порошкообразного металла и его прессования были доведены работы по танталу (записка главного инженера Отдела вспомогательных производств Т. М. Алексенко-Сербина от 8 августа 1927 г. в Техническую часть МОФЭЛ о «Производстве проволоки и жести из тантала»)⁷.

Велико значение БЮРЭЛ и опытно-промышленных работ на кабельном заводе в подготовке высококвалифицированных кадров для порошковой металлургии. Весь цикл научно-исследовательских работ выполнен советскими учеными, инженерами и рабочими, прошедшими большую и полезную школу в лабораториях и в заводских условиях. Эти первые кадры специалистов металлургического производства оказали огромное влияние на развитие порошковой металлургии в нашей стране.

Работа БЮРЭЛ получила высокую оценку на Первом Всесоюзном совещании по редким элементам, состоявшемся в Москве с 27 по 30 апреля 1925 г. В резолюции сказано: «Совещание признает огромные заслуги БЮРЭЛ, как одного из первых в СССР инициаторов тесной связи научной работы и промышленности редких элементов, и высказывает пожелание о расширении и развитии ведущихся исследований»⁸.

⁴ ЦГАНХ, ф. 3429, оп. 60, д. 718, л. 25 об., 206.

⁵ Вольфрамовое производство кабельного завода и его лаборатории в начале 1925 г. вошли в состав Отдела вспомогательных производств МОФЭЛ.

⁶ Доклад правлению ГЭТ о состоянии вольфрамового производства на МОФЭЛ (Архив Московского электрозавода им. В. В. Куйбышева, ф. МОФЭЛ, № 7).

⁷ Архив Московского электрозавода им. В. В. Куйбышева, ф. МОФЭЛ, № 7.

⁸ «Первое Всесоюзное совещание по редким элементам в Москве с 27-го по 30-е апреля 1925 г.», вып. XIX. Л., Научное химико-техническое изд-во. Научно-технический отдел ВСНХ, 1925, стр. 28.

Председатель совещания академик А. Е. Ферсман подчеркнул: «Я думаю, что мы все станем на определенную точку зрения и будем горячо благодарить за то, что именно в этом направлении идет работа и вместе с тем мы видим, как тесно ведется эта работа в научных лабораториях вместе с промышленностью, которая сейчас так хорошо поставлена и которая дает впервые вольфрамовую нить, дает электрические лампочки»⁹.

Работы БЮРЭЛ и заводские опытно-промышленные исследования в области порошковой металлургии тугоплавких металлов явились основополагающими для развития этой отрасли в нашей стране. В 1927 г. на базе проведенных работ металллокерамическое производство было организовано на Московском электрозаводе, роль которого в развитии порошковой металлургии огромна. На основе технологии вольфрама и молибдена на электрозаводе возникли новые производства. К ним относятся производства вольфрамовых контактов для автотракторного электрооборудования, танталовой жести для радиоламп, химической аппаратуры, вольфрамовых и молибденовых дисков для аппаратов точечной электросварки, молибденовой и вольфрамовой жести и т. п.¹⁰

Однако крупнейшее достижение коллектива электрозавода — разработка способов получения твердых сплавов, сначала литых, а затем металллокерамических. Их производство было форсировано коллективом предприятия в течение 1928—1929 гг. (работы Г. А. Меерсона, Л. П. Молькова и др.). Организация производства твердых сплавов в нашей стране почти совпала по времени с появлением твердых сплавов за границей, несмотря на огромное отставание нашей страны в этой области. Здесь следует напомнить, что в основе производства твердых сплавов лежат методы порошковой металлургии тугоплавких металлов — вольфрама и молибдена, производство которых у нас тогда началось лишь с работ БЮРЭЛа. Вопрос о твердых сплавах впервые обсуждался в Государственном электротехническом тресте в 1925 г., и работники вольфрамовой лаборатории МОФЭЛ (Т. М. Алексенко-Сербин, Г. А. Меерсон) уже тогда начали подготовку к изучению их производства¹¹.

Работы коллектива электрозавода по твердым сплавам, имеющие огромное народнохозяйственное значение, были отмечены в приказе Народного Комиссариата внешней и внутренней торговли СССР 10 декабря 1929 г.¹² Из литых твердых сплавов электрозавод освоил в 1928—1929 гг. производство воломитов и блэккора. Особенно быстро рос на заводе выпуск металллокерамического

⁹ Стенограмма совещания. ЦГАНХ, ф. 9071, Государственный горно-химический трест «Редкие элементы» (РЭДЭЛЭМ), оп. 1, д. 1, л. 56.

¹⁰ ЦГАОР (Центральный государственный архив Октябрьской революции), ф. 7952, оп. 3, д. 540, л. 17, 18.

¹¹ Архив Московского электрозавода им. В. В. Куйбышева, ф. МОФЭЛ, № 7.

¹² ЦГАОР, ф. 7952, д. 478, л. 42.

сплава победита: в 1930 г. его было изготовлено 3,8 т, в 1931—26,2 т, в 1932 г.—45 т. В 1932 г. твердые сплавы применялись на 1400 заводах СССР. К этому времени производство твердых сплавов было расширено благодаря пуску заводов «Редкие элементы» (Москва), им. МОПРА (Ленинград), им. Лейтенанта Шмидта (Баку). Кроме того, твердые сплавы изготовлялись заводами «Красное Сормово» и «Красный Путиловец», а затем и другими предприятиями в составе комбината «Победит» [15, 23].

Несколько позже в нашей стране стала развиваться порошковая металлургия ниобия, титана и других редких металлов. Были исследованы твердые и тугоплавкие соединения со специфическими электрическими свойствами, разработаны способы производства чистых боридов тугоплавких металлов, способы изготовления силицидов и т. п.

Развитие порошковой металлургии тугоплавких металлов и их соединений в нашей стране неразрывно связано с многочисленными научно-исследовательскими и экспериментальными работами ученых, исследователей, инженеров. В СССР организован Всесоюзный научно-исследовательский институт твердых сплавов и ряд лабораторий, работы которых способствовали развитию твердосплавной промышленности.

Большое развитие в нашей стране получила порошковая металлургия цветных и черных металлов.

Первым промышленным предприятием по выпуску изделий из порошков цветных и черных металлов был завод «Электроугли» (Кудиново). В первое время это предприятие работало на привозном сырье. До 1937 г. завод производил бронзо-графитовые пористые подшипники и медно-графитовые щетки из импортных медных порошков. Производство медных электролитических порошков было впервые организовано в нашей стране в 1937 г. на Подольском заводе им. 15-летия Комсомола (работы М. Б. Бальшина, Б. А. Борока, Н. А. Гаврилова — ЦНИИТМАШ).

Начиная с 30-х годов советские ученые разработали различные способы получения железных порошков (А. Н. Мясоедов, И. Н. Францевич, И. М. Федорченко, В. С. Раковский и др.).

Развитию металлургических изделий из порошков черных и цветных металлов во многом способствовали работы коллективов ведущих научно-исследовательских институтов — ЦНИИТМАШ, ВИАМа, ЦНИЧермета, НИИТАвтомаша, ВОДГЕО и др.

Так, например, в 30-х годах были получены пористые подшипники и другие антифрикционные материалы на железной и медной основе, затем началось изготовление всех видов магнитных металлургических материалов, сварочных электродов, электроконтактов (на основе меди и графита, угольно-графитовых и др.), электрощеток, разрывных контактов из псевдосплавов (вольфрам — медь, молибден — серебро, железо — медь) и многих других изделий с применением многих промышленно важных металлов.

В настоящее время отечественная порошковая металлургия занимает одно из ведущих мест в мире. Важным фактором ее развития является передовая социалистическая наука и техника, широко поставленные научные и экспериментальные исследования на основе теории и практики металлокерамического производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Раковский. Металлокерамические материалы в технике. М., изд-во «Металлургия», 1965.
2. Roll Kempton. H. Powder metallurgy industry study — a special report. Part I.—Industr. Heat, 1966, v. 33, № 1, p. 40.
3. Roll Kempton. H. Powder metallurgy industry study — a special report. Part. II.—Industr. Heat, 1966, v. 33, № 2, p. 268.
4. «Анализ (состояния) производства в порошковой металлургии — специальное сообщение», ч. I и II.—Металлургия, 1966, № 7, стр. 35.
5. Н. Ф. Вязников, С. С. Ермаков. Применение изделий порошковой металлургии в промышленности. М.—Л., Машгиз, 1960.
6. С. Я. Плоткин. Петр Григорьевич Соболевский. М., изд-во «Наука», 1966.
7. Соболевский. Известие о платиновом производстве в России. СПб., 1835.
8. «Петр Григорьевич Соболевский (1781—1841)». М., 1954.
9. А. П. Иванов. Электрические лампы и их изготовление. Пг., Научное химико-техническое издательство, 1923.
10. Е. В. Федоров. Осветительные лампы. Л., 1934.
11. М. Ю. Бальшин. Металлокерамика. М.—Л., Редакция литературы по черной и цветной металлургии, 1938.
12. М. Ю. Бальшин. Порошковая металлургия. М., Машгиз, 1948.
13. Г. А. Меерсон. Сверхтвердые сплавы металлокерамического типа.—Вестник металлопромышленности, 1932, № 2, стр. 60—67.
14. Л. Мольков. Успехи победита.—Догоним и перегоним, 1934, № 3—4, стр. 24—32.
15. «Труды первой конференции по твердым сплавам 10—17 апреля 1932». М.—Л., Металлургиздат, 1933.
16. Г. Меерсон. О новом твердом сплаве «победит» и областях его применения.—Предприятие, 1930, № 19—20, стр. 24—45.
17. Б. А. Борок. Новые пути развития порошковой металлургии. «Порошковая металлургия». «Труды ЦНИИЧМ», вып. 43. М., изд-во «Металлургия», 1965, стр. 5—20.
18. «Жаропрочные и теплоустойчивые стали и сплавы для газовых турбин». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 3.
19. Е. М. Савицкий, Ч. В. Копецкий, Г. С. Бурханов. Тугоплавкие металлы и их роль в новой технике.—Вестник АН СССР, 1963, № 10, стр. 23—36.
20. М. Ю. Бальшин, Н. Г. Короленко. Воизитовые (железо-графитовые) подшипники. М., Редбюро Тяжмаш, 1940.
21. М. Ю. Бальшин, Н. А. Гаврилов и О. И. Ольхов. «Воизит», М., 1936.
22. Т. М. Алексеев-Сербин. Производство вольфрамовой проволоки.—Техника и металлург, 1927, № 16, стр. 495; № 17, стр. 531; № 19, стр. 604; № 20, стр. 634; № 21, стр. 664.
23. М. Ю. Бальшин, Г. В. Самсонов. 40 лет советской порошковой металлургии.—Металловедение и обработка металлов, 1957, № 12, стр. 15.

РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

кандидат геолого-минералогических наук

Ф. А. ШУТЛИВ

Как известно, «редкие металлы» — условный термин, применяемый для определенной группы химических элементов. Некоторые из них встречаются в природе в количествах, не меньших, чем обычные, широко используемые химические элементы. Так, например, цирконий, стронций, ванадий и рубидий находятся в недрах земли в таких же количествах, как медь, цинк, хром и никель; литий, бериллий, церий и ниобий так же распространены в природе, как свинец, кобальт или молибден. По характеру накопления в земной коре некоторые редкие металлы также не отличаются от нередких. Например, ниобий и цирконий накапливаются в крупных месторождениях с запасами в миллионы тонн металла с содержанием их в рудах в целых и десятых долях процента.

Группа редких металлов не остается постоянной, она периодически пополняется новыми химическими элементами по мере их изучения и практического использования. К группе редких металлов относятся также и некоторые химические элементы, свойства которых еще недостаточно изучены.

В настоящее время к редким металлам относится около одной трети всех известных химических элементов: литий, рубидий, цезий, бериллий, стронций, скандий, иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, гадолиний, европий, эрбий, гольмий, тербий, диспрозий, иттербий, тулий, лютеций, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, рений, гафний, индий, таллий, германий, селен, теллур.

За последние 20—25 лет из группы редких металлов перешли в число обычных широко применяемых в промышленности и технике — вольфрам, молибден, уран, титан и др. Этот перечень будет пополняться по мере освоения и широкого использования других редких металлов [1].

Из группы редких металлов в разряд обычных перешли такие, которые в настоящее время в огромных количествах используются в народном хозяйстве. Таким «редким металлом» 70—75 лет назад являлся алюминий, производство которого в течение многих лет развивалось крайне медленно из-за отсутствия в нем потребности. С развитием авиации выпуск алюминия за 50 лет увеличился в 300 раз, а стоимость его снизилась более чем в 100 раз, и таким образом «редкий металл» превратился в обычный [1].

За последние годы в связи с развитием скоростной и высотной авиации, когда потребовались жаропрочные и сравнительно легкие материалы для реактивных двигателей и фюзеляжей самолето-

тов, титан нашел широкое применение и перестал быть «редким металлом».

Обычно новые материалы не находят широкого применения, пока не исчерпаны возможности использования старых материалов или выяснится невозможность осуществить на последних новых технологический процесс.

Освоение каждого редкого элемента как нового материала для широкого использования начинается с изучения его свойств. Затем определяются технико-экономические показатели его применения в сравнении с уже используемыми в той же области материалами. После этого выявляются условия и области наиболее целесообразного внедрения нового редкого элемента для дальнейшего научно-технического прогресса.

Открытие в начале XX в. новых районов полезных ископаемых, в особенности редких металлов, привело к коренным количественным и качественным изменениям в развитии всех отраслей промышленности ряда стран.

В особенности это относится к нашей стране, горная промышленность которой до первой мировой войны ограничивалась добычей небольшого количества металлов и солей. Известно, что огромные количества самого разнообразного минерального сырья, не говоря уже о редких металлах, Россия импортировала.

Первая империалистическая война и последующая длительная блокада нарушили торговые связи нашей страны и изолировали ее от внешних рынков. Для восстановления и дальнейшего развития отечественной промышленности потребовались огромные количества разнообразного минерального сырья, а новое географическое размещение промышленности стимулировало поиски новых районов месторождений и видов полезных ископаемых.

В 1922 г. в Москве на Первом Всероссийском съезде по горной промышленности наряду с вопросами о таких полезных ископаемых, как уголь и нефть, платина и золото, черные и цветные металлы, строительные материалы и соль, были детально рассмотрены также вопросы развития поисков месторождений и исследований редких металлов. Но еще в 1916—1917 гг. Геологическим комитетом были предприняты значительные поисковые работы [2]. Были исследованы не только все известные тогда месторождения, но и открыт ряд новых.

В частности, был открыт обширный район оруденения вольфрама с рядом значительных месторождений в восточной части Забайкальской области. Были установлены его характер, свойства и распределение оруденения, а также выяснены относительные запасы отдельных месторождений и возможные перспективы их использования. В Забайкальской же области были изучены и исследованы крупное месторождение молибдена на р. Чикое, Ононские оловянные месторождения и, наконец, единственные в России месторождения висмута на Шерловой горе и Букуке.

Было также выяснено, что на территории России имеется ряд месторождений редких металлов, безусловно, практического значения, которые частично начали разрабатываться еще до революции. В первые же годы Советской власти было установлено, что возрождение промышленности редких металлов и ее дальнейшее развитие при правильной постановке дела представляются вполне рациональными и необходимыми для развития техники, производства и всего народного хозяйства.

За 40 с небольшим лет после Первого Всероссийского съезда по горной промышленности в развитии редкометалльной промышленности СССР произошли коренные изменения. обстоятельный анализ состояния редкометалльной промышленности в первые годы существования Советской власти дал в 1919 г. В. С. Сырокомский в своей, не потерявшей значения и теперь, работе «Применение редких элементов в промышленности» [3].

В конце XIX в. в мировой геохимической науке накопился большой аналитический материал, давший возможность приблизительно определить порядок распространения химических элементов. Этими вопросами занимались независимо друг от друга Клерк, Фогт и Розенбуш [3]. Тогда же и в первой половине XX в. огромный вклад в дело изучения редких элементов и их распространенности внесли русские ученые Д. И. Менделеев, В. И. Вернадский, Г. В. Хлопин, А. Е. Ферсман, А. П. Виноградов и др.

В начале XX в. такие редкие металлы, как вольфрам и молибден, в сочетании с железом дали сплавы, которые произвели уже в то время переворот в промышленности и технике.

Однако в целом исследования редких элементов до 30-х годов нашего столетия не отвечали требованиям быстро развивающейся промышленности и народного хозяйства.

Имело и, к сожалению, в некоторых случаях имеет место бесхозяйственное растрачивание редких элементов при добыче вследствие небрежности или несовершенства технологии. Группа редких элементов, встречающихся вместе с полиметаллическими (свинцово-цинковыми) рудами, — кадмий, галлий, таллий, индий и германий долго не извлекались при переработке этих руд и безвозвратно терялись. В последнее время этому вопросу уделяется большое внимание; редкие элементы детально изучаются и эффективно используются [4, 5, 16].

Уровень развития промышленности каждой страны в настоящее время определяется не только объемом выплавки стали, чугуна, цветных металлов, но также и масштабом производства и использования редких элементов. Развитие промышленности и передовой техники требует материалов, разнообразных по прочности, легкости, жаростойкости, электропроводности, магнитности, антикорро-

зийности. Успехи многих отраслей новой техники непосредственно связаны с использованием редких элементов [6].

Применение их в машино-, приборо- и аппаратуростроении значительно сокращает расход основных металлов и других материалов, коренным образом улучшает качество механизмов и приборов, уменьшает их объем, вес и площади для их размещения. Редкие металлы широко применяются для производства различных сплавов на основе черных, цветных и легких металлов, атомной энергии, твердого химического топлива, жаропрочной керамики, оптического стекла, в трансформаторах различных видов энергии, в органическом и неорганическом синтезе, в пищевой промышленности, медицине, сельском хозяйстве и т. д.

В черной и цветной металлургии в качестве легирующих элементов широко используются ниобий, ванадий, цирконий, бор, бериллий, литий, селен и другие элементы. В качестве модификаторов применяются все редкоземельные металлы как в виде микросплавов, так и в отдельности. Небольшие присадки редких земель улучшают пластичность, структуру и ударную вязкость сталей, в особенности сложнелегированных хромо-никелевых сталей. Добавки 1—2% бериллия к меди резко повышают износостойкость сплавов типа бронзы в пружинах различных механизмов.

В качестве полупроводниковых материалов, кроме германия и селена, все шире применяют теллур, индий, галлий, таллий и их соединения. Использование кристаллических диодов и триодов позволяет значительно уменьшить габариты счетно-вычислительных машин, радиолокаторов, радиоприемников, телевизоров, измерительных и других приборов и радикально улучшить их работу. Полупроводниковые материалы широко используются в радиотехнике, термоэлектрогенераторах для получения тепла и холода, в приборах для бурения сверхглубоких скважин, для непосредственного изучения горных пород на глубине и пр.

Развитие производства редких металлов содействовало развитию порошковой металлургии; еще в 1924—1925 гг., например, было освоено изготовление проволоки из порошкообразного металлического вольфрама [7].

Получена весьма жаростойкая керамика с литием, разработаны новые стронций- и литийсодержащие глазури и эмали. Соединения редких земель перспективны в качестве сверхогнеупоров и специальной жаропрочной керамики. Редкие элементы имеют весьма важное значение в производстве стекол, особенно оптических, фоточувствительных и с особыми характеристиками. Высокоэффективны стекла с литием для телевизионных кинескопов. Стекла с цезием обладают способностью сохранять прозрачность под действием сильных радиоактивных излучений. Добавка редких земель позволяет получать специально окрашенные или наоборот, обесцвеченные стекла, а также стекла, пропускающие ультрафиолетовые лучи [1, 6, 8].

Особую роль редкие элементы играют в использовании атомной энергии. Бериллий используется в качестве замедлителей нейтронов в атомных реакторах, цирконий стал важнейшим конструкционным материалом в реакторостроении, редкие элементы — гафний, кадмий и некоторые редкоземельные металлы ценны в качестве поглотителей тепловых нейтронов. Редкие земли, рений и другие редкие элементы играют роль катализаторов в органическом и неорганическом синтезе, используются в крекинг-процессах нефти и при производстве искусственного волокна, пластмасс. С применением литья удалось получить новые сорта синтетического каучука, по структуре равноценного натуральному.

В последнее десятилетие некоторые редкие элементы приобретают большое значение в медицине и дефектоскопии. Радиоактивный изотоп Tu^{170} обладает исключительной способностью давать мягкие γ -излучения, аналогичные рентгеновым лучам. Это позволило создать портативные рентгенопросвечивающие аппараты, не нуждающиеся в источнике электропитания и применимые в полевой хирургии и отдаленных местностях. Этот перечень областей применения редких элементов мог бы быть значительно продолжен. Проблема редких элементов является комплексной и включает изучение физико-химических свойств редких элементов, исследование их сплавов и соединений с другими элементами и поиски новых областей применения редких элементов. Для наиболее рационального и полного их использования необходимы новые технологические методы переработки различных типов руд. Важнейшей задачей геологии, геохимии, геофизики, химии, физики и обогачительной науки является создание устойчивой минерально-сырьевой базы редкометальной промышленности [5, 6, 8, 9].

Развитие ряда новых областей техники и науки потребовало применения редких металлов весьма высокой степени чистоты, вплоть до ультрачистых или сверхчистых. Для атомной энергетики требуются материалы очень высокой чистоты по примесям элементов с большим сечением захвата нейтронов: гадолиния, бора, лития, кадмия. Примесь бора в металлическом уране, например, не должна превышать 10^{-5} — $10^{-6}\%$, что составляет менее 0,1 г бора в 1 т урана. В полупроводниковой технике требуются металлы еще большей степени чистоты. Примесь меди и никеля в монокристаллическом германии для триодов должна быть менее $10^{-7}\%$, т. е. не превышать 1 мг на 1 т [7].

За последние годы в США и других странах начал широко применяться бериллий как конструкционный материал для самолетов, управляемых снарядов и космических кораблей. Значительные перспективы намечаются в использовании молибдена в металлургии (при высоких температурах) и химической промышленности. Особое значение приобретают ниобий высокой чистоты и сплавы на его основе для работы при высоких температурах и в производстве атомной энергии. Значительны также перспективы исполь-

зования рения с его высокими энергоупорными свойствами в металлургии и электронике, тантала в электронике, химическом обогащении и жароупорных сплавах, теллура с его свойствами полупроводника и т. д. [4, 5, 9].

Применение редких металлов в технике и промышленности произвело коренной переворот в развитии производительности труда и производительных сил. Так, использование вольфрамовой быстрорежущей стали в металлообрабатывающих станках резко повысило производительность труда. Стальная матрица при штамповке железных изделий может пропустить до 5 тыс. изделий, а армированная твердыми сплавами редких металлов — до 60 тыс. изделий. Обычное стальное долото в бурении проходит до 0,6 м, а армированное твердыми сплавами — до 2,5—3 м [10, 11, 12, 13].

Легированием сталей достигается значительная экономия в связи с уменьшением веса конструкций, их повышенной стойкостью и антикоррозийностью. Изобретение вольфрамовой нити накаливания в электрических лампах дало огромную экономию электроэнергии во всем мире. Продолжительность службы таких нитей в 4,5 раза больше, чем углеродистых. По расчетам экономистов США, годовая экономия от этой замены равна всей стоимости железа и цветных металлов, производимых в США в течение года.

Характер использования некоторых в прошлом редких металлов в течение ряда лет изменялся. Например, потребление титана, до последнего времени широко применявшегося в производстве военных самолетов, резко снизилось после замены их реактивными снарядами. Но теперь оно снова увеличивается благодаря использованию титана как эффективного антикоррозийного материала в химическом производстве или в условиях морской среды [14]. Цезий привлекает внимание в связи с возможным применением его в космических кораблях и для генерирования электричества. Цирконий в ближайшие годы будут применять преимущественно в реакторах на военно-морских судах.

За последние несколько лет очень возрос интерес к группе редкоземельных элементов, которые, за исключением прометия, находят все новые области применения. Редкоземельные элементы занимают особое место среди редких элементов. Теперь известны редкоземельные элементы — скандий, иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, тербий, эрбий, гольмий, тулий, диспрозий, иттербий и др. Особенно интересны гадолиний и иттрий в связи с перспективами применения их в полупроводниках и электронике (иттрий).

Вначале редкоземельные металлы в элементарном состоянии применялись в обычных легких флинтгласах. Для их изготовления идет сплав, известный под названием мишметалла, состоящий из

50% церия и 50% лантана и неодима с небольшим количеством других редкоземельных металлов [15].

Оксиды редкоземельных металлов, особенно церия, находят широкое применение в силикатной промышленности. Оксид церия используется при изготовлении специального стекла для очков, не пропускающих ультрафиолетовое излучение. Цериево-ванадиевые стекла используются для измерения интенсивности солнечного света. Оксид церия повышает устойчивость стекол к воздействию радиации и препятствует их темно-коричневой окраске, обычно появляющейся при облучении стекла γ -лучами. Она обладает лучшими полирующими свойствами, чем крокус, и широко используется при изготовлении линз для очков и точной оптической аппаратуры. Стекла, содержащие оксид эрбия, поглощают инфракрасное излучение. Лантан, неодим и другие металлы также используются для изготовления специальных стекол [15].

В металлургии небольшие добавки редкоземельных металлов используются для придания пластичности ванадию, танталу и ниобию. Неодим и празеодим применяются для уменьшения зерна в нержавеющей стали и улучшения свойств стальных отливок. Легкие редкоземельные металлы добавляются к алюминиевым и магниевым сплавам для повышения их сопротивления усталости и ползучести при повышенных температурах. Некоторые из этих металлов имеют температуру плавления выше 1400° , а лютеций — 1650° . Благодаря электронной структуре редкоземельные металлы нашли широкое применение в качестве активного вещества в квантовых усилителях и генераторах оптического диапазона, позволяющих получать интенсивные параллельные пучки когерентного излучения. За границей в лабораториях удалось обеспечить работу в режиме непрерывного излучения лазера на монокристалле с активным веществом в виде стержня из вольфрамата кальция, содержащего трехвалентный неодим. Этот лазер дает инфракрасное излучение с длиной волны $10\ 650\ \text{Å}$ [15].

Поглощение редкоземельными металлами медленных (тепловых) нейтронов, используемых в ядерных реакторах, колеблется в очень широких пределах. Поперечное сечение захвата медленных нейтронов изменяется от $46\ 000\ \text{барн}$ для гадолиния до $1,3\ \text{барн}$ для иттрия. В последнее время расширились области применения редкоземельных металлов и их соединений в электронике. Большой интерес вызывают магнитные свойства некоторых феррогранатов редкоземельных металлов типа $3R_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ [15]. Среди редкоземельных металлов и металлических сплавов имеются и ферромагнетики, и антиферромагнетики, и парамагнетики. Некоторые металлы обладают всеми этими свойствами при разных температурах. Так, гольмий ниже -253° является ферромагнетиком, от -253 до -142° — антиферромагнетиком и при более высоких температурах — парамагнетиком. Интервал существования тех или иных магнитных свойств у редкоземельных металлов можно расширить путем сплавления их между собой.

Некоторые соединения редкоземельных металлов являются многообещающими материалами для непосредственного превращения теплоты в электричество. Когда будут преодолены трудности приготовления селенида гадолиния необходимого состава, его термоэлектрические свойства можно будет использовать для превращения в электричество тепла, выделяемого реактивными двигателями самолетов. Это позволит получать мощность, достаточную для питания всей бортовой электронной аппаратуры самолета. Исследуются сульфиды самария и церия, свойства которых могут быть использованы для превращения тепла в электричество при температуре выше 1000° [25]. Когда эта проблема будет решена, установки для кондиционирования воздуха в автомобилях, охлаждающие ячейки для электронного оборудования, холодильники и другие приборы, использующие термоэлектрические свойства этих соединений, получат широкое распространение.

Суммарное содержание редкоземельных металлов в земной коре составляет около $1 \cdot 10^{-2}\%$, т. е. намного превосходит количество свинца, ртути и золота. За последнюю четверть века добыча редкоземельных концентратов возросла более чем в 8 раз и вместе с производством редкоземельных металлов и их соединений увеличивается с каждым годом [12].

Редкоземельные металлы в черной металлургии применяются давно и эффективно. В США ежегодно выпускается 1 млн. т стали с церием, в ближайшие годы ее производство предполагается увеличить в 50 раз. Перспективность этого определяется способностью таких металлов образовывать термодинамически стойкие, тугоплавкие оксиды и сульфиды, а с водородом — стойкие гидриды, и таким образом предохранять сталь от вредного влияния кислорода, серы, водорода. Обработка стали церием (мишметаллом) резко улучшает ее механические свойства, особенно ударную вязкость, уменьшает ее хладноломкость и увеличивает пластичность, повышает жаропрочность, коррозионную стойкость и т. д.

Свойства магниевых сплавов, легированных редкоземельными металлами, позволили применить их в сверхзвуковых самолетах. Деформируемый сплав МД-8, содержащий 0,25% мишметалла и небольшую примесь марганца, пластичен, легко сваривается, коррозионностоек при 200° . В США применяют многочисленные сплавы на алюминиевой основе, содержащие церий. Наряду с улучшением механических свойств это уменьшает трещинообразование, пористость и количество брака. Присадка церия к кобальтовым сплавам настолько повышает их жаропрочность, что позволяет использовать их для изготовления турбинных лопаток в реактивных двигателях [12].

Широкое применение редкоземельные элементы находят в электро- и радиотехнике, в электронике. Фториды редкоземельных элементов применяются для изготовления электродов дуговых ламп и прожекторов. В промышленности электронных ламп редкозе-

мельные элементы служат в качестве геттеров и т. д. Использование радиоактивного изотопа Ti^{170} позволяет заменить громоздкие рентгеновские установки легкими (3 кг) портативными аппаратами, независимыми от источника тока, экономичными и простыми в эксплуатации. В США изготовлено около 100 тыс. таких установок [12].

■

Применение редких металлов в различных областях промышленности, техники и науки произвело коренной количественный и качественный переворот в развитии производительности труда, а в связи с этим и в уровне развития производительных сил человеческого общества.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Степанов. «Редкие металлы» — материалы новейшей техники. М., Metallurgizdat, 1956.
2. «Отчет о работе Первого Всероссийского съезда по горной промышленности, происходившего в Москве в 1922 г.» — Горный журнал, 1922, № 10—12.
3. В. С. Сырокомский. Применение редких элементов в промышленности. Пг., 1919.
4. «Обзор писем читателей. Богатства природы — на службу Родине.» — Коммунист, 1962, № 9.
5. Ф. А. Шутлив. Полезные ископаемые — наше богатство. — Партийная жизнь, 1965, № 11.
6. К. А. Власов. Проблема редких элементов и народное хозяйство. — Вестник АН СССР, 1961, № 1.
7. Н. П. Сажин. Развитие металлургии редких и малых металлов в СССР. Металлургия СССР, 1917—1957 гг., т. 1. М., Metallurgizdat, 1958.
8. Б. И. Коган. Применение редких земель в промышленности. «Бюллетень научно-технической информации Всесоюзного научно-исследовательского института минерального сырья». М., Госгеолтехиздат, 1957, № 1 (6).
9. Ф. А. Шутлив. Роль геологической науки в изучении и использовании полезных ископаемых. «Труды Всесоюзного совещания научных работников в Кремле (12—14 июня 1961 г.)». М., 1961.
10. Я. А. Филалков. Редкие металлы и их значение в народном хозяйстве. Киев, Изд-во АН УССР, 1948.
11. В. А. Флоров, Р. В. Юдкевич. Металлы будущего. М., изд-во «Советская Россия», 1960.
12. В. К. Коронцевич. Применение редких металлов в машиностроении. Обзор. М., 1961.
13. Г. А. Меерсон, А. Н. Зеликман. Металлургия редких металлов. М., Metallurgizdat, 1955.
14. «Материалы по экономике цветной металлургии в капиталистических странах». М., Metallurgizdat, 1963.
15. «Свойства и применение редкоземельных металлов». Материалы Конференции по редкоземельным металлам, ноябрь 1959 г. Чикаго. Пер. с англ. М., 1960.

III. СИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕХНИКИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

член-корреспондент АН СССР

Н. А. ТОРОПОВ

В настоящее время интенсивно развивается новое материаловедение, целью которого является создание научных основ синтеза, разработка технологии производства и обработки и определение оптимальных условий службы новых защитных и конструкционных материалов. Эти материалы предназначаются в основном для работы в условиях высоких и сверхвысоких температур, повышенных давлений или глубокого вакуума, а также при воздействии различных твердых, жидких или газообразных корродирующих реагентов. Представляют также интерес высокотемпературные материалы, устойчивые к воздействиям активных излучений.

Весьма перспективными являются различные новые силикатные или состоящие из других тугоплавких окислов материалы или сочетания их с металлами, керметами или пластмассами, отличающимися повышенной тепловой устойчивостью.

В ряде случаев удачные решения достигаются применением новых методов улучшения свойств и структур и ранее уже широко использовавшихся материалов.

Наряду с металлами и разнообразными их сплавами, а также органическими полимерами силикатные материалы занимают важное место в технике. К силикатным материалам относятся: различные стекла того или иного назначения, эмали и другие тугоплавкие и жаростойкие покрытия, огнеупоры и керамические изделия, цементы, предназначенные для работы при повышенных температурах, кислотоупорные изделия и обмазки, а также клеивающие и пропитывающие вещества.

Одной из наиболее важных технических проблем нового материаловедения является разработка новых жаростойких покрытий, защищающих металлы и их сплавы, а также углеграфито-

вые материалы и композиции, получаемые на основе тугоплавких карбидов, боридов и т. д. от окисления кислородом воздуха и от воздействия других агрессивных реагентов при повышенных температурах.

При высоких температурах многие, если не большинство из перечисленных материалов, более интенсивно подвергаются внешней и внутрикристаллической коррозии.

Наиболее агрессивными агентами являются кислород воздуха и другие раскаленные газы, например в различных видах современных аппаратов для преобразования тепловой энергии в электрическую, в реактивных двигателях, а также расплавленные соли или растворы.

В настоящее время для металлургии требуется аппаратура, предназначенная для перекачивания и транспортировки жидких расплавленных металлов, цинка, алюминия и даже более тугоплавкой меди.

Нередко для обеспечения надежности работы аппаратуры в химической, газовой и нефтяной промышленности в условиях воздействия сильно агрессивных сред приходится применять дефицитные высоколегированные стали и сплавы цветных металлов. Поэтому разработка и широкое применение новых защитных покрытий позволяют не только удлинить сроки службы и увеличить тепловую нагрузку на материалы аппаратуры, но и реализовать в широких масштабах замену изделий из легированных сталей и специальных чугунов более дешевым металлом и снизить расход таких дорогих легирующих добавок к металлам, как, например, никель, молибден, ванадий, хром и т. д.

Разработка надежных покрытий, успешно работающих в качестве защиты металлов и углеродистых материалов при высокой температуре, является весьма сложной задачей. Дело заключается в том, что покрытия, помимо защиты от действия кислорода, должны удовлетворять ряду других не менее сложных требований, например хорошо формироваться, т. е. равномерно покрывать поверхность металла и давать надежное и прочное сцепление с ним. При резких сменах температуры и механических ударах покрытия не должны давать трещин и сколов, открывающих доступ горячим газам и воздуху к металлу. Азот, например, является газом инертным только при обычной температуре, но при ее повышении начинаются процессы образования нитридов — соединений металлов с азотом. Не менее опасны и другие производственные газы.

В ряде случаев возникает необходимость в защите аппаратуры от воздействия паров йода и йодидов при температурах порядка 600—1100°, хлора и хлористого водорода при 400—600°, тетрахлорида титана при 700—900°. Особенно активны пары пятиоксида ванадия, содержащиеся в продуктах сгорания и переработки нефти. В крекинг-процессах при переработке нефтепродуктов темпе-

ратура газообразных фракций достигает 500—700°, а давление до 20 ат и выше. В таких условиях развивается интенсивная коррозия аппаратуры. Другие современные химические производства также предъявляют весьма жесткие требования к аппаратуре, работающей в контакте с агрессивными жидкими кислотными и щелочными растворами. Необходимо повысить допустимую температуру эксплуатации химической аппаратуры до 300—400°, а рабочее давление до 100—200 ат и выше. В частности, существует острая необходимость в защите аппаратуры от воздействия фосфорной кислоты при давлениях около 80 ат и температурах порядка 400°.

Номенклатура деталей машин и оборудования, требующих высокотемпературной защиты, весьма велика. Среди них детали химической аппаратуры, камеры сгорания, сопла лопаток, выхлопные коллекторы и другие, подвергающиеся нагреву узлы газотурбинных и реактивных двигателей, детали атомных реакторов, отжигательные стальные трубы, трубы рекуператоры, электронгревательные элементы печей сопротивления, детали насосов для транспортировки расплавленных металлов, листовые материалы для трансформаторов, проволочные сопротивления, датчики высоких температур, высокотемпературные тензодатчики.

Для защиты металлов от газовой коррозии при высоких температурах до последнего времени применялись металлические или стеклоэмалевые покрытия. Опыт многолетней эксплуатации показывает, однако, что металлические покрытия являются недостаточно жаростойкими, а стеклоэмалевые — плохо сопротивляются механическим и тепловым ударам. Некоторые кристаллические силикатные или окисные покрытия весьма огнеупорны, но они хрупки, пористы и слабо сцепляются с защищаемыми поверхностями.

Поэтому перед исследователями возникла сложная проблема создания комплексных покрытий, которые совмещали бы до известной степени свойства как жаростойких металлов, так и огнеупорных окислов. Такие материалы получили название керметов, или керамо-металлических. Они создаются путем введения порошков тугоплавких металлов и окислов в состав одного и того же поверхностного слоя. Подобные покрытия обладают высокой жаростойкостью, большей, чем у стеклоэмали или металлических покрытий. Они также отличаются высокой устойчивостью к механическим ударам и резким изменениям температуры.

В качестве примеров можно привести следующие типы новых покрытий.

1. Стеклометаллические, представляющие собой сочетания силикатной связки с металлическими порошками никеля, хрома, кремния, бора.

2. Боросилицидокарбидные, состоящие из карбидов и боросилицидных связок.

3. Стеклосилицидные, получающиеся из дисилицида молибдена и тугоплавких стекол.

4. Стекло-кремний-боридо-силицидные, имеющие еще более сложный состав.

5. Стекло-хромо-силицидные, применяющиеся в сочетании с диффузионным подслоем.

6. Силицидные диффузионные с оксидным покровным слоем, отличающиеся наибольшей температурной устойчивостью.

Несмотря на широкий ассортимент подобного типа покрытий, необходимо учитывать, что обычно даже сложные по составу, но однослойные покрытия оказываются недостаточно эффективными. При нанесении же вторых и последующих слоев на защищаемый металл неизбежные дефекты перекрываются неповрежденными участками последующих слоев.

Нанесение двух или большего числа слоев имеет также существенные физико-химические преимущества, так как последовательным подбором близких по своей природе слоев удается осуществить постепенный переход от материалов с типичными металлургическими химическими связями к слоям промежуточного (интерметаллидного) характера, а от них уже к типичным оксидам, что позволяет осуществлять непрерывность изменения градиентов структуры и состава по глубине покрытия. Таким образом, создаются лучшие однородные покрытия и стойкость к механическим и химическим воздействиям.

Здесь мы можем вкратце остановиться только на основных аспектах теоретических и экспериментальных работ по этой важнейшей проблеме. Первостепенное значение имеют поиски новых систем на основе силикатов и других соединений кремния, способных образовывать жаростойкие покрытия на металлах, металлокерамических и угле-графитовых материалах. Такие покрытия могут формироваться на базе силикатных стеклоэмалей, огнеупорных окислов, порошков жаростойких металлов, устойчивых к высокотемпературным, механическим и химическим воздействиям; они могут содержать карбиды, силициды и бориды металлов.

Представляет значительный интерес изучение процессов смачивания, диффузии, рекристаллизации, химического взаимодействия, происходящих на границе раздела «металл — покрытие», «кермет — покрытие», «графит — покрытие» при высоких температурах.

Специальное внимание будет уделено исследованиям структурных изменений, происходящих в этих системах в процессах их тепловой обработки и последующей длительной службы в условиях высоких температур и газовых агрессивных сред в контакте с защищаемыми материалами.

Такие исследования проводятся с применением радиоизотопных, рентгенографических, микроструктурных и других методов.

Начато изучение свойств избранных систем в зависимости от состава и температуры в условиях контакта с защищаемыми материалами и агрессивными средами, преимущественно газовыми.

Исследуются условия формирования покрытий, их жаростойкость, устойчивость новых покрытий к тепловым и механическим ударам, газовым и жидким агрессивным средам, теплофизические их свойства и т. д.

Разрабатываются научные основы технологии нанесения жаростойких покрытий на твердые поверхности методами наплавления, в том числе с применением газопламенного нагрева, с использованием низкотемпературной плазмы, методом электроиндукционного наплавления в высоком вакууме и другими современными прогрессивными приемами.

Предложены новые методы тонкослойного эмалирования путем осаждения защитных силикатных и оксидных пленок из полукolloидных растворов, а также неизвестный ранее способ нанесения металлокерамических покрытий, основанный на образовании в процессе обжига покрытия непосредственно на металле тугоплавких химических соединений.

Для всего сложного комплекса вопросов, связанных с разработкой современной теории жаростойких комбинированных покрытий, особо важное значение имеют исследования свойств пиросуспензий и силикатных расплавов, устойчивость пиросуспензий в зависимости от природы и степени дисперсности твердого диспергированного вещества и природы расплава, роли и значения добавок, стабилизирующих пиросуспензии.

Наряду с типичными неорганическими покрытиями в настоящее время все более широкое применение в различных областях техники и гражданского строительства получают разработанные в Институте химии силикатов АН СССР новые защитные и конструкционные материалы, называемые органосиликатными. Они получают в результате химического взаимодействия типичных кремнеорганических соединений полимерного типа, обладающих реакционноспособными функциональными группами, с активированными путем отщепления гидроксильных группировок высокодисперсными силикатами типа мусковита, асбеста или талька или также диспергированными окислами тугоплавких металлов. Эти органосиликатные продукты весьма удачно сочетают наиболее ценные свойства полимеров — их эластичность, влагонепроницаемость, электроизоляционные свойства с повышенной теплостойкостью и химической устойчивостью типичных силикатов и окислов.

В Институте химии силикатов получены уже широко применяемые в практике, а также далее разрабатываемые во многих вариантах различного технического назначения термо-электроизоляционные материалы. Они применяются при изготовлении радиотехнических деталей, поскольку превосходят во многих

отношениях обычную стеклоэмалевую изоляцию, в кабельной промышленности для защиты термопар при температурах порядка 800—900° и выше. Сочетая эти материалы со стеклянными волокнами и тканями, получили новые типы стеклопластиков, отличающиеся высокой тепловой устойчивостью, значительно превосходящей таковую у обычных стеклопластиков. В настоящее время изучается возможность получения новых материалов на основе прессования порошков из органосиликатных материалов.

Органосиликаты — необычайно устойчивые материалы, они стойки к радиации, гидрофобны, устойчивы к биологической коррозии грибковой плесенью и т. д.

По ряду свойств органосиликатные материалы значительно превосходят полиорганосилоксановые. Как известно, длительная нагревостойкость пленки из индивидуальных или модифицированных полиорганосилоксанов ограничивается температурами порядка 200—220°.

Кроме того, вследствие высокого содержания дешевых активированных оксидов и силикатов, стоимость органосиликатов существенно ниже, чем чистых полиорганосилоксановых.

В настоящее время органосиликатные материалы все шире применяются как высокотемпературные склеивающие связки для тензометрических датчиков. При разработке новых механизмов или конструкций того или иного назначения особенно существенна возможность определения действительных величин напряжений и деформаций материалов в определенных, иногда весьма жестких условиях эксплуатации, например при повышенных температурах и статистических или динамических нагрузок. Большое значение здесь имеет развитие так называемой высокотемпературной тензометрии — новой области экспериментальной техники, позволяющей надежно и точно определять величины и изменения деформаций отдельных деталей машин и конструкций и анализировать возникающие здесь напряжения.

Особенно интересны для высокотемпературной тензометрии демонстрируемые на Выставке достижений народного хозяйства СССР в павильоне Академии наук термостойкие органосиликатные материалы. Они позволяют определять динамические и статические деформации до температур порядка 500—600°.

Высокотемпературные тензометры на основе органосиликатов могут быть использованы не только для систематических исследований опытных образцов, испытываемых в условиях воздействия определенных нагрузок, но и для управления работой и регулирования нагрузок, возникающих в процессе эксплуатации различных машин и конструкций.

Вследствие острой необходимости в создании подобных новых склеивающих материалов для различных областей техники в Институте химии силикатов была разработана целая серия органосиликатных цементов с температурами твердения в 100—120°. Эти

материалы обеспечивают возможность измерять деформации в широком интервале температур от —70 до +500°.

В настоящее время органосиликатные материалы применяются не только в высокотемпературной тензометрии, но и в ряде других отраслей электро- и радиотехники. После термообработки, в зависимости от марки, при 50—200° органосиликатные материалы приобретают высокую теплостойкость.

Быстрый рост производства электроэнергии в Советском Союзе и осуществление массовой электрификации народного хозяйства требуют значительного развития технического уровня и качества электрических машин и других видов электроаппаратуры — трансформаторов, проволочных сопротивлений, конденсаторов, кабельных изделий.

Применяемые в настоящее время наиболее нагревостойкие провода с оксидной и керамической изоляцией в связи с недостаточной механической прочностью могут использоваться только в катушечных обмотках.

Некоторые органосиликатные материалы также оказались наиболее перспективными для жаростойких обмоточных проводов электрических машин. Они уже сейчас позволили создать нагревостойкие провода с эластичной, механически прочной изоляцией, обладающей высокими значениями пробивных напряжений. Органосиликатные материалы широко применяются в производстве более совершенных и эффективных нагревательных элементов сопротивления.

Вследствие новизны и сложности состава органосиликатов необходимо глубоко изучать структурные особенности, выявлять тонкий механизм процессов, протекающих при нагреве как отдельных компонентов, так и более сложных композиций.

В настоящее время эти исследования с применением рентгеноструктурного, инфракрасного, дифференциально-термического, электронно-микроскопического и кристаллооптического методов широко развиты в ряде лабораторий Института химии силикатов.

Материалы и изделия из тугоплавких оксидов в связи с интенсификацией ряда металлургических процессов и развитием производств новых видов тугоплавких металлов также получают все более широкое применение. Использование в технике более высоких температур, вакуума и кислородного дутья, а также других новых методов обуславливает необходимость разработки материалов высокой химической чистоты, плотности, термостойкости, химической стойкости против воздействия расплавленных металлов, с низкой ползучестью, стойких относительно газовой коррозии и т. д. Поэтому наряду с оксидами алюминия, бериллия, магния, кальция, циркония, тория, урана и церия начинают применяться как высокоогнеупорные материалы оксиды редкоземельных элементов — иттрия, самария, гадолиния, европия, диспрозия и др.

Оксиды редких и редкоземельных элементов широко внедряются в настоящее время в радиоэлектронику, технологию изготовления рабочих тел кристаллических квантовых генераторов, а также используются для ферромагнетиков и многих других отраслей новой техники. Для этих же целей применяют и обычные поликристаллические огнеупорные материалы, получаемые методами высокотемпературного обжига, или горячего прессования, а также и монокристаллические продукты либо в форме тонких пленок, особенно интересных для решения многих вопросов, связанных с миниатюризацией радиотехнической аппаратуры, или в форме крупных монокристаллов для ультразвуковых, лазерных и других видов приборов и изделий. Проблема получения тугоплавких соединений в форме крупных монокристаллов, помимо важного чисто технического назначения, весьма существенна для решения многих задач, связанных с химическим и физическим строением и свойствами твердых тел.

Так, например, современная теория дислокационного роста и упрочнения твердых тел базируется преимущественно на данных, полученных при изучении монокристаллов. Получение тугоплавких веществ с необычно высокими прочностными характеристиками особенно успешно реализуется посредством получения нитевидных кристаллов или так называемых вискерсов, в которых снижение содержания структурных дефектов приводит к получению прочностных характеристик, приближающихся к вычисленным для идеального кристалла. На монокристаллах успешно исследуются вопросы, связанные с локализацией положения примесных атомов, определяющих возможность возбуждения люминесценции и других видов стимулированных излучений, особых случаев проводимости электрического тока, специальных магнитооптических свойств. Монокристаллы позволяют изучать самые тонкие детали строения, необходимые для решения многих теоретических вопросов физики твердого тела.

Монокристаллы необходимы для фундаментальных теоретических разработок: исследования тонких структур тугоплавких кристаллических веществ, решения вопросов, связанных с корреляцией физических и химических свойств материалов и электронным и кристаллическим строением их фазовых составляющих.

Все это необходимо для разработки теории направленного синтеза, выбора оптимальных режимов получения, подбора минерализаторов и других ускорителей процессов создания материалов с заданными свойствами.

Особенно важными в Институте химии силикатов являются работы по исследованию квантово-электронных гипотез о высокотемпературных оксидах и образуемых ими более сложных химических соединениях типа силикатов, алюминатов, алюмосиликатов, германосиликатов и ряда их кристаллохимических аналогов.

Особое внимание в этом отношении уделяется исследованиям энергетических уровней электронов редкоземельных элементов и элементов с незаполненными d -оболочками в различных диамагнитных матрицах. Также изучается валентное состояние парамагнитных ионов и, наконец, влияние дефектов структуры в виде примесей, вакансий и т. п. на электрические свойства окисных соединений. Методами инфракрасной и ядерной спектроскопии исследуется природа химической связи и химического строения этих же веществ.

Особое внимание уделяется исследованиям оксидов, силикатов и алюминатов редкоземельных элементов. Методами дифференциального, термического, кристаллооптического, инфракрасного, ионизационно-спектрального и других современных методов исследования детально изучены и построены диаграммы состояния, образуемые оксидами редкоземельных элементов с кремнеземом. Исследованы взаимные твердые растворы, возникающие между изоструктурными силикатами редкоземельных элементов, синтезированы очень многие, ранее совершенно неизвестные силикаты трех- и двухвалентных элементов группы лантаноидов. Эти силикаты получены во многих случаях в форме монокристаллов как из чистых оксидов, так и со многими добавками, позволяющими возбуждать стимулированное излучение в этих кристаллах. В настоящее время производится детальное изучение их электронных спектров методами парамагнитного резонанса и тонкой кристаллической структуры прямыми методами рентгеноструктурного анализа. Аналогичные опыты ставятся и с системами, образуемыми оксидом алюминия с оксидами редкоземельных элементов. Синтезированы и изучаются многие соединения, образуемые оксидами редких земель с оксидами циркония, церия, гафния и другими тугоплавкими оксидами.

В настоящее время в специальной аппаратуре, созданной в Институте химии силикатов, проводятся рентгенографические исследования полиморфизма редкоземельных и других тугоплавких оксидов, а также полиморфизма кремнезема при очень высоких температурах — порядка 2700° . Кроме того, производятся термохимические исследования соответствующих систем. Особенно большое значение уделяется развитию метода кристаллохимических индикаторов для определения структурных характеристик (валентность, координационное число) и физико-химических (химическая связь, изменение энергетического состояния решетки) примесных ионов в структурах кислородных соединений.

Эти работы, начатые в Институте химии силикатов в 1962 г. при изучении роли примесных атомов редкоземельных элементов в полиморфизме трехкальциевого силиката, дали весьма обнадеживающие данные. В настоящее время они являются перспективными для изучения поведения таких атомов, как алюминий, магний и другие, в матричных структурах, многих алюминатов,

силикатов и других соединений, в которые входят атомы с малыми значениями атомных порядковых номеров.

Весьма существенное значение имеют исследования высоко-температурных материалов на основе тугоплавких окислов, проводимые в глубоком вакууме или, наоборот, при высоких давлениях.

Работа со строго контролируемым количеством примесных атомов в монокристаллах, а также при легировании поликристаллических материалов предъявляет новые и высокие требования к аналитическим методикам. Должны быть изучены новые радиоактивационные, эмиссионно-спектроскопические и классические методы определения малых количеств таких компонентов, как редкоземельные элементы, хром, ванадий и другие в различных валентных состояниях.

Весьма существенное значение имеют исследования при высоких температурах в условиях различных и строго контролируемых концентраций газовой среды.

Стекла и стеклокристаллические материалы также все более широко применяются для технических целей. Жаростойкие стекла, а также обладающие устойчивостью к резким температурным ударам как в чистом виде, так и в составе различных стеклопластиков, стеклянного волокна и изделий из него и более сложных композиций являются весьма распространенными конструкционными и теплозащитными материалами. Исследования структур и свойств ситаллов и стекол занимают большое и важное место в научной тематике Института химии силикатов.

Как было показано в большой серии экспериментальных и теоретических работ Института химии силикатов, даже внешне вполне однородное стекло по своей внутренней, молекулярной структуре является микрогетерогенным.

Процесс упорядочения структуры, протекающий при затвердевании расплава в стеклообразном состоянии, останавливается на промежуточной стадии между практически полным беспорядком в распределении составных частей в жидком расплаве и большой их упорядоченностью в структуре кристаллических тел.

Конечно, подобное рассмотрение достаточно условно, поскольку в расплавах существует некоторый ближний порядок в распределении атомов, а в реальной кристаллической решетке твердого тела также наблюдаются различного рода дефекты, дислокации, включения и т. д.

По данным рентгеновского анализа, под малыми углами в электронной микроскопии твердое стекло оказывается состоящим из мельчайших микрообластей, иногда называемых ячейками. Форма этих ячеек в отличие от элементарных ячеек кристаллического тела неправильная. Иногда она приближается к каплевидной, иногда является более сложной, а размеры их могут достигать нескольких десятков ангстремов, особенно у тех стекол, которые обнаруживают склонность к опалесценции.

Одна из наиболее актуальных задач современной физики твердого тела — создание теории строения аморфных веществ, в том числе и силикатных стекол, количественной теории, позволяющей интерпретировать многие специфические особенности строения и разнообразных физико-химических свойств стекол: электропроводности, вязкости, внутреннего трения, хрупкости, теплового расширения. Это очень важно для решения проблемы получения стекол с заранее заданными свойствами, особенно необходимых для развития радио- и электронной техники, для создания стекол с пониженной хрупкостью и повышенной термической устойчивостью.

Особое направление представляет разработка теории образования и выявления условий получения оптимальных структур в стеклах, подвергнутых стимулированной объемной кристаллизации, называемых ситаллами. Образование зародышей кристаллической фазы в переохлажденной жидкости, например в стекле, идет по пути преодоления наименьших энергетических барьеров, следуя принципу затраты минимума свободной энергии. Однако само по себе наличие пограничных зон между микрообластями или структурными ячейками в стекле, по-видимому, еще не в состоянии обеспечить массовое развитие зародышей. Поэтому для превращения стекла в ситалл обычно вводят в исходную расплавленную стекломассу так называемые активизаторы, или нуклеаторы, т. е. ядра кристаллических зародышей в виде весьма тонких порошков, на отдельных мельчайших зернышках которых и начинаются процессы образования и дальнейшего роста кристаллов в стекле. В дальнейшем кристаллизация приводит к созданию кристаллических агрегатов, радикально улучшающих свойства изделий из ситаллов, по сравнению с таковыми у исходного стекла. Особенно значительно повышается прочность на сжатие и истирание, материал становится более устойчивым по отношению к резким теплосменам и т. д.

Согласно имеющимся в мировой литературе обзорам по проблеме ситаллов, в качестве таких активизаторов чаще применяется двуокись титана, добавки которой могут достигать нескольких процентов от массы стекла, подвергаемой ситаллизации. Однако для этой цели применяются и металлы — золото, серебро, медь или фтористые соли, двуокись циркония, окись цинка, окислы переходных металлов, хром, ванадий, никель. Особенно существенно наличие определенного соответствия (эпитаксии) в строении кристаллической решетки вещества, вводимого в качестве активизатора процесса кристаллизации, и решетки тех микрокристалликов, рост и развитие которых определяют структуру получаемого ситалла. Стекла с введенными в них активизаторами подвергают отжигу при определенных температурных условиях, что является типичным и для собственно стеклокристаллических материалов типа стеклофарфора и для шлаковых ситаллов.

Само образование зародышей или центров кристаллизации определяется в основном структурными условиями и в такой же степени соответствием между мотивами тех или иных плоских сеток пространственной решетки кристаллической фазы и зародыша. В дальнейшем ходе процесса кристаллизации решающая роль принадлежит уже тем фазовым соотношениям физико-химической системы, к которой относится химический состав ситализуемого стекла. Они описываются ее диаграммами состояния в стабильном или отчасти, что не менее важно для кристаллизации сильно переохлажденных стекол, в метастабильном состоянии.

Как было указано, после плавления с добавкой того или иного активизатора стекло подвергают формированию одним из обычных для стекольной технологии приемов — отливкой, протяжкой в виде ленты, раздувкой, прессованием в горячем состоянии — и затем кристаллизации в два этапа. Первый этап термообработки служит для выделения зародышей кристаллизации, второй — для развития микрокристалликов. В некоторых случаях стекло дополнительно подвергается действию ионизирующих излучений той или иной жесткости для интенсификации процесса образования зародышей. В этих случаях применяют ультрафиолетовые, рентгеновские или γ -лучи и т. д.

В настоящее время прежде всего нужно определить геометрические формы областей однородности в стекле. Не меньшее значение имеет определение размерности этих областей, поскольку полученные данные не позволяют иметь твердого представления о порядке величин и о наличии моно- или полидисперсности этих областей.

По имеющемуся экспериментальному материалу пока еще трудно говорить о каких-то точно определенных участках ввиду размытости контуров этих микрообластей, но средневзвешенные величины, по-видимому, по данным рассеяния видимого и других излучений, могут быть получены. Наконец, еще одно очень существенное обстоятельство необходимо разрешить — это соотношение между общим объемом или массой, приходящейся на область упорядоченности и на область аморфного состояния стекловидного вещества.

Важно также выявить возможность физической локализации отдельных дефектов в структурах стекол. Не меньшее значение имеет и внутренняя геометрия частиц веществ, находящихся в стеклообразном состоянии. Под внутренней геометрией областей однородности или ячеек мы понимаем определенные координаты пространственного расположения отдельных частиц в пределах таких областей. Эти задачи являются более сложными, поскольку характер взаимного расположения (координация) и межатомные расстояния в стеклах (длины связей) прямыми методами определяются с весьма большими ограничениями. Потребуются очень большие усилия методического характера для решения этого кардинального вопроса.

Следующий теоретический вопрос, развитие которого получило мощный импульс, вызванный появлением новой технологии, — это стимулированная кристаллизация стекла для получения ситаллов. Необходимо изучить тонкий механизм процесса кристаллизации стекла и связанное непосредственно с ним построение диаграмм состояния простых и сложных веществ, склонных к застыванию в стеклообразном состоянии. Исследование процессов формирования кристаллической фазы в стекле имеет не меньшее значение, чем изучение некоторой определенной структуры, возникшей при застывании аморфного стекла. Выявление весьма тонкого и сложного механизма перехода из области упорядоченного состояния к более крупноразмерному зародышу и, наконец, формирование настоящего кристаллика также представляют один из аспектов, которые должны привести к коренному решению задачи создания количественной теории стеклообразного состояния.

Эта проблема складывается из определения причин и путей организации упорядоченного расположения частиц в стекле, превращения размытых контуров границ областей однородности в грани микрокристалликов, находящихся между собой в непосредственном контакте. Все это должно создать определенный сдвиг в наших представлениях в этой области. Большое внимание должно быть уделено изучению последующих этапов формирования структур ситаллов. Очень важно выявить особенности кристаллизации твердых растворов или, наоборот, стехиометрических соединений и их распада при определенных условиях термообработки, что должно привести к хорошо известным в металловедении явлениям дисперсионного твердения.

Большое значение имеет образование и распад специальных типов таких структур, как сферолитовые, дендритовые, волокнистые, имитационные и многие другие специфические для горных пород и технических силикатных материалов. Эти структуры определяют ударную прочность, повышенное сопротивление резким теплосменам, прочность на истирание и микротвердость и целый ряд полезных свойств, определяющих исключительную перспективность ситаллов в качестве новых жаропрочных, термостойких, износоустойчивых, кислото- и щелочноустойчивых и депневых технических материалов.

ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА СИТАЛЛОВ

доктор технических наук, профессор

И. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ

Развитие современной техники настоятельно требует создания новых видов материалов, обладающих комплексом необходимых свойств. Уровень науки и промышленности новых материалов в значительной степени определяет уровень развития науки и промышленности в целом. Применение сверхвысоких скоростей, температур и давлений потребовало синтеза материалов, обладающих высокой абсолютной и удельной прочностью, высокой термостойкостью и жаростойкостью, радиопрозрачностью и низкими диэлектрическими потерями, стойких к воздействию радиоактивных и тепловых излучений, топлива, масел и т. п.

Решающая роль в создании таких материалов принадлежит химии и физике твердого тела и, в частности, одному из ее направлений — химии и физике стекла. Синтезированный на основе стекла новый класс материалов — ситаллов — удовлетворяет многим из указанных требований и может быть широко использован в народном хозяйстве и специальной технике.

Новые материалы со сверхсвойствами можно создать только на базе новых принципов изготовления изделий. Разработка таких принципов составляла основное направление в научной деятельности кафедры химической технологии стекла и ситаллов Московского ордена Ленина химико-технологического института им. Д. И. Менделеева в последние годы. Успешный синтез ситаллов является их естественным продолжением и завершением.

В 1943—1951 гг. на кафедре химической технологии стекла были проведены исследования по синтезу сверхпрочных и сверхтвердых материалов для химической, металлургической, металлообрабатывающей и других отраслей промышленности, в результате которых был создан новый метод синтеза материалов — структурная кристаллокерамика [1, 2, 3].

Кристаллокерамический метод получения материалов акцентирует внимание на выборе, подготовке и количественном соотношении фаз, составляющих материал, а также на режиме синтеза этих фаз, что определяет структуру и свойства материала. В качестве кристаллической фазы могут быть выбраны чистые окислы, синтетические силикаты, алюмосиликаты и другие соли, горные породы и нерудные ископаемые, карбиды, нитриды, шлаки металлургических производств и ряд других материалов. Связующая фаза может быть представлена металлами или стеклами разнообразных составов.

Первым направлением структурной кристаллокерамики, развитым в работах кафедры, является стеклоцементная керамика, или

стеклокерамика, т. е. метод получения керамических материалов путем связывания кристаллических фаз различными стеклами. При этом стекловидная и кристаллическая фазы, а также режим их спекания выбираются в зависимости от структуры и свойств материала.

Метод стеклоцементного связывания нашел широкое применение в производстве кислотоупорных, огнеупорных материалов, электроизоляционной керамики, абразивных кругов и в ряде других отраслей промышленности. Подлинным триумфом кристаллокерамических представлений явилась разработка технологии синтеза нового минералокерамического материала — корундового микролита, содержащего менее 1% стекловидной фазы и отличающегося исключительно высокими механическими свойствами. Корундовый микролит до сих пор и у нас и за рубежом занимает ведущее место среди сверхпрочных корундовых керамических материалов.

Эти работы кафедры привели к созданию теории структурной кристаллокерамики, основные положения которой сводятся к следующему [3]:

1) фазовому составу материала следует придавать большее значение, чем химическому;

2) необходимо обеспечить качественное и количественное постоянство кристаллической и стекловидной фаз в материале и тем самым — постоянство его фазового состава и физико-химических свойств;

3) необходимо свести к минимуму содержание стекловидной фазы и отвести ей цементирующую роль. Кристаллы должны быть скреплены между собой микронной пленкой стекловидного вещества, в которой исчезают явления хрупкости и появляются высокие механические свойства и новые условия физико-химического и физического взаимодействия кристаллической и стекловидной фаз.

Эти положения, сформулированные в процессе синтеза стеклокерамики, являются основополагающими принципами при получении всех стеклокристаллических материалов. Именно они легли в основу и получили свое дальнейшее развитие при синтезе новых стеклокристаллических материалов — ситаллов. В основе такого синтеза лежит процесс гетерогенной кристаллизации стекла. В связи с этим представляется необходимым коротко остановиться на физической природе этого процесса и его особенностях в применении к получению стеклокристаллических материалов.

Гомогенная кристаллизация

Условия, отвечающие устойчивости стеклообразного состояния вещества, определяются его строением и кинетикой процесса кристаллизации. Кристаллизационная способность стекол зависит от двух факторов [4]: скорости образования центров кристаллизации и

скорости роста кристаллов. Обе эти величины являются функцией состава и степени переохлаждения расплава от температуры плавления (T_s) и при определенных степенях переохлаждения проходят через максимум (рис. 1).

Сочетание кривых K_v и K_g дает суммарную кривую скорости кристаллизации вещества, которая зависит не только от величины, но главным образом от взаимного расположения максимумов K_v и K_g . Оптимальный для кристаллизации температурный интервал лежит между этими максимумами. Температурные области по обе

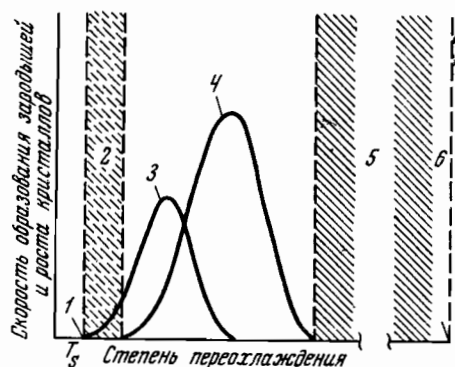


Рис. 1. Температурные кривые скорости образования центров кристаллизации (K_v) и скорости роста кристаллов (K_g).

1 — температура плавления; 2 — метастабильная зона переохлаждения; 3 — скорость роста кристаллов (K_g); 4 — скорость гомогенного образования зародышей (K_v); 5 — метастабильная зона высокой вязкости; 6 — комнатная температура

стороны от кривой скорости образования центров кристаллизации (заштрихованы на рис. 1) являются метастабильными зонами переохлаждения, спонтанная кристаллизация стекла в которых практически невозможна. В высокотемпературной метастабильной зоне (ниже T_s) не происходит образования зародышей, но кристаллы, ранее зародившиеся или внесенные извне, могут расти. Наличие этой области в известной степени может быть связано с тем, что температура плавления мельчайших кристаллических образований значительно (на $350\text{--}400^\circ$) ниже, чем макроскопических кристаллов [5]. Вторая низкотемпературная метастабильная зона обусловлена высокой вязкостью, препятствующей спонтанному зародышеобразованию и росту кристаллов.

Вопрос о природе образования зародышей кристаллизации отражен в литературе с противоречивых позиций и остается оконча-

тельно не решенным и в наше время. Современная теория зарождения центров кристаллизации основывается на флуктуационных представлениях, развитых Фольмером [6], Беккером и Дерингом [7], Френкелем [8] и др.

Исходя из нее, скорость образования зародышей в расплаве выражается уравнением

$$J = k \cdot e^{-u/kt} \cdot e^{-\Delta G/kt}, \quad (1)$$

где ΔG — свободная энергия образования критического зародыша в расплаве; u — энергия активации для перехода молекулы из исходной фазы на поверхность зародыша, а величина $e^{u/kt}$ пропорциональна вязкости. Постоянная k по порядку величины близка к числу молекул в рассматриваемом объеме жидкости.

Специальные эксперименты, проведенные Странским и Капшевым [9], Даниловым [10], Тэррибаллом и Фишером [11], подтверждают справедливость флуктуационной теории. Однако следует отметить, что в отношении стекла уравнение (1) имеет пока лишь качественное значение. Дело в том, что все теоретические положения совершенно не принимают во внимание ни структуры расплава, ни строения частиц, из которых формируется кристаллический зародыш, ни силы взаимодействия между ними. Они не отвечают на вопрос, почему одни жидкости легко кристаллизуются, а другие — склонны к переохлаждению.

С феноменологической точки зрения различие между легко кристаллизующимися и легко переохлаждающимися веществами объясняется различным взаимным положением максимумов на кривых K_v и K_g , поскольку в целом процесс кристаллизации зависит от обоих этих факторов.

В случае близости положений максимумов обеих кривых вещество легко кристаллизуется (металлы), при несовпадении максимумов — легко переохлаждается (стекло). При частичном перекрытии кривых K_v и K_g вещество в зависимости от скорости охлаждения может быть получено как в стекловидном, так и в кристаллическом состоянии (селен, сера).

С кристаллохимической точки зрения склонность расплава к кристаллизации или переохлаждению связана со структурой вещества. В этом случае необходимо учитывать форму молекул, тип связи, силу связи, координацию и другие структурные факторы [12].

Гетерогенная кристаллизация

Введение в расплав порошков твердых веществ значительно увеличивает скорость зародышеобразования в нем, а следовательно, и скорость кристаллизации. На рис. 2 приведены кривые скорости

образования зародышей чистого бестола и бестола с малыми добавками посторонних веществ (по данным Таммана) [4]. Из сопоставления кривых видно, что примеси оказывают настолько сильное подавляющее влияние, что способностью к кристаллизации самого бестола можно пренебречь. При наличии примесей свободная энергия образования критического зародыша на поверхности раздела фаз составляет некоторую долю $f(\theta)$ свободной энергии образования сферического зародыша, находящегося в равновесии с той же исходной фазой, т. е. $\Delta G_k = \Delta G f(\theta)$.

Соответственно скорость образования зародышей на подложке выражается уравнением, аналогичным уравнению (1):

$$J_k = k_1 e^{-u/kT} e^{-\Delta G f(\theta)/kT}, \quad (2)$$

где $f(\theta)$ — фактор, характеризующий смачивание частицы жидкостью и в зависимости от природы инородной поверхности изменяющийся от 0 до 1 [13].

Сравнение уравнений (1) и (2) показывает, что скорость гетеро-

генного образования зародышей значительно выше, чем гомогенного, и зависит от характера инородных частиц (фактор θ), активность которых определяется как их физико-химической природой, так и геометрической формой и величиной.

Определенное влияние на кинетику кристаллизации оказывают любые включения, хотя бы в силу рассмотренного пристеночного эффекта.

Однако наиболее сильное воздействие оказывают примеси, обладающие кристаллографическим средством с возникающей фазой (принцип П. Д. Данкова) [14]. Влияние изоморфизм в ряде случаев настолько сильно, что изменение вида примеси может вызвать изменение модификации кристаллизующегося вещества в однокомпонентной системе или вида кристаллической фазы в многокомпонентной системе.

Особый интерес в связи с этим представляет возможность выделения при кристаллизации в первую очередь не равновесной, а метастабильной фазы, обладающей большим кристаллографическим средством с модификатором. Это имеет важное значение для практики, позволяя с помощью определенных «катализаторов» стимулировать образование требуемой кристаллической фазы и направлять процесс кристаллизации по желаемому пути.

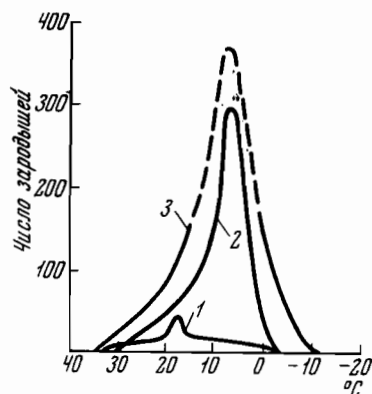


Рис. 2. Влияние температуры на скорость образования зародышей:

1 — очищенный бестол; 2 — бестол + 0,5% наждачного порошка; 3 — бестол + 5% горного хрусталя

Рассмотренные закономерности играют чрезвычайно важную роль при практической кристаллизации расплавов и растворов. Применение специальных каталитических добавок позволяет, с одной стороны, управлять количеством центров кристаллизации, а следовательно, и структурой поликристаллического материала, а с другой — вызывать образование определенной кристаллической фазы. Этот метод гетерогенной кристаллизации в настоящее время и используется в стекольной промышленности при синтезе нового класса материалов — ситаллов.

Толчком для развития работ в этом направлении было рекламное сообщение американской фирмы «Корнинг гласс ворк» («Corning Glass Work») о создании нового материала на основе стекла — пирокерама, обладающего комплексом замечательных свойств: высокой прочностью при низком удельном весе, термостойкостью, низкими диэлектрическими потерями. Одновременно изобретателем этого материала С. Д. Стуки (S. D. Stookey) был опубликован патент, в котором приводились составы стекол и метод получения пирокерама на их основе [15].

Из этого патента и официальных сообщений следовало, что для производства пирокерама используются дорогостоящие составы в системе $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Li}_2\text{O}$ с 12% Li_2O , в которые в качестве катализаторов кристаллизации вводятся небольшие количества благородных металлов (серебра, золота) или окиси меди. Для восстановления металлов в стекле с целью создания в нем максимального количества центров кристаллизации стекло перед термообработкой облучается ультрафиолетовыми или рентгеновскими лучами. Это также резко удорожает производство пирокерама, но окупается заманчивой техникой, позволяющей получить принципиально новый материал.

Составы, приведенные в патенте С. Д. Стуки (S. D. Stookey), в начале 1958 г. были опробованы на кафедре и по ряду свойств дали положительные результаты. В частности, были получены материалы, обладающие высокой прочностью. Однако, учитывая сложность и дороговизну предлагаемого способа, работы по синтезу стеклокристаллических материалов на кафедре химической технологии стекла и ситаллов решено было проводить в принципиально ином плане. Не изменяя самого принципа получения стеклокристаллических материалов путем кристаллизации стекла, содержащего специальные каталитические добавки, мы в корне изменили как сами составы исходного стекла, так и вид каталитических добавок.

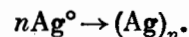
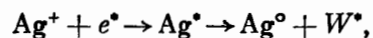
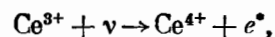
Обобщая опыт работы в области стеклокристаллических материалов в нашей стране и за рубежом, можно отметить следующие каталитические добавки, используемые в настоящее время в практике их синтеза: 1) золото, серебро, медь, платина, палладий и другие металлы в виде субмикроскопических коллоидно-дисперсных частиц; 2) окислы элементов IV группы таблицы Менделеева;

3) фтор в виде фторидов щелочных и щелочноземельных металлов; 4) сульфиды тяжелых металлов; 5) окислы переменной валентности и др. Перечень этот не исчерпывает всех возможностей и, без сомнения, будет расширяться при дальнейшем развитии исследований.

По механизму действия все каталитические добавки можно разбить на два больших класса:

1. *Катализаторы, выделяющиеся в стекле непосредственно в виде коллоидальных или микрокристаллических частиц.* К этому классу каталитических добавок прежде всего относятся Au, Ag, Pt и другие благородные металлы, обычно применяемые в качестве коллоидальных красителей. В расплавленном стекле такой металл (например, золото) растворен в виде ионов (Au^{1+} , Au^{3+}) и лишь при повторной низкотемпературной термообработке под действием восстановительных условий (агентов) или специального облучения переходит в атомарное и далее коллоидальное состояние, вызывая окрашивание стекла.

Например, в фотоситаллах процесс выделения коллоидальных частиц серебра может быть представлен следующим образом [16]:



Диаметр выделяющихся частиц металла в стекле изменяется в широких пределах — от 3—5 до 150 μm в зависимости от состава стекла, его вязкости, температуры и времени наводки. Число их находится в пределах от 10^9 до 10^{15} в 1 mm^3 стекла [17].

Такие частицы могут стать центрами кристаллизации основного стекла в случае, если их размер равен или превышает критический размер кристаллического зародыша новой фазы. Маурер [18] показал, что минимальный размер кристаллика золота, способного катализировать кристаллизацию силиката лития, составляет около 80 Å , или около 10 000 атомов. в то время как для гомогенного ядрообразования кристалликов золота он составляет 3—4 атома.

Образование зародышей кристаллизации металла в стекле и их рост происходит спонтанно, гомогенно, а последующая кристаллизация основных компонентов стекла протекает гетерогенно на уже сформированных центрах (рис. 3) в соответствии с закономерностями, отмеченными выше. Для катализаторов подобного типа особенно важно соблюдение принципа кристаллографического подобия зародыша и растущего кристалла [19]. Это ограничивает их применение определенными системами и составами стекол.

2. *Катализаторы, приводящие к микроликвации стекла перед его кристаллизацией.* При расширении исследований по стеклокристаллическим материалам, при изучении целой серии составов и стеклообразующих систем оказалось, что наиболее эффективным катализатором является TiO_2 . Это соединение вызывает каталитическую кристаллизацию большого числа стекол в широком диапазоне составов. Механизм нуклеации в стеклах подобного типа является ликвационным. Иными словами, в таких стеклах нуклеации предшествует микроликвация стекла на две метастабильные жидкости [20].

Область равновесного существования двух несмешивающихся жидкостей обнаружена во многих силикатных системах [21]. Выдвинутая гипотеза основывается на предположении, что в таких системах не исключена возможность метастабильного разделения расплава на две жидкости в области, окаймляющей область равновесного существования двух жидких фаз.

В одних случаях процесс микроликвации происходит самопроизвольно при охлаждении расплава, в других — в результате специальной подсолидусной термообработки. Структуру такой жидкости можно представить себе состоящей из зон стекла, богатого SiO_2 (размером 10—100 Å), смешанных со стеклом, богатым катионами — модификаторами. При этом скорость образования жидких ядер намного выше, чем кристаллических.

Роль ликвации в процессе зарождения центров кристаллизации, механизм ее действия может быть различен, а именно:

- 1) мельчайшие капли второй стеклофазы способствуют нуклеации благодаря возникновению поверхностей раздела фаз;
- 2) в результате микроликвации происходит разделение на две жидкости, каждая из которых легко кристаллизуется гомогенно;
- 3) одна из микрофаз кристаллизуется гомогенно, а затем вызывает кристаллизацию основного стекла в соответствии с принципом кристаллографического подобия.

Выдвинутая гипотеза о ликвационном механизме зарождения центров кристаллизации в ситаллах получила широкое экспериментальное подтверждение как в работах по техническим ситаллам, так и в работах по шлакоситаллам. Как показывает практика, соблюдение принципа кристаллографического подобия в этом

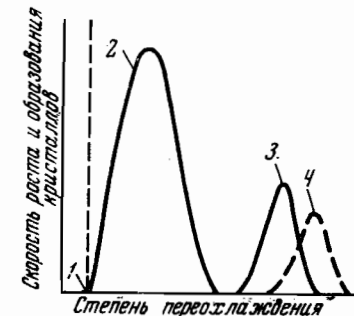


Рис. 3. Механизм каталитической кристаллизации стекла по Стукки:

1 — температура плавления; 2 — скорость роста кристаллов и зародышей; 3 — скорость роста кристаллов катализаторов; 4 — скорость образования зародышей

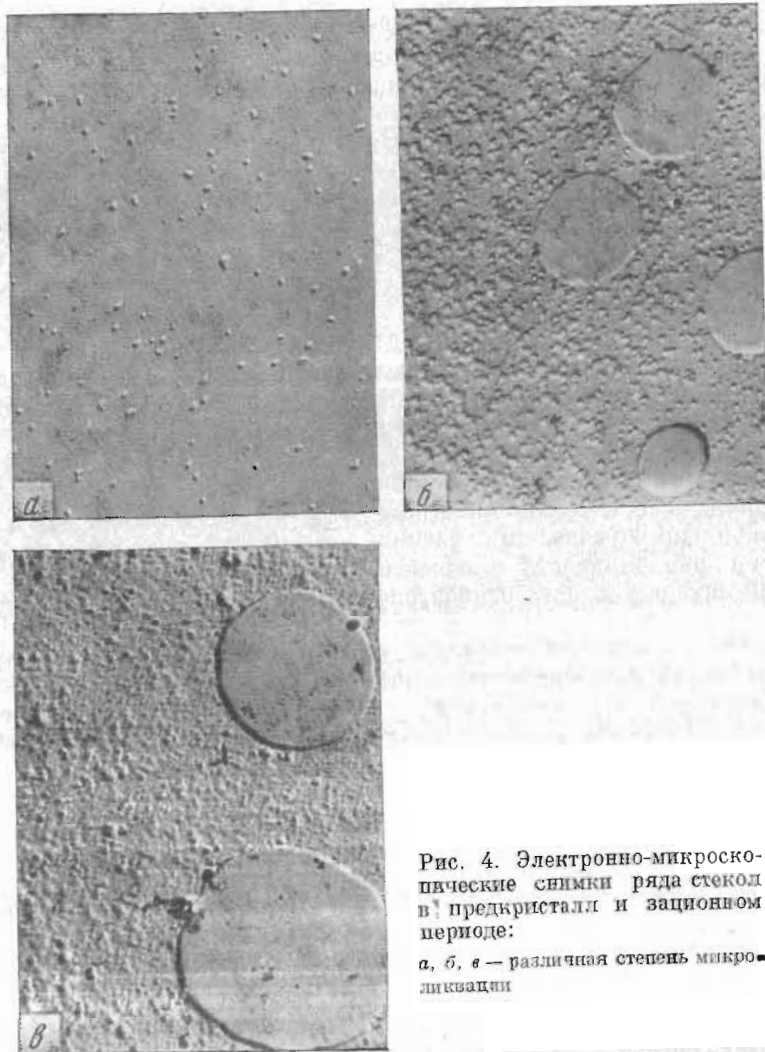


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки ряда стекол в предкристалли и закристаллизованном периоде:
а, б, в — различная степень микроликвации

случае необязательно, однако теоретически нами было показано, что при его отсутствии размер капли, способной катализировать кристаллизацию определенной кристаллической фазы, должен быть хотя бы на порядок больше размера критического зародыша той же фазы [22].

На рис. 4 представлены электронно-микроскопические снимки ряда стекол в предкристаллизационном периоде, на которых видны хорошо развитые каплеобразные микронеоднородности.

Нуклеация в стекле вследствие его микроликвации является более общим случаем, чем в результате выделения первичных кристаллических частиц [19], так как свободная энергия зародышеобразования (ΔC_n) пропорциональна кубу межповерхностной энергии между двумя фазами [23], которая в первом случае значительно меньше вследствие близости поверхностного натяжения стекол. В связи с этим склонность стекла к расслоению выдвигается в ряде случаев как основное требование при выборе составов для синтеза стеклокристаллических материалов.

Стеклокристаллические материалы

Проблема создания ситаллов включает три необходимых элемента: 1) состав исходного стекла, 2) каталитические добавки, 3) режим термообработки стекла при его кристаллизации.

Практически любое стекло можно подвергнуть каталитической кристаллизации, применив соответствующие катализатор и режим термообработки. Однако в ситаллах, как и в структурной кристаллокерамике, решающая роль должна быть отведена не химическому, а фазовому составу материала. Именно фазовый состав и структура определяют основные свойства ситалла — прочность, плотность, коэффициент расширения, электрические свойства и др. Влияние каждого из структурных факторов на отдельные свойства ситалла различно и зависит от природы данного свойства.

Плотность и коэффициент расширения ситаллов в первом приближении можно рассматривать как свойства, аддитивно складывающиеся из величин этих свойств составляющих фаз в соответствии с их содержанием.

Плотность и коэффициент расширения некоторых кристаллических фаз, обнаруженных в стеклокристаллических материалах, следующие:

Кристаллическая фаза	Плотность, г/см ³	Коэффициент термического расширения, 10 ⁶ 1/°С
Кварц	2,65	147,5
Шпинель	3,6	80
Рутил	3,93—4,24	81
Сапфирин	3,3—3,5	82
Кордьерит	2,53—2,57	10—20
Анортит	2,76	61
Мулит	3,05	62

На основании представленных данных можно определить общее направление изменения указанных свойств ситалла при образовании в нем соответствующих кристаллических фаз. Количественное содержание и соотношение их, а также остаточной стек-

ловидной фазы и обуславливает плотность и коэффициент расширения ситалла при заданном режиме термообработки.

Значительно более сложным является влияние микроструктуры материала на его прочность. В этом вопросе необходимо выделить три основные стороны, а именно: 1) роль фазового состава, 2) роль степени кристаллизации, 3) роль величины и формы кристаллов. При оценке влияния фазового состава следует учитывать не только прочностные свойства кристаллических фаз, но и всю сумму их свойств в целом — плотность, коэффициент расширения, модуль упругости.

Ситаллы являются многофазными материалами, в связи с чем особое значение приобретает соотношение свойств сосуществующих кристаллических фаз и стекловидной фазы. Различие в коэффициентах расширения или плотности отдельных фаз, неизбежное в большинстве случаев, может привести к развитию в материале значительных термических напряжений. К подобным же напряжениям приводит и анизотропия расширения и модуля упругости кристаллов.

Действительно, коэффициенты расширения кристаллических фаз, приведенные в таблице, являются средними, ибо большинство из них характеризуется анизотропией расширения. Величина внутренних микронапряжений (σ_i), возникающих при охлаждении поликристаллических материалов на их основе, пропорциональна величине зерна (d) и разнице среднего коэффициента расширения (α_{cp}) и коэффициента расширения отдельных частиц (α_i) [24]:

$$\sigma_i = k(\alpha_{cp} - \alpha_i) \Delta t^\circ.$$

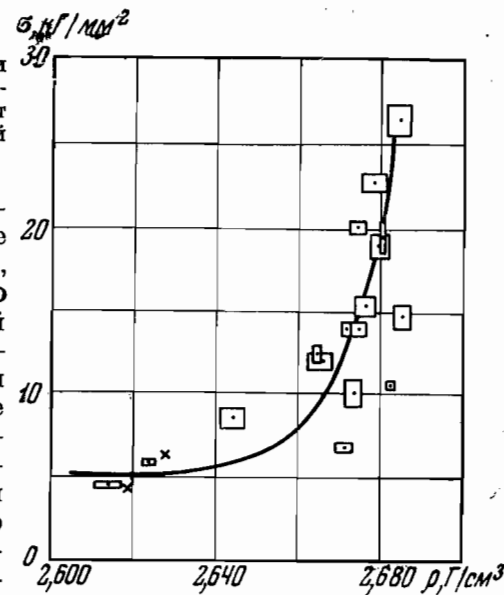
В высокоанизотропных материалах эти внутренние напряжения столь велики, что вызывают отделение зерен вплоть до образования микро- и макротрещин и резкое снижение прочности.

Таблица 1

Кристаллические массы	$\alpha / 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$		$\Delta\alpha / 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$E_{cp} \times 10^{-4} \text{ кг/м.м}^2$	$\sigma \text{ кг/см}^2 \text{ } (\Delta t = 1^\circ\text{C})$
	I	II			
Муллит	45	57	12	1,5	0,63
Кварц	144	78	66		2,8
Рутил	68	83	15	2,0	0,98
Титанат алюминия	-26	+115	141	2,0	9,8

В табл. 1 приведены значения анизотропии расширения и внутренних напряжений, вызываемых ею при изменении температуры на 1° , для некоторых кристаллических фаз, выделяющихся при ситаллизации стекла (по Коублу) [25].

Рис. 5. Зависимость прочности ситалла от его плотности. Точка перегиба соответствует примерно 70% кристаллической фазы



Как следует из таблицы, поликристаллические массы типа $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$, обладающие чрезвычайно высокой анизотропией свойств, являются «врожденно» слабыми. К таким массам относятся также материалы на основе кордиерита, эвкритита и ряда других фаз. При этом интересно отметить, что все указанные фазы обладают низким средним коэффициентом расширения.

При оценке влияния рассматриваемого фактора на прочность ситаллов необходимо учитывать некоторые особенности их структуры:

1. Многофазность, обуславливающая развитие в них внутренних напряжений не только вследствие анизотропии свойств отдельных кристаллов, но и в результате значительной разницы коэффициентов расширения (а также плотности и модуля упругости) отдельных кристаллических фаз или кристаллической фазы и стекла. В ряде случаев последний фактор может приобрести доминирующее значение, например при сосуществовании в одном материале кордиерита и кварца.

2. Возможность образования заданной кристаллической фазы в ситалле в результате перекристаллизации ранее выделившихся метастабильных фаз. Объемные изменения, сопутствующие фазовым превращениям, вызывают дополнительные напряжения в конечном продукте и ведут к его ослаблению.

3. Наличие в ситаллах межкристаллитной стекловидной прослойки, являющейся «буфером» между разнородными кристаллами и цементирующей их в монолит. В зависимости от соотношения коэффициентов расширения этой прослойки и кристаллов в стеклофазе могут развиваться различные напряжения: растяжения — при $\alpha \text{ стекла} > \alpha \text{ кристалла}$ или сжатия — при $\alpha \text{ стекла} < \alpha \text{ кристалла}$. Эти напряжения сжатия в определенных пределах могут играть и положительную роль. Совместное присутствие в ситалле кристаллических фаз с сильно отличными коэффициентами расширения может привести к образованию в стеклофазе напряжений, различных по величине и по знаку.

Нами было показано [26], что прочность ситалла резко возрастает при уменьшении содержания стекловидной фазы ниже 30% (рис. 5). В этом случае количество кристаллической фазы достаточно велико, чтобы кристаллы «проросли» через весь материал, а стеклофаза оставалась лишь в виде тончайшей пленки, прочность которой значительно выше прочности массивного стекла.

Увеличению прочности ситалла способствует и уменьшение до определенных пределов величины кристаллов в нем [27]. Связь прочности материалов с их структурой хорошо иллюстрируется электронно-микроскопическими снимками (рис. 6).

Некоторые рассмотренные закономерности влияния фазового состава и структуры на свойства ситаллов позволяют обоснованно подойти к проектированию состава исходных стекол и выбору режимов термообработки при синтезе ситаллов.

Химический состав стекла определяет возможный состав кристаллических фаз в ситалле. В связи с этим первостепенное значение приобретает необходимость выбора состава исходного стекла в поле кристаллизации определенного соединения, обладающего требуемыми свойствами.

В последние годы к ситаллам предъявляли следующие требования: высокая термостойкость, прочность и диэлектрические свойства. Этим и обусловлен выбор в качестве исходных для синтеза ситаллов составов стекол, позволяющих при последующей кристаллизации получить такие термостойкие фазы, как кордиерит, сподумен, эвкрипит, имеющие чрезвычайно низкий коэффициент расширения. В результате в системах $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ и $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Li}_2\text{O}$ получены ситаллы, коэффициент расширения которых лежит в пределах от слабоотрицательных до слабоположительных значений. Подобным же образом были получены ситаллы с высокой прочностью на основе муллита и шпинели, с высокими диэлектрическими свойствами — на основе кордиерита.

Для систематизации всех составов, уже сейчас используемых для получения стеклокристаллических материалов как в нашей стране, так и за рубежом, воспользуемся классификацией, предложенной И. Саван [28], за основу которой принят вид каталитической добавки (табл. 2).

В дополнение к ней можно привести целый ряд систем, с успехом применяемых для синтеза ситаллов, а именно: $\text{SiO}_2\text{—PbO—B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ [29], $\text{CaO—BaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ [30], $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—RO}$, где R—Zn, Cd, Be, Pb [31], $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ [32] и др.

Уже этот краткий перечень систем свидетельствует о том, что варианты составов стекла при синтезе ситаллов практически неограниченны. В широких пределах при этом изменяется и вид кристаллических фаз, выделяющихся в процессе кристаллизации. Это означает, что, меняя состав стекла, возможно получать

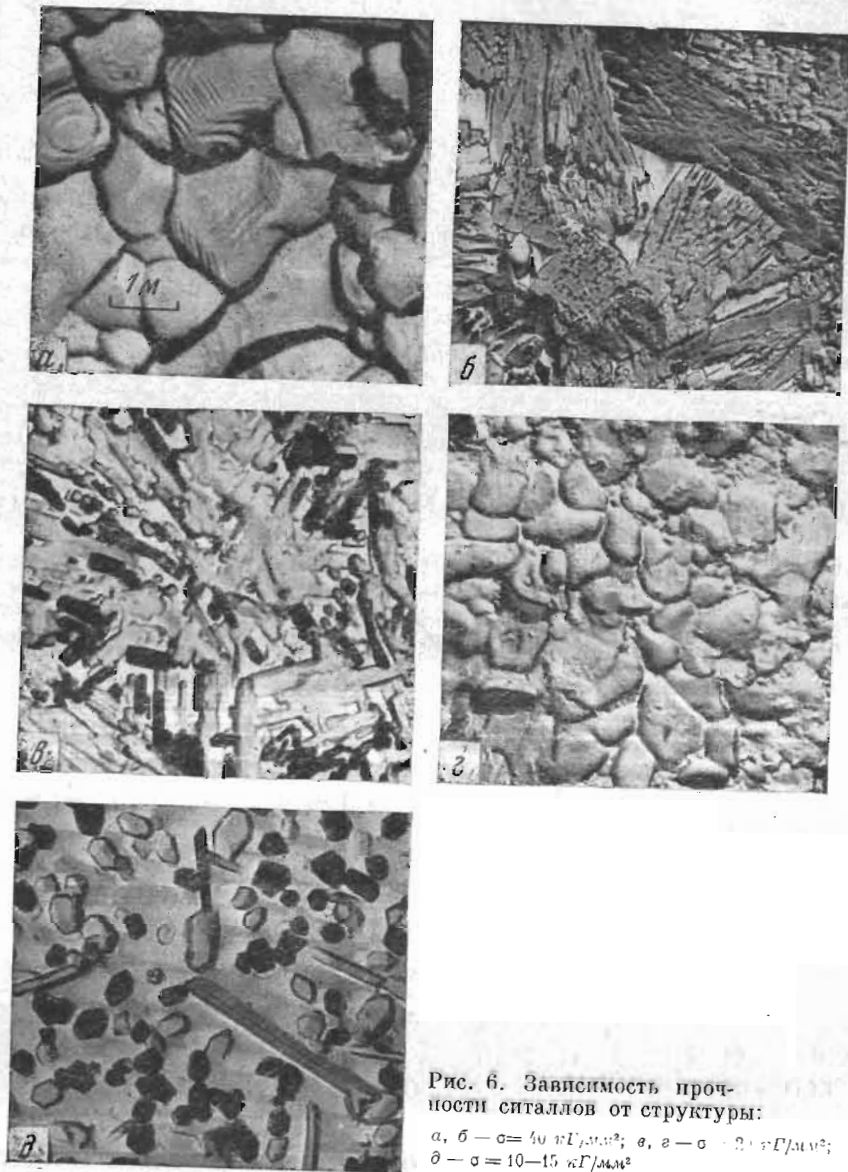


Рис. 6. Зависимость прочности ситаллов от структуры:

а, б — $\sigma = 40 \text{ кг/мм}^2$; в, г — $\sigma = 20 \text{ кг/мм}^2$;
 д — $\sigma = 10\text{—}15 \text{ кг/мм}^2$

Таблица 2

Исходное стекло (или система)	Катализатор	Основные кристаллические фазы в материале
$\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	$\text{Au}^+, \text{Ag}^+, \text{Cu}^+$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$; $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$
$\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	TiO_2	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$; $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$
$\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	$\text{Pt}(0,01)$	
$\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	Без катализатора	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (750—850°) $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (900—1100°)
$\text{Li}^{1/3}\text{Na}^{1/3}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2 +$ $+ \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaF}_2$	F^- (фториды)	Слюда $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
$\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$	ZrO_2	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$; $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ $2\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; SiO_2 ; $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, SiO_2 (650—850°) (950—1100°)
$\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ $\text{Li}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 -$ $- \text{P}_2\text{O}_5$ $\text{Li}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$	P_2O_5	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ SiO_2
$\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	ZnO	$2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$; SiO_2 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
$\text{Li}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 -$ $- \text{SiO}_2$	Cr_2O_3	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
$\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Ni}_2\text{O}$	V_2O_5 NiO	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$; $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$; SiO_2

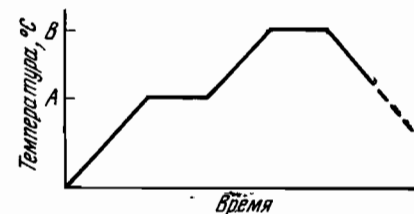


Рис. 7. Схема двухступенчатого режима термообработки стекла

A — температура образования центров кристаллизации (I стадия термообработки); B — температура кристаллизации стекла — рост кристаллов основных кристаллических фаз (II стадия термообработки)

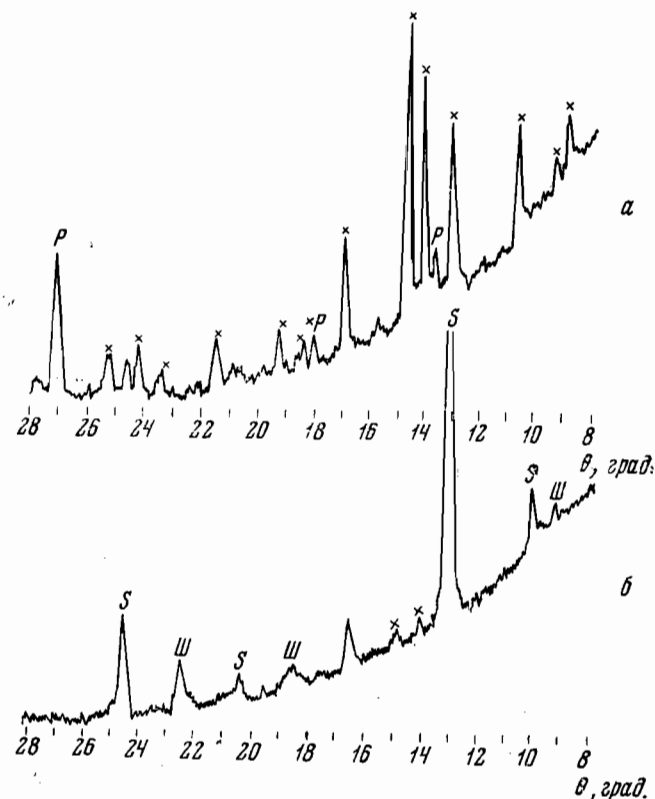


Рис. 8. Рентгенограммы ситалла 37-1:

a — кристаллизация по режиму 900° — 2 часа; б — кристаллизация по тому же режиму с использованием предварительной выдержки при 750° в течение 2 час.; x — кордиерит; s — твердый раствор со структурой высокотемпературного кварца; ш — шпинель; p — рутил

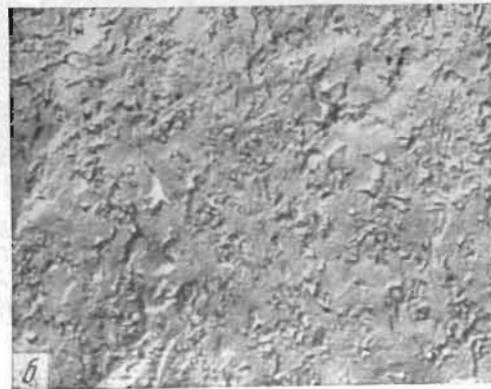
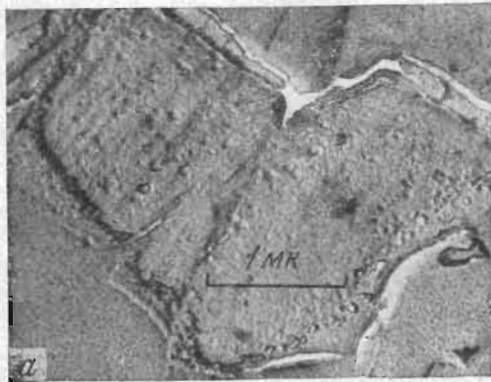


Рис. 9. Электронно-микроскопические снимки ситалла 37-1: а — кристаллизация по режиму 900° — 2 час.; б — кристаллизация по тому же режиму с использованием предварительной выдержки при 750° в течение 2 час.

материалы с широким диапазоном свойств. Достаточно сказать, что стеклокристаллические материалы, уже сейчас синтезированные различными авторами [33], имеют свойства, в зависимости от состава изменяющиеся в следующих пределах: коэффициент расширения от 0 до $160 \cdot 10^{-7} 1^\circ$, прочность от 1000 до 7000 кг/см², температура размягчения от 700 до 1400° и выше и т. д.

При проектировании составов ситаллов необходимо учитывать и вторую сторону вопроса, а именно: химический состав стекла обуславливает его выработочные свойства,

которые определяют технологичность данного стекла, способ формирования из него изделия. В тех случаях, когда ситаллизирующееся стекло не может быть отформовано обычными методами стекольной технологии, несколько изменяют как сами методы и их конструктивное оформление, так и модифицируют состав стекла небольшими добавками веществ, улучшающими его формовочные свойства, но не приводящими к заметному изменению фазового состава ситалла.

Выбор режима термообработки стекла осуществляется исходя из двух условий: 1) обеспечение необходимых свойств ситалла, 2) отсутствие деформации стекла в процессе ситаллизации.

Исходя из закономерностей процесса каталитической кристаллизации стекла, оптимальной при получении стеклокристаллических материалов, следует считать термообработку их в две стадии, каждая из которых должна соответствовать определенному этапу процесса, а именно образованию кристаллических зародышей (I стадия) и росту на них кристаллов основных компо-

нентов стекла (II стадия) (рис. 7). При этом данные различных исследователей по выбору параметров первой стадии весьма разноречивы.

По Стуки [31, 34], температура нуклеации лежит в области отжига стекла или на 50° выше его. В исследованиях, проводимых на кафедре, весь температурный интервал ситаллизации стекла условно был разбит на два периода [35]: 1) период собственно кристаллизации, начиная с появления в стекле первой кристаллической фазы, регистрируемой рентгенофазовым анализом, и 2) предшествующий ему предкристаллизационный период охватывающий практически и интервал нуклеации.

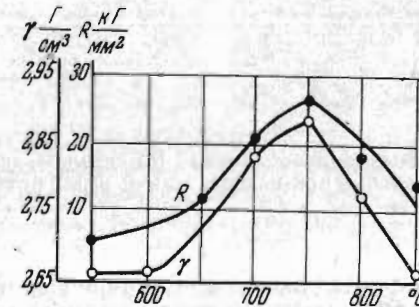


Рис. 10. Зависимость ситалла 37-1 от температуры первой стадии термообработки (время 2 часа), прочности (R) и плотности (γ)

Исследование показало, что процесс ситаллизации стекла сопровождается сложными фазовыми превращениями [36], в связи с чем на основе стекла одного и того же состава при изменении условий термообработки возможно получить целую серию ситаллов с широким диапазоном свойств. Например, на основе одного стекла в системе SiO₂—Al₂O₃—MgO—TiO₂ путем изменения только условий кристаллизации нами получены ситаллы, свойства которых изменяются в следующих пределах: коэффициент расширения от 120 до $15 \cdot 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$, прочность на изгиб от 42 до 8 кг/мм², плотность от 2,93 до 2,59 г/см³. При этом особый интерес представляет возможность не доводить процесс кристаллизации до образования в ситалле конечной кристаллической фазы, а останавливать его на определенном этапе, после выделения промежуточной метастабильной фазы, обладающей необходимыми свойствами.

Интересные результаты были получены при изучении роли предкристаллизационного периода в процессе ситаллизации стекла¹ [35]. Было установлено, что предварительная термообработ-

¹ Исследования проводились для стекол системы SiO₂—Al₂O₃—MgO.

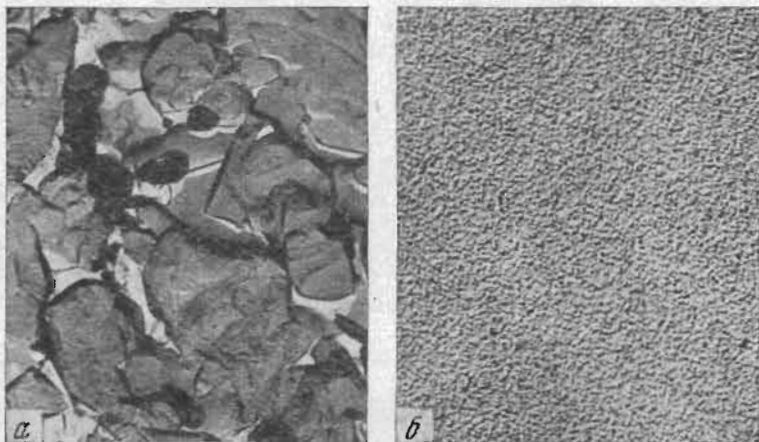


Рис. 11. Непрозрачный (а) и прозрачный (б) ситаллы, полученные на основе одного и того же стекла при использовании различных режимов термообработки

ка стекла в предкристаллизационном периоде, в области температуры размягчения, оказывает чрезвычайно сильное, а нередко решающее влияние на последующую кристаллизацию стекла, а именно:

- 1) значительно снижает температуру выделения первой кристаллической фазы, а также изменяет температуры образования и интервалы устойчивости основных кристаллических фаз;
- 2) резко изменяет фазовый состав ситаллов;
- 3) повышает степень дисперсности структуры материалов;
- 4) вызывает коренное изменение их свойств (в соответствии с п. 2 и 3).

Эти закономерности хорошо иллюстрируются на рис. 8—10, на которых представлено изменение состава кристаллических фаз, структуры и свойств ситалла в зависимости от температуры первой стадии термообработки.

В ситалле 37-1 при одной и той же температуре собственно кристаллизации (II стадии) в качестве основных кристаллических фаз (рис. 8) вместо кордиерита выделяются шиннель и твердый раствор на основе высокотемпературного кварца (silica O); размер кристаллов при этом резко уменьшается, а степень кристаллизации возрастает (рис. 9). В соответствии с этим наблюдается значительное увеличение основных свойств материала — прочности, плотности (рис. 10). В ряде случаев влияние предкристаллизационной термообработки на структуру ситалла настолько велико, что приводит к образованию прозрачных стеклокристаллических материалов (рис. 11).

Эти исследования показали, что термообработка стекла в предкристаллизационном периоде является сильнейшим средством воздействия на структуру, фазовый состав и свойства ситалла при синтезе материалов с заданными свойствами. Возможность варьирования в широких пределах составов исходного стекла и режима их термообработки позволяет получать ситаллы с самыми разнообразными свойствами.

В данной статье мы остановились лишь на некоторых закономерностях процесса каталитической кристаллизации стекла. Знание их чрезвычайно важно, ибо оно помогает управлять процессом кристаллизации стекла. Многие уже сделано различными исследователями в изучении взаимосвязи состава стекла, условий его кристаллизации, структуры и свойств ситалла, но еще больше предстоит сделать в этой области. Наука о ситаллах и ситаллургическая промышленность сделали еще только первые шаги, но шаги весьма успешные. Синтезирован целый класс новых материалов, обладающих ценными физико-химическими и механическими свойствами. Дальнейшее развитие исследований процесса ситаллизации позволит расширить их гамму и получать ситаллы самого разнообразного назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Китайгородский. Стекло в керамике.— Химическая наука и промышленность, 1958, т. 3, № 1, стр. 35.
2. И. И. Китайгородский. Теоретические основы синтеза ситаллов из шлаков.— Журнал Всесоюзного химического общества им. Менделеева, 1963, т. 8, № 2, стр. 492.
3. И. И. Китайгородский. Стекло и стекловарение. М., Промстройиздат, 1950.
4. Г. Тамман. Стеклообразное состояние. М., Изд. МОНТИ, 1935.
5. «A symposium on theory and practice of nucleation from gases, liquids and solids».— J. Ind. Eng. chem., 1952, v. 44, № 6, p. 1269.
6. M. Wolmer, A. Weber. Keimbildung in übersättigten gebilden.— Zeits. phys. Chem., 1926, Bd. 119, S. 277.
7. «Химия твердого состояния». М., ИЛ, 1961, стр. 213—245.
8. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкости. М., Изд-во АН СССР, 1945.
9. И. Н. Странский, Р. З. Каишев. К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей.— Успехи физических наук, 1939, т. 21, № 4, стр. 408.
10. В. И. Данилов. Строение и кристаллизация жидкости. Киев, Изд-во АН УССР, 1956.
11. D. Turnbull, J. C. Fisher. Rate of Nucleation in Condensed Systems.— J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 1, p. 71.
12. G. Hagg. Vitreous state.— J. Chem. Phys., 1935, v. 3, № 1, p. 42—49.
13. D. Turnbull, M. H. Cohen. Modern aspects of vitreous states. L., 1960.
14. П. Д. Данков. Закономерности образования и строения защитных пленок на металлах.— Доклады АН СССР, 1939, т. 23, № 6, стр. 5481.
15. Патент ФРГ № 962110, 1957.
16. F. W. Schuler. Nucleation and growth of metal particles and crystals in Photosensitive glass.— Chem. Eng. Progress., 1956, v. 22, № 5; S. D. Sto-

- скеу. Chemical Machining of Photosensitive glass.—Ind. Eng. Chem., 1953, v. 45, № 1.
17. В. В. Варгин. Производство цветного стекла. М., Гизлегпром, 1940.
 18. R. D. Maurer. Nucleation and growth in Photosensitive glass.—J. Appl. Phys., 1958, v. 29, № 1, p. 1; «Effect of Catalyst size in Heterogeneous Nucleation».—J. Chem. Phys., 1959, v. 31, № 2, p. 444.
 19. С. Стукки. Теория и практика кристаллизации стекла с каталитическими добавками. В сб.: «Стекло». М., ИЛ, 1963, стр. 46—69.
 20. R. Roy. Metastable liquid Immiscibility and Subsolidus Nucleation.—J. Am. Cer. Soc., 1960, v. 43, № 12, p. 670.
 21. E. M. Levin, S. Block. Structural Interpretation of Immiscibility in oxide systems.—J. Am. Cer. Soc., 1957, v. 40, № 3, p. 95; № 4, p. 113.
 22. И. И. Китайгородский, Э. М. Рабинович. О некоторых закономерностях начальных стадий образования стеклокристаллических структур.—Стекло и керамика, 1963, № 12, стр. 3.
 23. А. И. Бережной. Светочувствительные стекла и стеклокристаллические материалы типа «спирокерам». М., Изд. ВИНТИ, 1960.
 24. J. Kingery. Introduction to Ceramics. L.—N. Y., 1960.
 25. «Процессы керамического производства». Под ред. У. Дж. Кингери. М., 1960.
 26. Э. М. Рабинович. Исследование кристаллизации некоторых стекол под влиянием добавок. Автореферат. канд. дисс. М., 1963.
 27. «ACS. glass Division Papers».—Glass Industry, 1961, v. 42, № 7, p. 381.
 28. I. Sawai. Glass technology in Japan.—Glass Techn., 1961, v. 2, № 6, p. 243.
 29. «Бюллетень изобретений», 1959, № 21, авт. свид. № 123678.
 30. «Стеклообразное состояние», т. 3. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963.
 31. Патент США № 2920971, 1960.
 32. B. Lossei. Die Silikatchemischen Grundlagen der Herstellung von kristallkunststeinen.—Silikattechn., 1959, Bd. 10, № 12, S. 589.
 33. I. Robredo. Les produits vitrocristallins.—Verr et refract, 1962, v. 16, N. 5, p. 282.
 34. S. D. Stookey, R. D. Maurer. Catalyzed crystallization of glass. Theory and Practice. «Progress in Ceramic science», N. Y., 1962.
 35. И. И. Китайгородский, Р. Я. Ходаковская. Предкристаллизационный период в стекле и его значение. В сб.: «Стеклообразное состояние», т. 3. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963.
 36. И. И. Китайгородский, Р. Я. Ходаковская, М. В. Артамонова. Фазовые превращения в процессе каталитической кристаллизации стекла в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$.—Доклады АН СССР, 1964, т. 155, № 2, стр. 370.

ЦЕМЕНТОПОЛИМЕРНЫЕ БЕТОНЫ — НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ КОНСТРУКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

доктор технических наук, профессор

А. В. САТАЛКИН,

кандидат химических наук

В. А. СОЛНЦЕВА,

кандидат технических наук

О. С. ПОПОВА

В развитии строительных материалов можно отметить три основных периода. Вначале был период донаучного использования сил природы в технике и, в частности, в производстве строительных материалов. Когда-то, например, практики-строители открывали новые вяжущие вещества и лишь затем научные исследования объясняли природу, свойства этих вяжущих и указывали пути их совершенствования. Таких примеров много. Это было время, когда стихийные открытия практики зачастую предшествовали научным исследованиям.

В наши дни наука широко применяется для решения практических задач — это второй период. Но мы уже идем к третьему периоду, когда наука превратится в непосредственную производительную силу.

Основной наукой о новых материалах является физико-химическая механика — особая отрасль науки, задача которой, как говорит в своей статье академик П. А. Ребиндер (стр. 17 настоящего сборника), не только описывать процессы и явления, а на основе познания их молекулярного механизма указывать пути научных поисков, определять наиболее выгодную технологию получения материалов с нужными свойствами.

Наиболее эффективные материалы можно получить путем сочетания представителей разных групп материалов, так же как наибольшие научные достижения получаются на стыке двух наук, двух-трех научных направлений. Например, весьма плодотворные результаты можно ожидать при сочетании стекла и керамики, керамики и металлов, металла и бетона, бетона, цемента или стекла и полимеров. Среди полимеров лучшие показатели при этом дают кремнийорганические соединения, фторопласты.

Это объясняется тем, что всякий материал имеет и положительные, и отрицательные свойства. Поэтому один материал не может удовлетворить комплексу требований, которые ставятся перед ним практикой, жизнью. Сочетая два или три материала в рациональном соотношении, можно взять от каждого из них наиболее

характерные, свойственные ему черты и получить более эффективные комплексные материалы. Вот почему, например, несомненно перспективными, высокопрочными, конструктивными материалами являются недавно появившиеся ситаллы (стекло и кристаллы), а также цементнополимерные бетоны.

Основные строительные материалы современного строительства — бетон и железобетон, используемые главным образом в виде более или менее крупных конструктивных элементов или изделий, монтируемых на строительной площадке. Из них возводятся здания и сооружения самого различного назначения.

Однако цементный бетон наряду с положительными сторонами имеет ряд существенных недостатков — малую прочность на растяжение, малую деформативность, в частности растяжимость, плохое сопротивление действию различных агрессивных жидкостей.

За последнее время в связи с интенсивным развитием химической промышленности в разные отрасли производства, а также в строительную практику начинают внедряться различные полимерные материалы, имеющие существенные преимущества по сравнению с другими материалами, в частности с бетоном. Поэтому не случайно полимеры начали вводить в бетоны, либо полностью заменяя цемент новым полимерным связующим, либо вводя в цементный бетон полимерные добавки.

Бетон, в котором цемент полностью заменяется полимерным связующим, называется полимербетоном¹. Цементный бетон с добавлением полимерных материалов принято называть полимерцементным бетоном. Основной связующий материал в нем цемент, а полимерная добавка снижает некоторые из недостатков обычного цементного бетона, улучшая его свойства.

Полимербетоны едва ли можно в настоящее время рассматривать как полноценные конструктивные строительные материалы. Наряду с высокой прочностью, иногда значительно превосходящую прочность обычного бетона, они имеют повышенную ползучесть и быстрое старение, что недопустимо для ответственных конструкций, работающих в условиях длительного нагружения. Дальнейшее изучение полимербетонов поможет найти пути устранения этих недостатков.

Цементнополимерные бетоны в этом отношении имеют преимущества перед полимербетонами, и они должны более широко применяться в строительстве. Были исследованы и нашли практическое применение цементнополимерные бетоны, содержащие в своем составе добавки водных дисперсий латексов и поливинилацетатной эмульсии.

¹ С нашей точки зрения, неправильно называть такой бетон пластобетоном, как его часто называют.

Эти полимерные материалы повышают водонепроницаемость бетона, увеличивают значительно его растяжимость при работе в воздушных условиях. Однако они не дают хороших результатов в бетонах, находящихся во влажных или водных условиях твердения.

Кроме того, в последнее время появилось много новых полимерных материалов, которые можно использовать как более эффективные компоненты цементнополимерных бетонов (например,

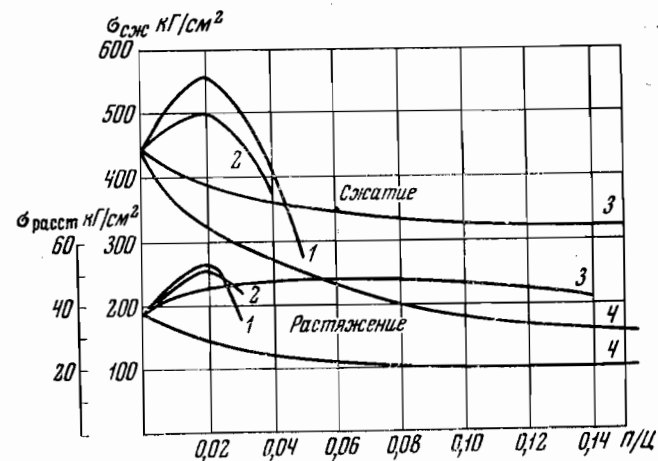


Рис. 1. Зависимость пределов прочности на сжатие и растяжение от полимерцементного отношения (в возрасте 28 суток):

1 — добавка смолы 89; 2 — добавка смолы ТЭГ-17; 3 — добавка латекса СКС-65ГП; 4 — добавка ПВА, стабилизированной формалином

новые виды эпоксидных водорастворимых смол — С-89, ТЭГ-17 и ДЭГ-1).

Экспериментальные исследования, проведенные нами на кафедре строительных материалов Ленинградского института инженеров железнодорожного транспорта, показали преимущество этих смол как добавок в бетон по сравнению с латексами и поливинилацетатной эмульсией. Нами исследовались мелкозернистые бетоны (растворы) с добавками этих полимеров. Для сравнения испытывались и цементнополимерные смеси с добавками водной дисперсии поливинилацетата, стабилизированной формалином, и дивинилстирольного латекса СКС-65ГП, стабилизированного неионогенными мылами типа ОП-7.

Физико-механические и деформативные свойства мелкозернистых бетонов были исследованы с использованием жестких и пластичных смесей состава 1 : 3. Лучшие результаты показали смеси с распылом на стандартном столике 105—110 мм при уплотне-

нии на лабораторном вибростоле с частотой 2750 колебаний в минуту и длительностью вибрирования 20—30 сек. В качестве заполнителя использовался песок средней крупности с модулем крупности 2,25, а в качестве вяжущего — портландцемент марки «500» (рис. 1—4).

Оптимальное количество добавок полимеров установлено по пределу прочности на сжатие и растяжение при трех условиях твердения: водных, воздушно-сухих (40—50%) и воздушно-влажных (80—90%).

На рис. 1 для примера приведена зависимость прочности на сжатие и растяжение от относительной дозировки полимерных добавок, т. е. от величины полимерцементного отношения (П/Ц) при твердении бетона в воде. Из графика видно, что самой высокой прочностью обладают бетоны с добавками водорастворимых эпоксидных смол С-89 и ТЭГ-17.

При малом полимерцементном отношении (0,02), т. е. при добавке в бетон всего лишь 2% полимеров от веса цемента, они дают значительное повышение прочности на сжатие (26%) и на растяжение (до 40%). Добавка же латекса СКС-65ГП наряду с некоторым повышением предела прочности на растяжение дает снижение прочности на сжатие. Добавка поливинилацетатной эмульсии приводит к заметному снижению прочности при твердении в воде.

Существенно, что интенсивный набор прочности начинается с самого раннего возраста бетона. Прочность на сжатие цементно-полимерных бетонов с разными полимерными добавками в возрасте одних суток видна из следующих данных:

Вид добавок	кг/см ³	%
2% смолы С-89	152	387,0
Смола ТЭГ-17 (2%)	47	114,0
Латекс СКС-65ГП (16%)	36	87,5
ПВА (20%)	4	9,7
Бетон без добавки	41	100,0

Из этих данных видно, что исследуемые смолы повышают прочность бетона при сжатии до трех раз, в то же время латекс СКС-65ГП и ПВА замедляют нарастание прочности.

Все полимерные добавки заметно пластифицируют бетонные смеси. При одинаковой удобоукладываемости (расплыв на столике 105—110 мм) водоцементное отношение снижается с 0,42 для бетона без добавок до 0,29 для бетона с полимерными добавками.

Снижение прочности бетона с добавками латекса и ПВА в водных условиях связано, видимо, с тем, что влажная среда ускоряет старение этих полимеров и, кроме того, плотная пленка полимера вокруг цементных зерен замедляет, а со временем и полностью прекращает процесс гидратации.

В воздушно-сухих условиях твердения добавки латекса СКС-65ГП за счет большого пластифицирующего эффекта и снижения В/Ц также повышают прочность цементнополимерного бетона на сжатие и растяжение.

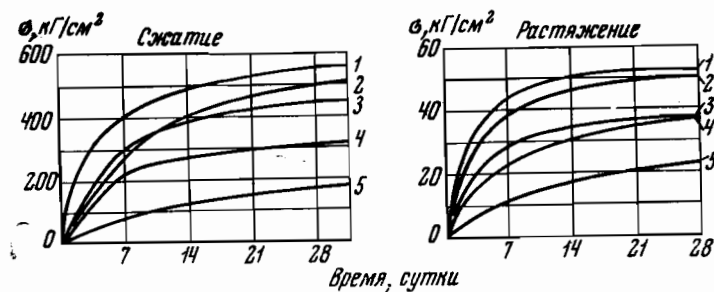


Рис. 2. Зависимость пределов прочности на сжатие и растяжение от возраста при водном хранении образцов:

1 — бетон с добавкой смолы 89 (2%); 2 — бетон с добавкой смолы ТЭГ-17 (2%); 3 — обычный бетон; 4 — бетон с добавкой латекса СКС-65ГП (16%); 5 — бетон с добавкой ПВА, стабилизированной формалином (20%)

Водорастворимые смолы имеют то преимущество, что физико-механические и деформативные свойства бетонов с такими добавками в водных и влажных условиях твердения не понижаются и остаются выше, чем у бетонов без добавок.

Прочность мелкозернистых бетонов с добавками водорастворимых смол не только выше, чем у бетона без добавок, но имеет тенденцию к возрастанию во времени (рис. 2). Это подтверждает благотворное влияние полимерных добавок на процесс гидратации цемента. Особенно благоприятно отражаются на прочности бетона комбинированные условия твердения (первые сроки — водное или

Т а б л и ц а

Состав бетона	ϵ/σ		E_p	
	10 ⁻⁴	%	10 ⁴ кг/см ²	%
Без добавок	3,9	100,0	25,6	100,0
С добавкой смолы С-89 (2%)	9,3	238,0	11,0	43,0
С добавкой смолы ТЭГ-17 (2%)	6,3	162,0	16,0	62,0
С добавкой латекса СКС-65ГП (16,6%)	6,8	175,0	15,0	57,0

влажное хранение при 90% относительной влажности, а затем — воздушно-сухое при 50—70% относительной влажности). В условиях твердения бетонных изделий, наиболее близких к производственным, гидратация цемента происходит быстрее и полнее, а в воздушно-сухих условиях значительно увеличивается скорость отверждения полимера. Таким образом, полимеры и цемент в такой композиции помогают друг другу в создании высокопрочного бетона.

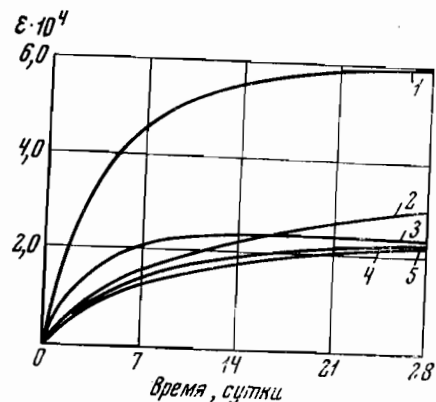


Рис. 3. Зависимость предельной относительной деформации растяжения от времени:

1 — бетон с добавкой смолы 89 (2%); 2 — бетон с добавкой смолы ТЭГ-17 (2%); 3 — бетон с добавкой латекса СКС-65ГП (16%); 4 — бетон с добавкой ПВА (20%); 5 — обычный бетон

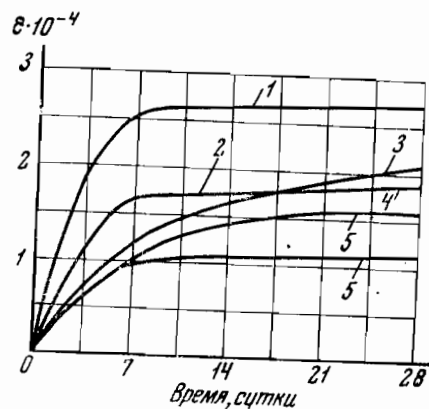


Рис. 4. Зависимость полного растяжения от времени (воздушно-сухая среда твердения):

1 — бетон с добавкой смолы 89 (2%); 2 — бетон с добавкой латекса СКС-65ГП (16%); 3 — бетон с добавкой смолы ТЭГ-17 (2%); 4 — бетон с добавкой ПВА (20%); 5 — обычный бетон

Интересно также, что введение в бетон полимерных добавок наряду с повышением прочности ведет к повышению деформативности, а точнее растяжимости бетона. Наиболее эффективна для этого смола С-89 (рис. 3 и 4).

Чтобы полнее выявить влияние полимерных добавок на относительную деформацию растяжения цементнополимерных бетонов, были рассмотрены изменения величины относительной деформации на единицу напряжения или удельной растяжимости ϵ/σ и модуля упругости бетона E_p при одинаковом напряженном состоянии (ϵ/σ — мера деформативности бетона). В таблице приведены значения ϵ/σ и E_p для мелкозернистого бетона, твердевшего в течение 28 суток во влажной среде (80—90% относительной влажности) при $\sigma/R = 1$, т. е. в момент разрыва.

Интересно, что изучение деформативности цементнополимерных добавок при сжатии не показало возрастания сжимаемости при введении в бетон добавок водорастворимых смол.

Все полимерные добавки, вводимые в бетон, существенно увеличивают его водонепроницаемость. Испытания проводились на образцах толщиной 7 см из пластичного мелкозернистого бетона при В/Ц = 0,41—0,53 (для разных полимерных добавок). В качестве полимерных добавок испытывались: латекс СКС-65ГП, латекс ДВХБ-70, водорастворимые эпоксидные смолы С-89, ДЭГ, ТЭГ.

Образцы из бетона без добавок в возрасте 7 суток начали пропускать воду при давлении 4 ат, а с полимерными добавками, испытанные в тот же срок, выдержали давление воды 20—25 ат. При расколе образцов было обнаружено, что при этих давлениях вода просочилась в бетон всего лишь на 1—2 см. На этом испытании были прекращены.

Из приведенных данных видно, что введение в цементный бетон добавок полимеров, особенно водорастворимых эпоксидных смол, отверждаемых в щелочной среде, изменяет его свойства в положительную сторону — повышает прочность, водонепроницаемость, деформативность при растяжении, видимо, изменяет его структуру.

Особенно ценно повышение растяжимости бетона при одновременном увеличении прочности на растяжение. Это позволяет рассчитывать на повышение трещиностойкости бетона — важного показателя надежности и долговечности железобетонных конструкций.

Нами проводятся исследования структуры цементнополимерных композиций с использованием термографического, рентгенографического, петрографического и электронно-микроскопического методов анализа. Исследования проводятся как с цементом, так и с отдельными минералами портландцементного клинкера. Эти исследования позволят выявить механизм взаимодействия водорастворимых смол с минералами цемента, которое, судя по предварительным данным, несомненно, имеет место.

Механизм воздействия разных полимеров не одинаков. Смола 89, по-видимому, способна отверждаться в щелочной среде, образуя прочно сшитые цепи. Молекулы полимера адсорбируются на поверхности гидратных новообразований твердеющего цемента и пронизывают их в зонах контактов между кристалликами. Цепи полимера упруги, и под действием растягивающей нагрузки, вероятно, происходит некоторая ориентация молекул в цепях полимера. Этим можно объяснить повышенную растяжимость полимерцементного бетона с добавкой смолы 89. Пониженная сжимаемость при кратковременной нагрузке, возможно, вызвана тем, что цепи полимера плотно закрывают капиллярную систему и за счет собственной упругости воспринимают часть сжимающей нагрузки.

Смоли ДЭГ-1 и ТЭГ-17 вводятся в воду затвердения вместе с отвердителем. Отверждение в щелочной среде происходит интенсивнее и цепи полимера обладают большей эластичностью, чем отвержденные в водной среде. Очевидно, эти смолы, так же как и смола 89, обладают повышенной адгезией как к цементному камню, так и к заполнителю.

Дальнейшие исследования позволят уточнить механизм взаимодействия полимеров, введенных в цементный бетон, установить причины их различного влияния на свойства бетона и позволят выбирать лучшие из полимеров для получения тех или иных свойств цементнополимерных бетонов в соответствии с требованиями, предъявляемыми к разным строительным конструкциям.

ПОЛУПРОВОДНИКИ — МАТЕРИАЛЫ СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНИКИ

доктор физико-математических наук, профессор
А. Р. РЕГЕЛЬ

В наше время нельзя представить радиотехнику, счетно-решающие устройства, автоматику, измерительную технику и ряд других областей техники без широкого применения полупроводниковых материалов и приборов. Полупроводники — материалы XX в., которые наряду с полимерами определяют новую технику и применяются в основных важнейших отраслях ее.

Понятие «полупроводник» определяется реальной областью применения полупроводников. Один и тот же материал в зависимости от его применения можно рассматривать и как диэлектрик и как полупроводник. В частности, алмаз до последнего времени считали диэлектриком. Однако теперь мы рассматриваем его как полупроводник и разрабатываем варианты использования электронной проводимости алмаза для создания счетчиков частиц и т. д. Таким образом, полупроводники — это большой круг материалов, которые позволяют благодаря гибкому управлению электронной проводимостью обеспечить чрезвычайно разнообразный и широкий круг их качеств.

Гибкое управление электронными процессами в полупроводниках может осуществляться с помощью примесей, температуры и других внешних воздействий. Такое разнообразие свойств полупроводников, наряду с возможностями управления тонкой структурой полупроводниковых материалов, создало колоссальное разнообразие их применения. Это позволяет считать их новыми мате-

риалами современной техники и дает возможность создать новые важные классы радиоэлектронных приборов.

Любопытно, что до сих пор история возникновения термина «полупроводники» никем не изучена. Как это часто бывает, полупроводники были давно известны как материалы с рядом особых свойств, которые, однако, используются только теперь.

В частности, если не вдаваться в греческую и римскую историю, в трудах начала XIX в. при исследовании свойств различных материалов можно встретить упоминание о материалах, ныне называемых полупроводниками, и описание их свойств.

Академик Ленц в начале XIX в. изучал свойства сурьмы и висмута и показал, что воду можно превратить в лед при помощи эффекта Пельтье. Тогда же в составленной Зеебеком таблице термоэлектрической э.д.с. различных материалов фигурировали полупроводниковые материалы — сернистый свинец и сурьмянистый цинк. Вскоре после открытия фотоэффекта, в конце XIX в., было обнаружено, что селен — один из элементов таблицы Менделеева — обладает фоточувствительностью. С развитием радиотехники появляются детекторы из полупроводников. Советский ученый Лосев в 20-х годах нашего столетия впервые создал усилители и генераторы на основе полупроводников.

Периодом подлинного рождения полупроводников и их вторжения широким фронтом в науку и технику, как мне представляется, следует считать 30—40-е годы нашего столетия, когда этими работами занялся академик А. Ф. Иоффе. В этом смысле и термин и приоритет в развитии этой группы материалов принадлежат советской науке.

С 30-х годов нашего столетия полупроводники привлекли внимание исследователей и лишь в небольшой степени внимание техников. Был создан ряд полупроводниковых устройств, но их понимали и по-настоящему оценивали в нашей технике лишь немногие.

Период до 1950 г. (или 1948 г.) следует, очевидно, рассматривать как время подготовки для интенсивного развития полупроводниковой техники и широкого внедрения ее в практику. В эти годы был проведен ряд фундаментальных исследований принципиальных основ электронных свойств полупроводников. В частности, в Физико-техническом институте под руководством А. Ф. Иоффе было доказано существование в полупроводниках двух типов электронной проводимости — электронной и дырочной, была создана первая теория выпрямителей, а также достигнут целый ряд других очень важных результатов.

Следующим переломным этапом в развитии полупроводниковой техники надо считать период 1948—1950 гг., когда американцами был создан полупроводниковый усилитель на германии и разработана теория этого типа прибора. За эти исследования Шокли, Бардину и Браттейну была присуждена Нобелевская премия.

С этого времени развитие полупроводниковой техники превращается в народнохозяйственную проблему.

Масштаб производства полупроводниковых приборов в передовых странах очень велик. Американская статистика сообщает, что стоимость производства полупроводниковых приборов больше стоимости производства всей электротехнической промышленности.

Большое число ученых многих стран работает над проблемой полупроводников. В физических журналах передовых капиталистических стран примерно треть всех работ посвящена вопросам полупроводниковой техники.

Это свидетельствует о том, что мы сейчас находимся на начальной стадии широкого развития применения полупроводников.

В наше время созрела и подготовлена ситуация для быстрого использования достижений в области полупроводников. В истории науки бывает, что открытия, сделанные 100 лет тому назад, приобретают большое значение лишь в связи с рядом других исследований, выполненных значительно позднее. Это можно отнести и к полупроводникам. Совокупность исследований привела к тому, что теперь может быть широко использовано все многообразие возможностей полупроводников в счетно-решающих устройствах, радиотехнике и т. д., что создает очень благоприятные условия для дальнейшего развития полупроводников.

В последнее время выявилась еще одна важная область применения полупроводников. В результате исследований, выполненных у нас и в Америке, было доказано, что когерентное излучение может быть получено в специальных полупроводниковых системах. За этот цикл работ, как известно, восьми советским исследователям Москвы и Ленинграда присуждена Ленинская премия, а за цикл исследований квантовых генераторов двум советским и одному американскому ученому присуждена Нобелевская премия. Этот пример показывает, что электронные свойства твердого тела все более широко и эффективно начинают раскрываться и соответственно использоваться.

Можно привести еще один пример применения полупроводников. А. Ф. Иоффе развил теорию прямого преобразования тепловой энергии в электрическую с помощью электронного газа. Эффекты, лежащие в основе термоэлектрического преобразования тепловой энергии в электрическую, были открыты еще в 20-х годах XIX в. Затем исследователи возвращались к ним, но не видели перспективы использования электронного газа, так как уровень знания его свойств был чрезвычайно низок; считалось даже, что это просто невыполнимо. Когда А. Ф. Иоффе в 30-х годах нашего века выступил с утверждением, что на основе использования полупроводников возможно эффективное преобразование тепловой энергии в электрическую, его осмеяли в газете и назвали невеждой; настолько абсурдным казалось тогда выдвижение такой идеи.

Жизнь, однако, показала, что А. Ф. Иоффе был прав и такие

преобразователи теперь созданы. Вопреки некоторым утверждениям о невозможности подобных преобразователей с коэффициентом полезного действия даже 1% (А. Ф. Иоффе считал, что возможен к. п. д. 4%), этот уровень давно превзойден. Уже сейчас имеются подобные генераторы с к. п. д. более 10% и найдены материалы, обеспечивающие к. п. д. выше 20%.

Научный анализ перспектив использования термоэлектронной энергетики открывает дальнейшие замечательные возможности в современной технике. Большие возможности термоэлектричество имеет в области микроэнергетики. На его основе уже создан ряд ценных термостатирующих и охлаждающих устройств, а также маломощных генераторов тока, которые имеют существенные преимущества перед другими типами подобных устройств.

Заканчивая беглый анализ некоторых проблем развития полупроводниковой техники, хотелось бы отметить еще два обстоятельства. С одной стороны, развитие полупроводниковых приборов привело в настоящее время к возникновению новой области химии и металлургии. В связи с полупроводниками возник вопрос о высокой технике химической очистки веществ и о высоком качестве кристаллов. Это привело к возникновению химии сверхчистых материалов и полупроводниковой металлургии — металлургии сверхчистых материалов и особо качественных кристаллов. До развития полупроводниковой техники мы никогда не имели таких качественных монокристаллов и не случайно, что многие работы производятся теперь на таких материалах, как германий и кремний.

Говоря о перспективах исследования полупроводниковых материалов, очень важно выбрать наиболее рациональные их группы, потому что трудоемкость этих исследований очень велика. Качественный уровень исследований должен быть очень высок и когда предпринимается такая работа, можно затратить массу сил и средств и в результате ничего не добиться. Приходится использовать комплексы опытных данных разных областей науки и техники. Поэтому особенно важно в полупроводниковой тематике определение ведущих, наиболее перспективных материалов и направлений исследований.

Полупроводниковая техника сейчас довольно четко определена на следующих материалах — кремнии, германии, карбиде кремния и алмазе, соединениях III и V, II и VI групп таблицы Менделеева и небольшом числе других материалов. Только сосредоточение всех усилий в полупроводниковой технике и исследованиях полупроводников на очень ограниченном числе материалов приведет к должной продуктивности.

С другой стороны, весьма успешно идет поиск новых материалов. Это очень трудная задача, в решении которой советская наука — химия и физика — достигла серьезных успехов. Если проанализировать группу материалов, которые уже вопли в технику,

то здесь либо инициатива в значительной мере принадлежит советским ученым, либо работы у нас проходят практически одновременно с передовыми зарубежными исследованиями.

Интересен с точки зрения полупроводниковых свойств новый материал боразон. Боразон труден для исследования. По аналогии с алмазом он может быть применен для полупроводниковых приборов, которые должны работать при высоких температурах порядка тысячи градусов. Конкретная область использования полупроводниковых свойств боразона в настоящее время еще не ясна.

Одной из причин быстрого развития в СССР исследований в области полупроводниковой техники является то обстоятельство, что А. Ф. Иоффе привлек к работе большое число физиков-теоретиков, экспериментаторов и химиков. И сегодня в полупроводниковой науке работают, как правило, ученики А. Ф. Иоффе или ученики его учеников. В этом одна из исторических заслуг А. Ф. Иоффе, который своей направленностью работы в этой области и правильной оценкой ее перспективности обеспечил потенциальные возможности быстрого и качественного развития соответствующих исследований в нашей стране.

Хотя масштаб развития полупроводниковой науки и техники настолько велик, что теперь уже не только ученики А. Ф. Иоффе решают эти задачи (а их сейчас уже целая армия), справедливо сказать, что создание основ физики полупроводников и почин развития исследований в этой области принадлежат академику А. Ф. Иоффе, и это необходимо отметить в истории нашей науки и техники.

ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТЕКЛОПЛАСТИКОВ ИМПУЛЬСНЫМ АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А. И. ПОТАПОВ

В настоящее время в СССР выпускается большой ассортимент различных типов стеклопластиков. К ним относятся стеклопластики на основе различных прессматериалов и стеклонеполнителей — рубленого стекловолокна, стекломатов, стеклорогожки, стеклоткани и ориентированных волокон.

По физико-механическим свойствам эти стеклопластики можно разделить на три основные группы:

- изотропные стеклопластики на основе рубленого волокна, хаотически перемешанного со смолой, премиксы;
- трансверсально-изотропные или изотропные в плоскости

листа стеклопластики на основе стекломатов или хаотически размещенных отрезков волокон, ориентированных в плоскости листа; — в) ортогонально-анизотропные или ортотропные стеклопластики на основе стеклоткани, стеклорогожки и ориентированных волокон; эта группа стеклопластиков наиболее широко представлена и используется в народном хозяйстве.

Перед исследователями поставлена важная задача — обеспечить контроль качества выпускаемых стеклопластиков. До сих пор она решалась традиционными методами механических испытаний на разрывных машинах. К сожалению, эти методы связаны с определением физико-механических, в частности упругих, характеристик материалов в определенных образцах, что не всегда отражает действительные значения упругих характеристик в изделиях из этих материалов.

Важнейшими физико-механическими характеристиками материалов являются модуль упругости и коэффициенты Пуассона. Они необходимы для расчетов на жесткость, деформативность, несущую способность и устойчивость, для оценки напряженного состояния и в других расчетах деталей и конструкций.

В настоящее время в основном применяются статические методы определения упругих характеристик в соответствии с ГОСТом и различными инструкциями и почти не существует методов определения их непосредственно в деталях и конструкциях. Кроме того, определение упругих характеристик, особенно анизотропных материалов, статическими методами связано с рядом трудностей. Эти трудности обусловлены большой подготовительной работой и значительной затратой времени на эксперимент, необходимостью регламентации времени испытания, большими погрешностями испытательных машин и зависимостью упругих характеристик от направления волокон в материалах. Наиболее удобен для этой цели импульсный акустический метод. Он позволяет на основании параметров распространения упругих волн в материале определять упругие характеристики его как в образцах, так и в изделиях. На одном и том же изделии можно определять влияние на упругие характеристики таких различных параметров, как процессы полимеризации, технологические режимы обработки и изготовления изделий, повышенных и низких температур и т. д.

Все это свидетельствует о том, что значения упругих характеристик, точнее акустических, являются надежным критерием качества изделий из стеклопластиков.

Методика определения динамических упругих характеристик импульсным акустическим методом

Для определения упругих характеристик можно использовать любой электронно-акустический прибор, позволяющий устанавливать время распространения упругого импульса или частоту собствен-

ных колебаний образца соответственно по импульсному акустическому и вибрационному методам.

Принцип работы импульсной акустической установки основан на измерении времени прохождения упругого ультразвукового импульса через материал. Примерами таких установок могут служить известные ультразвуковые приборы, довольно широко используемые для исследования физико-механических свойств бетона [1, 2].

Основным акустическим параметром при определении упругих характеристик является скорость распространения продольных или поперечных волн, для определения

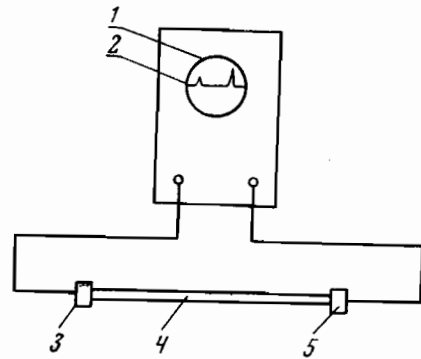


Рис. 1. Схема сквозного прозвучивания образцов стеклопластика:
1 — ультразвуковой прибор; 2 — индикатор времени; 3 — излучатель ультразвука; 4 — образец; 5 — приемник ультразвука

которой используется методика сквозного и поверхностного (рис. 1) прозвучивания — продольного профилирования¹ (рис. 2). Так как большинство изделий из стеклопластиков выпускается в виде листов, труб, различных оболочек с развернутой поверхностью для определения скорости распространения упругих волн, в таких изделиях должна использоваться методика профилирования. Для исследования же упругих свойств в образцах может использоваться методика сквозного прозвучивания. Время прохождения упругих волн при сквозном прозвучивании образцов отсчитывается на экране электронно-лучевой трубки

¹ Термин взят из геофизического лексикона.

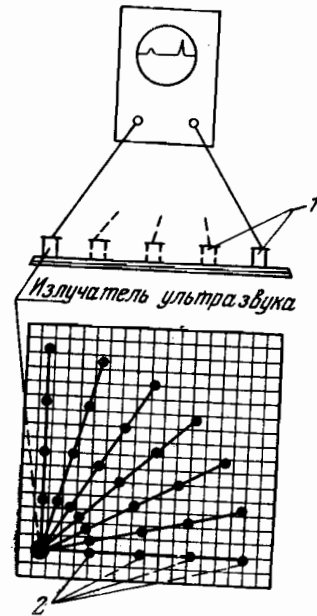


Рис. 2. Схема поверхностного прозвучивания пластины:
1 — приемник ультразвука; 2 — места стоянок приемников

по числу электронных масштабных меток времени, расположенных между моментом начала отсчета и передним фронтом импульса, прошедшего через образец. Скорость распространения упругих волн при сквозном прозвучивании v м/сек определяется по формуле

$$v = \frac{l}{t - t_m},$$

где l — база прозвучивания в м;
 t — полное время, взятое из показаний прибора;
 t_m — «мертвое время».

При определении скорости распространения упругих волн в изделиях или конструкциях использовался метод поверхностного прозвучивания или продольного профилирования. Продольный профиль — это такая система расположения преобразователей, при которой излучатель и приемник располагаются на одной прямой. Скорость распространения прямых продольных волн определяется из построения годографов этих волн². Годограф прямой продольной волны определяется выражением

$$t = \frac{x}{v_1},$$

где v_1 — скорость прямых продольных волн;
 x — расстояние от излучателя до приемника;
 t — время распространения прямой волны.

Для ориентированных стеклопластиков в случае совпадения направления волокон и продольного профиля годограф прямых продольных волн выражается прямой линией.

При движении приемника по дуге окружности вокруг излучателя скорость распространения упругих волн для изотропных и трансверсально-изотропных стеклопластиков не будет изменяться, а для ортотропных — будет зависеть от угла между главными направлениями и направлением прозвучивания.

Годограф прямой продольной волны строится на основании волновых картин, которые получают при удалении приемника от источника колебаний через определенный шаг. Каждое положение приемника и соответствующая ему волновая картина фиксируются фотоприставкой. На основании осциллограмм строится годограф прямой продольной волны методом фазовой корреляции по первому вступлению переднего фронта прямой продольной волны.

При поверхностном прозвучивании следует учитывать, что наряду с прямой продольной волной на волновой картине можно наблюдать и другие типы волн — изгибные и сдвиговые в случае

² Годографом называется прямая, устанавливающая зависимость между временем распространения упругой волны и расстоянием от излучателя до приемника.

прозвучивания пластинки или поверхностные и сдвиговые в случае полупространства. Эти типы волн имеют свою определенную характеристику и их можно выделить из волновой картины.

Так, скорость, а следовательно, и время изгибных волн зависят от частоты и толщины прозвучиваемого материала. Эти волны возникают только в пластине, т. е. когда длина волны распространяемых колебаний значительно больше толщины материала. Скорость их всегда меньше скорости продольных и сдвиговых волн. В своем пределе скорость изгибной волны стремится к скорости поверхностной волны, т. е. когда длина волны распространяемых колебаний становится значительно меньше толщины материала.

Теоретические предпосылки для определения упругих характеристик ортотропных стеклопластиков импульсным акустическим методом

По упругим свойствам ориентированные стеклопластики относятся к ортогонально-анизотропным материалам. Напряженное состояние и упругие деформации таких стеклопластиков могут быть описаны с помощью обобщенного закона Гука. В общем случае, когда направление действия силы не совпадает с направлением главных осей упругости, уравнения, описывающие обобщенный закон Гука, содержат 21 коэффициент упругих постоянных. При действии напряжений вдоль главных осей упругости уравнения закона Гука включают 9 упругих постоянных.

Как уже было показано в отношении трансверсально-изотропного тела [3], модули E_{11} , E_{33} , μ_{12} , μ_{13} описываются через физические упругие постоянные относительно сложными выражениями. Еще более сложными будут эти выражения в отношении ортотропных стеклопластиков.

Поскольку большинство конструкций из стеклопластиков — оболочки, трубы, настилы, пластины, корпуса судов, конструкции стеновых и кровельных панелей и другие — подвержены плоскому напряженному состоянию, то уравнения обобщенного закона Гука для них примут вид:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_x &= a_{11}\sigma_x + a_{12}\sigma_y + a_{16}\tau_{xy}, \\ \varepsilon_y &= a_{12}\sigma_x + a_{22}\sigma_y + a_{26}\tau_{xy}, \\ \gamma_{xy} &= a_{16}\sigma_x + a_{26}\sigma_y + a_{66}\tau_{xy}. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Если напряжения действуют только вдоль главных осей упругости, то $a_{16} = a_{26} = 0$ и уравнения (1) примут вид:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_x &= a_{11}\sigma_x + a_{12}\sigma_y, \\ \varepsilon_y &= a_{12}\sigma_x + a_{22}\sigma_y, \\ \gamma_{xy} &= a_{66}\tau_{xy} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

или в отношении компонентов напряжения можно записать

$$\left. \begin{aligned} \sigma_x &= c_{11}\varepsilon_x + c_{12}\varepsilon_y, \\ \sigma_y &= c_{12}\varepsilon_x + c_{22}\varepsilon_y, \\ \tau_{xy} &= c_{66}\gamma_{xy}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Здесь a_{11} , a_{12} , a_{22} , a_{16} , a_{26} , a_{66} — постоянные упругой деформации; c_{11} , c_{12} , c_{22} , c_{66} — физические упругие постоянные.

Для выражения постоянных упругой деформации через упругие постоянные воспользуемся известным выражением [6]

$$a_{jk} = \frac{c_{jk}}{\Delta}, \quad (4)$$

где Δ — определитель, составленный из упругих постоянных; c_{jk} — миноры этого определителя.

На основании этого значения компонентов упругой деформации, полученные из формулы (4), примут вид

$$a_{11} = \frac{c_{22}}{c_{11}c_{22} - c_{12}^2}, \quad a_{22} = \frac{c_{11}}{c_{11}c_{22} - c_{12}^2}, \quad (4')$$

$$a_{66} = \frac{1}{c_{66}}, \quad a_{12} = \frac{c_{12}}{c_{11}c_{22} - c_{12}^2}.$$

В то же время существуют такие соотношения между физическими и техническими упругими постоянными;

$$a_{11} = \frac{1}{E_x}, \quad a_{22} = \frac{1}{E_y}, \quad a_{66} = \frac{1}{a_{xy}}, \quad (5)$$

$$a_{12} = -\frac{\mu_{12}}{E_y} = -\frac{\mu_{21}}{E_x}. \quad (6)$$

Поэтому технические упругие постоянные можно выразить через физические упругие постоянные таким образом:

$$E_x = \frac{c_{11}c_{22} - c_{12}^2}{c_{22}}, \quad (7)$$

$$E_y = \frac{c_{11}c_{22} - c_{12}^2}{c_{11}}, \quad (8)$$

$$G_{xy} = c_{66}, \quad (9)$$

$$\mu_{12} = \frac{c_{12}}{c_{22}}, \quad (10)$$

$$\mu_{21} = \frac{c_{12}}{c_{11}}. \quad (11)$$

Здесь E_x и E_y — модули Юнга вдоль главных осей симметрии; G_{xy} — модуль сдвига в плоскости xy ; μ_{12} и μ_{21} — коэффициенты поперечного сжатия вдоль главных осей упругости.

Модуль упругости c_{12} непосредственно импульсным акустическим методом измерить нельзя, и он определяется по сложным формулам из измерения скорости продольных волн в направлении, составляющем угол 45° к осям упругой симметрии [4]. Поэтому выражения (7) и (8) можно преобразовать в более простой вид, в которых c_{12} отсутствует. Это можно сделать, используя выражения (10) и (11). Тогда (7) и (8) примут вид

$$E_x = c_{11} - \mu_{12}^2 c_{22} = c_{22} \left(\frac{c_{11}}{c_{22}} - \mu_{12}^2 \right), \quad (12)$$

$$E_y = c_{11} \left(\frac{c_{22}}{c_{11}} - \mu_{21}^2 \right). \quad (13)$$

Модули упругости c_{11} , c_{22} и c_{66} определяются непосредственно с помощью импульсного метода по формулам [4]

$$c_{11} = v_x^2 \cdot \rho, \quad (14)$$

$$c_{22} = v_y^2 \cdot \rho, \quad (15)$$

$$c_{66} = v_{xy}^2 \cdot \rho = v_{yx}^2 \cdot \rho, \quad (16)$$

где v_x и v_y — соответственно скорости распространения продольных упругих волн в пластине вдоль осей симметрии x и y ; v_{xy} и v_{yx} — скорости распространения сдвиговых упругих волн вдоль осей x и y .

Для определения E_x и E_y непосредственно в конструкции необходимо задаться значениями μ_{12} и μ_{21} .

В результате экспериментального исследования было установлено, что значения коэффициентов Пуассона в главных направлениях для всех случаев анизотропии ортотропных стеклопластиков лежат в пределах от 0,1 до 0,25. Таким образом, ошибка из-за коэффициента Пуассона будет весьма незначительна.

Тогда, зная величины скоростей v_x и v_y , значения модулей Юнга и модулей сдвига запишем в виде

$$E_x = v_y^2 \cdot \rho \left(\frac{v_x^2}{v_y^2} - \mu_{12}^2 \right), \quad (17)$$

$$E_y = v_x^2 \cdot \rho \left(\frac{v_y^2}{v_x^2} - \mu_{21}^2 \right), \quad (18)$$

$$G_{xy} = v_{xy}^2 \cdot \rho. \quad (19)$$

Для определения упругих характеристик в образцах (стержнях) воспользуемся известным выражением

$$v_\varphi = \sqrt{\frac{E_\varphi}{\rho}}, \quad (20)$$

где v_φ — скорость упругих волн в стержне, вырезанном в любом направлении; E_φ — модуль Юнга в любом направлении; ρ — плотность среды. Эта формула справедлива для главных направлений и направлений с минимальным модулем упругости, которые можно принять за дополнительные оси упругой симметрии.

В первом приближении зависимость (20) можно принять для всех других направлений, тогда формулу (20) преобразуем в виде

$$E_\varphi = v_\varphi^2 \cdot \rho. \quad (20')$$

Приравняв (17) к (20') и (18) к (20'), получим

$$\mu_{12} = \sqrt{\frac{v_x^2 - v_1^2}{v_y^2}}, \quad (21)$$

$$\mu_{21} = \sqrt{\frac{v_y^2 - v_2^2}{v_x^2}}, \quad (22)$$

где v_x и v_y — скорости продольных волн в пластине вдоль осей x и y ; v_1 и v_2 — скорости продольных волн в стержне вдоль осей x и y .

Для определения E_φ совершенно нет надобности вырезать стержни в любых направлениях, отличающихся от основных. Для этого можно воспользоваться известными формулами теории упругости анизотропного тела [5, 6, 7] с применением ранее выведенных выражений (17) и (18). Тогда

$$E_\varphi = \frac{v_y^2 \rho \left(\frac{v_x^2}{v_y^2} - \mu_{12}^2 \right)}{\cos^4 \varphi + b \sin^2 2\varphi + \lambda \sin^4 \varphi}, \quad (23)$$

$$\lambda = \frac{v_x^2}{v_y^2}, \quad (24)$$

$$b = \frac{v_y^2 \left(\frac{v_x^2}{v_y^2} - \mu_{12}^2 \right)}{v_{45}^2} - \frac{\lambda + 1}{4}. \quad (25)$$

Здесь v_x и v_y — скорость продольных волн в пластине; v_{45} — скорость продольных волн в стержне, вырезанном под углом 45° к направлению волокон.

Аналогично можно записать и в отношении коэффициента Пуассона μ_φ , модуля сдвига C_φ и коэффициента взаимного влияния η_φ :

$$\mu_\varphi = \frac{\mu_{12} - \frac{1}{4}(1 + \lambda - 4b) \sin^2 2\varphi}{\cos^4 \varphi + b \sin^2 2\varphi + \lambda \sin^4 \varphi}, \quad (26)$$

$$G_\varphi = \frac{G_{xy}}{1 - (1 - d) \sin^2 2\varphi}, \quad (27)$$

где
$$d = \frac{1 + \lambda + 2\mu_{12}}{4b + 2\mu_{12}}, \quad (28)$$

$$G_{xy} = \frac{v_y^2 \cdot \rho \left(\frac{v_x^2}{v_y^2} - \mu_{12}^2 \right)}{4b + 2\mu_{12}}, \quad (29)$$

$$\eta_\varphi = \frac{\lambda + 1 - (1 + \lambda - 4b) \cos 2\varphi}{2(\cos^4 \varphi + b \sin^2 2\varphi + \lambda \sin^4 \varphi)} \cdot \sin 2\varphi. \quad (30)$$

Здесь значения λ и b аналогичны выражениям (24) и (25).

Таким образом, измерив скорость упругих волн в пластине вдоль основных направлений и в стержне, вырезанном под углом 45° к направлению волокон, представляется возможным узнать все технические упругие характеристики ортотропного стеклопластика. При этом для прозвучивания вполне пригодны даже криволинейные стержни, необходимо только, чтобы поверхность их торцов была перпендикулярна поверхности боковых граней стержня. Для определения скорости распространения как в пластине, так и в стержне под любым углом совершенно нет надобности вырезать образцы под всеми необходимыми углами. Для этого вполне достаточно знать скорость распространения только под углами 0° , 45° и 90° . Далее на основании экспериментальных данных будет показано, что для определения скорости под любым углом к направлению волокон пригодна формула

$$v_\varphi = \frac{v_0}{\cos^4 \varphi + b_1 \sin^2 2\varphi + \lambda_1 \sin^4 \varphi}, \quad (31)$$

где

$$\lambda_1 = \frac{v_0}{v_{90}}; \quad b_1 = \frac{v_0}{v_{45}} - \frac{\lambda + 1}{4}.$$

Здесь v_0 , v_{45} и v_{90} — скорости распространения упругих волн в стержне или пластине под углом 0° , 45° , 90° к направлению волокон. Тогда для определения модуля упругости в любом направлении может быть использована формула (20') вместо сложной (23), хотя последняя имеет свои преимущества, поскольку позволяет определять упругие характеристики непосредственно в конструкции.

Экспериментальное исследование упругих характеристик ортотропных стеклопластиков

В качестве исследуемого материала был выбран стекловолоконный анизотропный материал (СВАМ), физико-механические свойства которого достаточно освещены в литературе [7, 8, 9]. СВАМ имеет строго ориентированную структуру, созданную определенной направленностью волокна. Упругие его свойства соответствуют упругим свойствам ортогонально-анизотропного тела.

Для исследования упругих характеристик СВАМа импульсным акустическим методом использовались листы, изготовленные Ленинградским заводом слоистых пластиков, характеристика которых указана в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика исследованных листов СВАМ

№ листа	Размер листа, мм	Плотность, г/см ³	Содержание стекловолокна по весу, %	Соотношение поперечных и продольных волокон	Связующее
Э 1	500×500×4,9	2,08	78	1:1	Эпоксифенольное
Э 1+	500×500×5,3	2,01	72	~1:1	»
Э 5	500×500×5,0	2,07	77	1:5	»

Предварительно все листы размечались в соответствии со схемой, приведенной на рис. 2 и 3.

Из точки 0 — места стоянки излучателя — проводилась дуга, равная четверти длины окружности, радиусом 42 см. Крайние точки дуги соединялись радиусами, направление которых совпадало с направлением стекловолокна в продольном и поперечном направлениях. Остальные радиусы проводились через 15° от этих опорных. Через 7 см от точки 0 на каждом радиусе были указаны места стоянок приемников.

Прозвучивание листов производилось в соответствии с методикой, подробно уже описанной. Для этого использовались польский ультразвуковой прибор бетоноскоп (betonoskop) и преобразователи упругих волн на частоте 40 кгц. В результате прозвучивания была определена скорость распространения упругих волн в пластине в указанных направлениях. После этого из каждого листа под углами 0° , 15° , 30° , 45° , 60° , 75° , 90° к направлению волокон вырезались образцы (по 3—5 в каждом направлении). Длина образцов была переменной, но не менее 200 и не более 400 мм, ширина составляла 20 мм, а толщина — в соответствии с характеристикой листов, указанных в табл. 2.

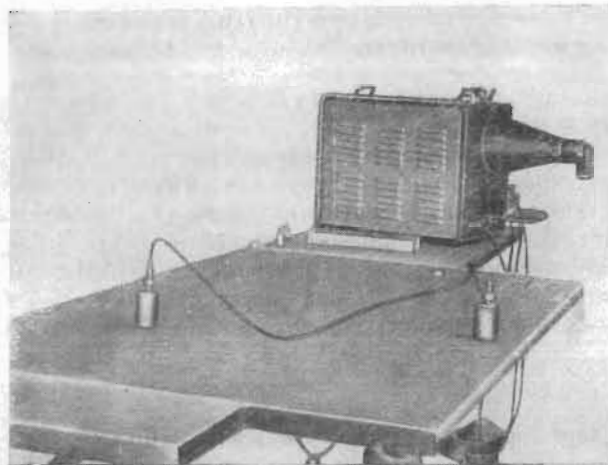


Рис. 3. Размещение преобразователей на листе стекло-пластика в процессе поверхностного прозвучивания

Все образцы прозвучивались для определения скорости упругих волн в стержнях (см. рис. 1). Значения скоростей в пластине и стержне сравнивались с величинами скоростей, рассчитанными по формуле (31).

Средние значения экспериментально найденных и рассчитанных скоростей показаны в табл. 2.

На основании данных табл. 2 можно заключить, что экспериментально найденные значения скоростей почти во всех случаях совпадают с рассчитанными значениями по формуле (31), что говорит о применимости формулы (31) для расчета скорости при любом направлении прозвучивания. Таким образом, представляется возможным, определив скорости только в трех направлениях 0° , 45° и 90° , вычислить значения скоростей при любом угле между направлением прозвучивания и направлением волокон.

Кроме этого, проверялась применимость формулы (23) для определения модуля Юнга в любом направлении, который устанавливался экспериментально по формуле (20'). Коэффициент Пуассона для главных направлений находим по формулам (21) и (22), а для всех остальных направлений рассчитывался по формуле (26). Были также рассчитаны значения модуля сдвига и коэффициента взаимного влияния соответственно по формулам (27) и (30). Все указанные упругие характеристики сведены в табл. 3.

Наряду с динамическими измерениями производились и механические испытания для определения статических упругих постоянных. Механические испытания производились в соответствии

Таблица 2

Скорость распространения продольных волн в образцах СВМ

Направление прозвучивания, φ°	Скорость распространения продольных волн в			
	пластине		стержне	
	по формуле (31)	средние экспериментальные значения	по формуле (31)	средние экспериментальные значения
<i>Лист № Э 1</i>				
0	4430	4430	4350	4350
15	4280	4290	4180	4200
30	4010	4030	3880	3930
45	3890	3890	3750	3750
60	4010	4030	3880	3900
75	4280	4270	4180	4190
90	4430	4430	4350	4350
<i>Лист № Э 1*</i>				
0	4430	4430	4400	4400
15	4280	4280	4220	4230
30	4020	4030	3910	3960
45	3890	3890	3740	3740
60	3950	3960	3830	3850
75	4130	4120	4060	4020
90	4240	4240	4210	4210
<i>Лист № Э 5</i>				
0	4860	4860	4790	4790
15	4630	4640	4560	4580
30	4180	4190	4070	4070
45	3840	3840	3730	3730
60	3720	3740	3620	3630
75	3740	3750	3660	3650
90	3760	3760	3710	3710

с ГОСТ 9550-60. Статическим испытаниям были подвергнуты те же самые образцы, на которых были определены динамические упругие характеристики.

В результате испытаний были найдены модули Юнга в направлениях 0° , 15° , 30° , 45° , 60° , 75° и 90° , а также коэффициент Пуассона в главных направлениях. На основании известных формул теории упругости анизотропного тела [5, 6, 7] по модулям Юнга при 0° , 45° и 90° и коэффициенту Пуассона при 0° были рассчитаны значения модуля сдвига, коэффициента Пуассона и коэффициента взаимного влияния для всех направлений, указанных в табл. 3.

Упругие характеристики стеклопластиков

φ	Динамические упругие характеристики, вычисленные по формулам (23), (27), (26), (30)					Статистические упругие характеристики					Коэффициент поворота		
	Е _{расп.} , кг/см ²	Е _{раст.} , кг/см ²	G, кг/см ²	μ	η	Е _{расп.} , кг/см ²	Е _{раст.} , кг/см ²	G, кг/см ²	μ	η	К _{расп.}	К _{раст.}	К _{выч.}
Лист Э1													
0	393000	393000	107000	0,187	0	312000	312000	51200	0,2	0	0,79	0,79	0,79
15	368000	364000	118000	0,253	0,279	278000	252000	60300	0,349	0,643	0,76	0,69	0,72
30	321000	314000	148000	0,357	0,24	187000	184000	93600	0,525	0,468	0,58	0,59	0,60
45	291000	291000	170000	0,40	0	164000	164000	129000	0,582	0	0,56	0,56	0,56
60	316000	314000	148000	0,357	-0,24	184000	184000	93600	0,525	-0,468	0,58	0,59	0,60
75	365000	364000	118000	0,253	-0,279	265000	252000	60300	-0,349	0,643	0,73	0,69	0,72
90	393000	393000	107000	0,187	0	312000	312000	51200	0,2	0	0,79	0,79	0,79
Лист Э1+													
0	389000	389000	108000	0,124	0	325000	325000	53300	0,18	0	0,84	0,84	0,84
15	360000	358000	119000	0,191	0,289	310000	289000	65500	0,315	0,605	0,86	0,75	0,79
30	315000	306000	149000	0,295	0,259	194000	198000	97100	0,477	0,463	0,62	0,65	0,69
45	281000	281000	170000	0,333	0,0326	173000	173000	127000	0,531	0,04	0,62	0,62	0,62
60	299000	295000	149000	0,285	-0,192	209000	190000	97100	0,457	-0,37	0,60	0,64	0,65
75	325000	331000	119000	0,178	-0,232	231000	242000	65500	0,284	-0,491	0,71	0,73	0,74
90	356000	356000	108000	0,112	0	282000	282000	53300	0,174	0	0,79	0,79	0,79
Лист Э5													
0	473000	473000	106000	0,213	0	418000	418000	55000	0,22	0	0,88	0,88	0,88
15	433000	432000	115000	0,268	0,424	312000	315000	64000	0,366	0,869	0,72	0,73	0,78
30	342000	343000	140000	0,336	0,417	231000	206000	94700	0,502	0,655	0,68	0,60	0,64
45	288000	288000	156000	0,339	0,196	165000	165000	125000	0,51	0,184	0,57	0,57	0,57
60	277000	272000	140000	0,274	-0,0151	170000	168000	94700	0,409	-0,222	0,62	0,62	0,60
75	276000	278000	115000	0,175	-0,087	205000	196000	64000	0,228	-0,323	0,74	0,74	0,70
90	285000	285000	106000	0,128	0	216000	216000	55000	0,114	0	0,76	0,76	0,76

Анализируя данные табл. 3, нетрудно заметить, что динамические упругие характеристики заметно отличаются от статических, причем эта разница увеличивается с изменением угла между направлением прозвучивания и осью упругой симметрии, достигая максимального значения для направления с минимальным модулем упругости.

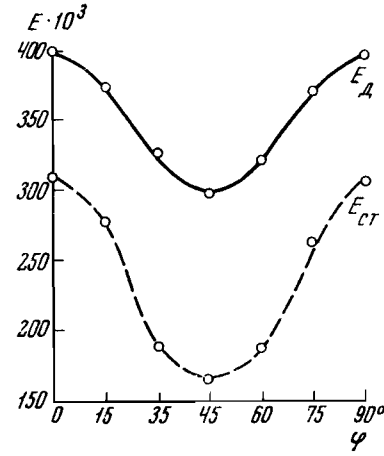


Рис. 4. Зависимость динамического и статического модуля упругости СВАМа 1:1 от направления волокон

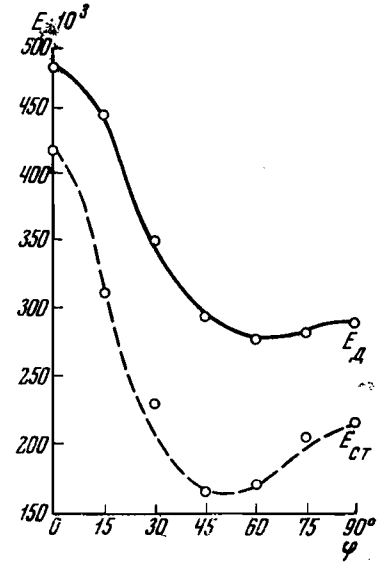


Рис. 5. Зависимость динамического и статического модуля упругости СВАМа 1:5 от направления волокон

На графиках, изображенных на рис. 4—7, наглядно видны кривые модулей Юнга (E) и сдвига в зависимости от направления волокон (φ). Здесь сплошной линией показаны динамические характеристики, пунктирной — статические.

Формулы, предлагаемые выше, выведены на основании допущения, что ортотропная среда является идеально упругим телом, и соотношения между напряжением и деформацией подчиняются закону Гука. Однако исследуемые стеклопластики этого допущения не оправдывают. Они ведут себя как вязко-упругий материал, поэтому их упругие свойства зависят от скорости приложения нагрузки.

При динамических испытаниях импульсным акустическим методом стеклопластики испытывают весьма малые напряжения при чрезвычайно высоких скоростях приложения очень малых нагрузок. Поэтому стеклопластики не успевают проявить свои неупругие свойства, т. е. в данном случае процесс происходит адиабати-

чески, в то время как при статических испытаниях получают изотермические упругие постоянные.

Ранее автором и Е. Н. Квасниковым было показано [10], что разница между динамическими и статическими упругими постоянными вызывается не столько анизотропной структурой, сколько вязкими свойствами исследуемых стеклопластиков. У изотропных стеклопластиков типа премикс эта разница выражена значительно больше, чем у ортотропных стеклопластиков, причем чем выше

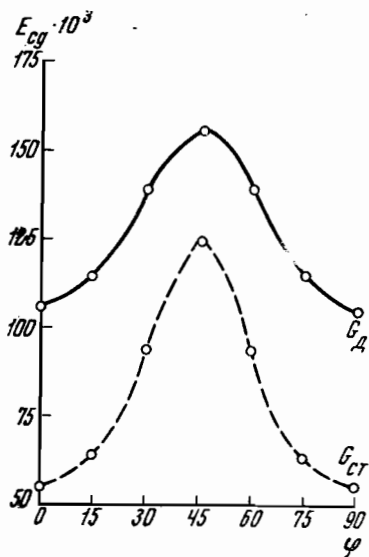
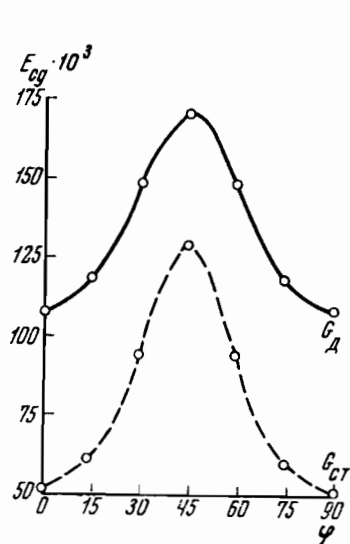


Рис. 6. Зависимость модуля сдвига СВАМа 1 : 1 от направления волокон

Рис. 7. Зависимость модуля сдвига СВАМа 1 : 5 от направления волокон

проявляются вязкие свойства стеклопластика или полимера, тем выше эта разница. Так, у полиэтилена динамические упругие характеристики превышают статические более чем в 5—8 раз (в зависимости от плотности и технологии изготовления), у винилпласта — в 2—2,5 раза, у органического стекла — в 1,5 раза, у стеклопластиков типа премикс — в 1,5—2 раза (в зависимости от содержания стекла), у стеклопластиков на основе стекломата и светопрозрачных — в 1,3—1,7 раза и, наконец, у ориентированных стеклопластиков — в 1,2—1,5 раза (в зависимости от технологии изготовления и направления волокон).

Следовательно, динамический модуль упругости отражает истинные упругие связи между структурными элементами полимеров. Физический смысл модуля упругости для полимеров теряет свое значение в статическом модуле упругости, который отражает не только упругие, но и неупругие свойства полимеров.

При длительно действующих нагрузках модуль упругости по-

лимеров изменяется, что противоречит его физическому смыслу постоянной величины. Это изменение вызвано вязкими свойствами полимеров, и для перехода от мгновенных упругих (динамических) к вязко-упругим параметрам необходимо использовать коэффициенты перехода. Для определения этих коэффициентов можно пойти по двум путям.

Первый путь — сопоставление динамических упругих характеристик с упругими характеристиками, определяемыми по ГОСТ 9550-60, и установление эмпирических зависимостей между ними. В данной работе была предпринята первая попытка такого сопоставления. Результаты его приведены в табл. 3, причем все коэффициенты перехода получены следующим образом:

$$K_{\text{эксп}} = \frac{E_{\text{эксп}}^{\text{стат}}}{E_{\text{эксп}}^{\text{дин}}}; K_{\text{расч}} = \frac{E_{\text{расч}}^{\text{стат}}}{E_{\text{расч}}^{\text{дин}}};$$

$$K_{\text{выч}}^{\varphi} = \frac{K_0}{\cos^4 \varphi + \beta \sin^2 2\varphi + \lambda \sin^4 \varphi} \quad (32)$$

где

$$\lambda = \frac{K_0}{K_{90}}, \beta = \frac{K_0}{K_{45}} - \frac{\lambda + 1}{4}.$$

Таким образом, представляется возможным определять коэффициенты перехода при любом угле между направлением волокон и осью упругости. Разброс значений этого коэффициента связан с подобным явлением у статических модулей упругости.

Статистическая обработка экспериментальных результатов приведена в табл. 4, из которой видно, что статические модули упругости имеют значительно худшие статистические показатели, чем динамические модули упругости.

Второй путь определения коэффициентов перехода — установление связи между статическими и динамическими упругими характеристиками через параметры, характеризующие вязкие свойства материалов. Для оценки вязких свойств можно использовать характеристики внутреннего трения, которые определяются из акустических параметров — скорости, затухания и частоты упругих колебаний. К сожалению, точность определения коэффициентов затухания очень низка, и это сказывается на результатах эксперимента. Но последние достижения науки и техники, несомненно, будут способствовать увеличению точности акустических параметров.

В заключение хотелось бы отметить, что существующая методика определения упругих характеристик, особенно для полимеров с малым модулем упругости, весьма противоречива и сложна. Ее следовало бы пересмотреть и коренным образом изменить, используя все современные достижения науки и техники, включая электронику, полупроводниковую и ультразвуковую технику. Кроме того, можно использовать в качестве упругих характеристик

Таблица 4

Результаты статистической обработки экспериментальных данных

Направление волокон, °	Статистический модуль упругости					Динамический модуль упругости					показатель точности P, %	
	Модуль упругости (среднее значение), кг/см ²	число образцов, n	$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ кг/см ²	средняя ошибка $m = \pm \frac{V_n}{\sigma}$ кг/см ²	вариационный коэффициент $v = \pm \frac{S}{\bar{x}}$, %	коэффициент точности $P = \pm \frac{H}{100 m}$, %	число образцов, n	Модуль упругости (среднее значение), кг/см ²	число образцов, n	среднее квадратичное отклонение σ , кг/см ²		средняя ошибка m, кг/см ²
0	312000	4	12600	6300	4,04	2,02	393000	5	7200	3210	1,83	0,82
15	278000	4	6100	3050	2,19	1,1	368000	4	3000	1500	0,82	0,41
30	187000	5	6100	2720	3,26	1,45	321000	5	9100	4060	2,84	1,7
45	164000	7	7270	2740	4,43	1,67	291000	5	4050	470	0,36	0,16
60	184000	4	10800	5400	5,87	2,94	316000	5	1300	580	0,41	0,18
75	265000	5	10600	4730	4,0	1,78	365000	5	5350	2380	1,46	0,65
90	312000	7	8650	3260	2,77	1,04	393000	5	5000	2230	1,27	0,57
0	325000	5	16400	7300	5,03	2,25	389000	5	8400	3740	2,16	0,96
15	310000	5	10800	4820	3,5	1,55	360000	4	5100	2330	1,42	0,71
30	194000	6	14300	3830	7,4	3,00	315000	5	6700	2980	2,12	0,95
45	173000	6	2100	860	1,22	0,30	281000	5	5200	2320	1,85	0,83
60	209000	4	27000	13500	12,9	6,46	299000	5	6600	2960	2,2	0,98
75	231000	7	33300	12600	14,4	5,45	325000	5	10400	4640	3,2	1,43
90	282000	4	22800	11400	8,08	4,04	356000	5	8200	3660	2,3	1,03
0	418000	5	27600	12300	6,59	2,94	473000	5	7300	3260	1,54	0,69
15	312000	5	9300	4150	2,99	1,33	433000	5	13200	5900	3,05	1,38
30	231000	5	16600	7410	7,16	3,20	342000	5	7400	3300	2,16	0,96
45	165000	4	2160	1080	1,31	0,65	288000	5	8500	3790	2,95	1,32
60	170000	5	2330	1040	1,37	0,61	274000	4	3600	1800	1,31	0,66
75	205000	6	2980	1220	1,45	0,60	276000	5	2400	1070	0,87	0,29
90	216000	5	5900	2630	2,74	1,22	285000	5	4600	2050	1,61	0,72

материалов и характеристики, определяемые импульсным акустическим методом, поскольку они дают истинные упругие постоянные материалов. Следует подчеркнуть условность понятия динамический модуль упругости, его можно было бы назвать и мгновенным и кратковременным или просто модулем упругости.

Все изложенное позволяет сделать следующие выводы.

1. Импульсный акустический метод является надежным средством для определения упругих характеристик и контроля качества выпускаемых полимерных материалов.

2. Упругие характеристики, определяемые импульсным акустическим методом, отражают истинные упругие связи между элементами структуры полимерных материалов.

3. Коэффициенты перехода представляется возможным использовать для оценки неупругих свойств стеклопластиков и других полимерных материалов.

4. Акустические параметры и динамические упругие постоянные ортотропных стеклопластиков с большой точностью описываются тензорными формулами теории упругости анизотропного тела.

ЛИТЕРАТУРА

- В. В. Судаков. Практическое применение электроники в строительстве. М.—Л., Госстройиздат, 1964.
- Н. А. Крылов. Электронно-акустический и радиометрический метод испытания материалов. М.—Л., Госстройиздат, 1964.
- Р. Лермит. Проблемы технологии бетона. М., Госстройиздат, 1959.
- К. С. Александров. Измерение упругих постоянных древесины импульсным ультразвуковым методом. «Труды Института леса и древесины», т. 51. Изд. Сиб. отд. АН СССР, 1961.
- С. Г. Лехницкий. Теория упругости анизотропного тела. М.—Л., Госизд-во техн. лит-ры, 1950.
- А. Л. Рабинович. Об упругих постоянных и прочности анизотропных материалов. «Труды ЦАГИ», М., 1946, № 582.
- В. А. Ломакин, П. М. Огибалов. О расчете стеклопластика при плоском напряженном состоянии. — Вестник МГУ, 1960, № 6.
- Б. А. Киселев. Стеклопластики. М., Госхимиздат, 1962.
- Е. К. Ашкенази. Анизотропия механических свойств некоторых стеклопластиков. Изд. Ленинградского дома научно-технической пропаганды, 1961.
- Е. Н. Квасников, А. И. Потапов. Исследования упругой характеристики стеклопластиков импульсным акустическим методом. «Труды XXII научно-технической конференции ЛИСИ», 1963.
- В. Г. Фирстов, С. К. Кашкин, С. Я. Почтовик. Неразрушающие методы испытания дорожных конструкций и материалов. М., Дориздат, 1964.
- О. И. Силаева. Исследования с помощью ультразвука скоростей распространения упругих волн и упругих параметров в образцах горных пород при одностороннем давлении. «Труды Института физики земли АН СССР», 1962, № 27.
- Н. Л. Леонтьев. Статистическая обработка результатов наблюдений. М., Госбумиздат, 1952.

IV. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ, СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАУЧУКИ

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ТЕХНИКЕ, ПРОМЫШЛЕННОСТИ И СТРОИТЕЛЬСТВЕ

член-корреспондент АН СССР

М. М. КОТОН

В настоящее время высокомолекулярные соединения или полимеры получили широкое применение в различных областях народного хозяйства. Развитие современного приборо- и машиностроения, радио- и электротехники, телевидения, строительства жилищ, судов, автомашин, самолетов, ракет и многое другое невозможно без применения во все возрастающих количествах синтетических полимерных материалов. Применение армированных пластических масс (древесностружечные и волокнистые материалы, стеклопластики, пенопласты, винилпласты) позволяет по-новому решать вопросы жилищного и промышленного строительства. Применение полимерных водорастворимых материалов будет способствовать улучшению структуры почвы, превращая глинистые, известковые и песчаные почвы в массивы, не уступающие по плодородию черноземным землям.

Полимерные пленки с успехом заменяют остекление теплиц и парников и получают все более широкое и разнообразное применение в сельском хозяйстве и пищевой промышленности. Полимерные дымы являются удобным средством защиты фруктовых и теплолюбивых деревьев и растений от заморозков и различных вредных насекомых. По-новому решаются вопросы здравоохранения благодаря широкому применению полимерных материалов в хирургии (замена участков кровеносных сосудов на эластичные пластмассовые трубки, склеивание переломов костей и др.), офтальмологии (синтетические линзы и хрусталики), терапии (полимерные кровозаменители и лекарства). Этот не полный перечень применения в народном хозяйстве синтетических полимерных материалов убедительно показывает, какие возможности открываются для технического прогресса.

Важно также подчеркнуть, что применение полимерных материалов революционизирует производство, позволяя внедрять для изготовления деталей приборов и машин передовые методы пресования, штамповки, литья под давлением, что уменьшает затраты ручного труда, экономит сырье и ускоряет процесс производства сложных по форме изделий. У полимеров есть еще одно преимущество перед другими материалами — все отходы и использованные детали из них идут на вторичную переработку без потери качества. Изделия из пластмасс, как правило, очень легки, имеют гладкую поверхность, не нуждаются в окраске, прочны, красивы, гигиеничны, атмосферо- и погодоустойчивы. Поэтому современное развитие техники и строительства невозможно без полимеров и только с помощью полимеров можно осуществлять совершенствование всех технических процессов, приборов и аппаратов.

Краткий исторический обзор

История развития общих представлений о высокомолекулярных соединениях имеет почти столетнюю давность. В начальный период происходило постепенное внедрение природных полимеров в различные сферы деятельности человека. Появляются все усложняющиеся приемы переработки природных высокомолекулярных соединений, как-то: приготовление бумаги из целлюлозы, получаемой из растений, дубление кожи, переработка и вулканизация натурального каучука, изготовление и применение лаков из природных смол и клеев на основе растительных смол и камедей. В результате развития органической и аналитической химии расшифровывается состав каучука и целлюлозы, что позволило получить нитроцеллюлозу и первый полимерный материал — целлулоид.

В 1830 г. Берцелиус вводит понятие о полимерии. В 1831—1833 гг. Гесс дает первое определение процесса полимеризации, рассматривая высшие члены гомологического ряда этилена как полимеры метилена. Этих же взглядов придерживались Д. И. Менделеев и А. М. Бутлеров. В 1887 г. А. М. Бутлеров указывает на «полимерные тела» и рассматривает процесс, приводящий к образованию полимеров. Первые наиболее подробные и систематические исследования в области полимеризации на примере непредельных углеводородов также принадлежат А. М. Бутлерову (1873—1892 гг.) и его ученикам А. И. Вышнеградскому, Ф. М. Флавицкому, И. Л. Кондакову, В. И. Львову и др. В 1878 г. А. А. Кракау сообщил о полимеризации стирола под действием металлического натрия. В 1887 г. В. В. Солонина впервые осуществила реакцию сополимеризации алифатических эфиров с SO_2 . В 1895 г. А. М. Беркенгейн наблюдал полимеризацию пиперилена. В 1912 г. И. Л. Кондаков на основании изучения полимеризации непредельных соединений сделал предположения о возможности синтеза каучука на основе диенов.

Блестящие исследования С. В. Лебедева, начатые в 1908 г., позволили ему уже в 1909 г. сообщить о способности дивинила к полимеризации и на научной основе подойти к разработке метода промышленного получения синтетического каучука. Но хозяйственная отсталость дореволюционной России и недооценка работ отечественных ученых в условиях самодержавия делали невозможным использование работ С. В. Лебедева. Только после Великой Октябрьской социалистической революции у нас в стране были созданы все необходимые условия для развития науки, что позволило С. В. Лебедеву с учениками впервые в мире создать в СССР промышленность синтетического каучука [1].

К концу XIX в. в наиболее развитых в техническом отношении капиталистических странах уже имелись установившиеся производства пластиков, получаемых на основе важнейших природных высокомолекулярных соединений каучука, целлюлозы и белка. Особенно большое значение приобретает каучук для изготовления шин. В 1843 г. введением больших количеств серы при вулканизации каучука (20—30%) был получен твердый упругий материал — эбонит. Эбонит, таким образом, является первым типом неплавкого и нерастворимого материала, обладающего шитой (пространственной) структурой. Поэтому эбонит следует считать первым пластиком, полученным путем модификации природного полимера (натурального каучука). В 1865 г. путем пластификации нитроцеллюлозы камфарой был получен целлулоид, который с момента фабричного производства в 1877 г. сохранил, как и эбонит, до настоящего времени промышленное значение. Целлулоид был первым пластиком, полученным на основе производных целлюлозы. В 1900 г. был изготовлен галалит на основе модифицированных белковых веществ (казеина).

Широкое развитие получили пластики на основе природных смол и асфальтов. Важной датой в развитии химии синтетических полимеров является промышленное производство фенолформальдегидных смол (1907—1914 гг.), возникшее в результате глубоких исследований Бэжеленда и Г. С. Петрова в этой области. Фенопласты можно считать первыми синтетическими пластическими массами, которые и до настоящего времени являются важным конструкционным материалом [2]. Начиная с 30—40 годов нашего столетия происходит быстрое развитие химии и технологии полимеров. Возникают новые производства синтетического каучука, пластических масс, синтетических волокон, ионообменных смол.

В этот же период начинается успешное изучение механизма реакций полимеризации на основе цепной реакции, открытой академиком Н. Н. Семеновым. Вслед за этими успехами в области теории радикальной полимеризации устанавливаются закономерности реакций совместной полимеризации (сополимеризации) и поликонденсации. Большое развитие получают работы по синтезу

полимеров различных классов, благодаря чему были созданы ценные материалы для промышленности пластических масс, каучука и волокна. Важное значение для понимания особенностей высокомолекулярных соединений приобретают исследования по изучению тонкой структуры полимеров. Такое блестящее развитие химии и физики высокомолекулярных соединений связано с плеядой видных ученых: Карозерса, Штаудингера, Флори, Марка, П. П. Кобеко, В. А. Каргина, А. П. Александрова, С. С. Медведева и С. Н. Ушакова.

В последующие годы благодаря возросшим требованиям новой техники к полимерным материалам наблюдалось дальнейшее бурное развитие исследований по разработке новых методов получения полимерных веществ и расширению синтезов новых классов полимеров. Важное значение приобретают работы по привитым и блок-сополимерам, создаются основы теории стереоспецифической полимеризации (Дл. Натта) на основе металлоорганических катализаторов (К. Циглер, Дл. Натта). Значительные успехи достигнуты в синтезе новых полиэфиров и полиамидов (В. В. Коршак и др.) как весьма перспективных пластмасс, пленочных и волокнообразующих материалов. Расширяются работы по модификации существующих полимеров методом реакций в цепях макромолекул (Керн, Сметс и др.).

Важный вклад сделан К. А. Андриановым, явившимся пионером в развитии химии кремнийорганических полимеров, которые в настоящее время получили необычайно широкое применение в промышленности. В последние годы создаются новые области химии полимеров на основе химии, физико-химии и механики (механо-химия полимеров), химии и физики (радиохимия высокомолекулярных соединений) и др. Успешно начатые работы отечественных ученых в области синтетического каучука продолжают развиваться в наши дни (Б. А. Долгопосок, А. А. Коротков и др.) на основе современных теоретических представлений.

Волокнообразующие полимеры

Раньше полагали, что все свойства полимеров зависят от того, какие атомы элементов периодической системы Д. И. Менделеева, наряду с атомами углерода войдут в состав молекулы полимера. С развитием физических и физико-химических методов изучения тонкой структуры полимеров оказалось, что их свойства зависят не только от природы и числа атомов, но и от их расположения в громадных полимерных молекулах. Ученым удалось глубоко проникнуть внутрь этих макромолекул полимеров. С помощью современных спектроскопических, рентгеноскопических и электронографических методов удалось сфотографировать макромолекулы, определить их размеры и формы. За последние годы благодаря работам академика В. А. Каргина убедительно показано, что тонкая

надмолекулярная структура макромолекул, от которой зависят все свойства изделий из полимеров, определяется способами «упаковки» длинных цепных молекул. От способа «упаковки» зависит, будет ли полимер каучуком, стеклом или волокном, т. е. будет ли он обладать эластичностью, твердостью или гибкостью.

Иллюстрируем это на синтетических волокнах. До недавнего времени потребность в волокнах определялась в основном запросами легкой и текстильной промышленности. Эта потребность в значительной мере обеспечивалась существующими природными волокнами (шерсть, шелк, хлопок), а также искусственными волокнами на основе природных материалов — древесной и хлопковой целлюлозы (вискозный и ацетатный шелк). Развитие техники открыло новые области применения волокнообразующих полимеров и способствовало появлению новых синтетических химических волокон, обладающих свойствами, отсутствующими у природных волокон.

Кроме того, запасы сырья для химических волокон практически не ограничены, так как они получаются из продуктов химической переработки нефти и природных газов. Это очень важно с экономической точки зрения, поскольку химические волокна должны широко использоваться не только для технических целей, но и для производства дешевых высококачественных товаров широкого потребления. За прошедшие несколько лет после майского (1958 г.) Пленума ЦК КПСС резко возрос выпуск синтетических волокон и увеличился их ассортимент. Наряду с уже известными волокнами — капроном и найлоном завоевало признание волокно лавсан, изделия из которого отличаются высокой прочностью и сопротивляемостью к сминанию. Перспективным заменителем шерсти является волокно нитрон. Сравнительно недавно в Ленинграде получено волокно винол, которое получают из поливинилового спирта. Волокно винол успешно заменяет хлопчатобумажные ткани и найдет широкое применение для производства высокопрочных и химически стойких (к действию солей, слабых кислот, бактерий) сетей, канатов, спецодежды и других изделий.

Благодаря быстрому развитию техники за последнее время резко возросли требования к синтетическим волокнам ввиду расширения областей их использования. Появилась потребность в жаростойких и высокопрочных синтетических волокнах. С этой целью в ряде научно-исследовательских институтов Ленинграда была проведена совместная работа по созданию высокопрочного волокна на основе существующих потребительских волокон. Для этого было выбрано волокно винол и показано, что его можно сделать во много раз прочнее, применяя специальные методы его обработки. При этом происходит переупаковка макромолекул поливинилового спирта, благодаря чему удается добиться высоких степеней ориентации в готовом волокне и поднять прочностные характеристики волокна винол с 35—40 до 130—140 кг/мм², т. е. в 3—4 ра-

за, что открывает новые области его практического применения для технических целей [3].

Этот пример показывает важность изучения тонкой структуры высокомолекулярных соединений для направленного изменения физико-механических свойств полимерных материалов [4]. Точно так же можно управлять структурой целлюлозных искусственных волокон с получением как прочных волокон с малыми усталостными потерями (для корда), так и высокопрочных волокон для эксплуатации в статических условиях [5].

Химически стойкие полимеры

Рассмотрим состояние и перспективы развития другой очень важной области промышленности синтетических материалов — производства химически стойких полимеров. Современная промышленность имеет дело с широким ассортиментом различных химикатов: кислоты, щелочи, растворы солей, масла, органические растворители, многие из которых разрушают стенки тех сосудов, в которых они хранятся, или детали изделий, которые с этими химикатами длительное время соприкасаются. Поэтому очень важное народнохозяйственное значение имеет борьба с коррозией в промышленности, особенно в химической, нефтяной, пищевой и фармацевтической. Использование здесь химически стойких полимерных материалов в виде пленок и покрытий весьма перспективно. С этой целью успешно применяются уже известные полимерные материалы: полиэтилен, полипропилен, винилпласт, фторопласт и др. Вместе с тем необходимыми являются новые химически стойкие полимерные материалы, которые, будучи экономически выгодными, обеспечивали бы по комплексу свойств более высокую стойкость ко всем применяемым в настоящее время агрессивным жидкостям и средам.

Пентапласт. Одним из таких новых полимерных материалов является полимер 3,3'-бисхлорметилоросациклобутана, получивший название пентона (США), или пентапласта (СССР). Это очень интересный полимер, так как из него можно получать изделия точно заданных размеров без усадки. Кроме того, изделия из пентапласта характеризуются отсутствием внутренних напряжений. Уже одни эти свойства делают пентапласт незаменимым материалом для изготовления особо ответственных деталей точной аппаратуры, часовых механизмов, реле времени и для многих других целей [6]. Важно также отметить, что пентапласт принадлежит к числу наиболее химически стойких пластмасс, занимая промежуточное положение между фторопластами и винилпластами. Ценной особенностью пентапласта является исключительная стойкость к концентрированным кислотам (азотной и серной). Водопоглощение его равно нулю. Изделия из пентапласта успешно заменяют ряд металлов и их сплавы.

Из пентапласта можно готовить химически стойкие диафрагмы, клапаны, прокладки, подшипники, шестерни, вентиля и различную арматуру для химической промышленности. Покрытия из пентапласта можно получать окунанием изделий в расплавленный полимер, а также нанесением на поверхность пламенным напылением. Из пентапласта можно получать изделия различной формы, пленки и волокна. Полимер не горит и может эксплуатироваться при температурах до $+140^{\circ}$. Приведенный, далеко не полный, перечень свойств пентапласта указывает [7] на ценность этого полимерного материала для нашей промышленности.

Поливинилхлорид. Следует также остановиться на распространенном полимере хлористого винила. Из поливинилхлорида получают изделия, известные под названием винипласта, область использования которого непрерывно расширяется. В наше время все большее применение получают изготавливаемые из винипласта различных марок (от литьевого до особо чистого и ударопрочного) различные изделия, антикоррозийные покрытия, отделочные материалы для строительства. Винипластовые трубы применяются взамен металлических для устройства систем водоснабжения, газоснабжения и канализации. В СССР вырабатываются винипластовые трубы диаметром от 6 до 150 мм и длиной до 4 м, рассчитанные на внутреннее давление до 6 атм. В основном эти трубы используются для монтажа технологических трубопроводов, для которых раньше применялись дорогостоящие трубы из нержавеющей стали, свинца и других цветных металлов [8].

Особенностью полимеров винилхлорида является высокая химическая стойкость к минеральным кислотам, щелочам, органическим растворителям и минеральным маслам. Покрытия из поливинилхлорида и полученные из него пленки устойчивы к ультрафиолетовому свету, погоде и абразивным воздействиям [9]. Поэтому пленки из него широко применяются для упаковки продуктов в пищевой промышленности, для изоляции электрических кабелей, а также как заменители кожи в галантерейных изделиях. В настоящее время разработаны методы получения поливинилхлорида высокой степени чистоты, благодаря чему повышается прочность и стабильность полимера и исключается необходимость в стабилизации поливинилхлорида путем введения специальных антиоксидантов. Такой высококачественный поливинилхлорид получит особенно широкое применение как пленочный материал и для производства синтетического волокна, успешно заменяя в ряде случаев полиэтиленовые пленки и волокна.

Полиэтилен и его производные. Следует также остановиться на перспективах дальнейшего использования полиэтилена, его сополимеров и полимеров α -олефинов. Исследованиями последних лет показана возможность получения различных по свойствам (в зависимости от условий производства) полимеров, из которых изготавливаются химически стойкие изделия, пленки, трубы,

покрытия, волокна и др. К недостаткам полиэтилена относятся его низкая теплостойкость (около 100°) и недостаточная стабильность к действию солнечного света, в результате чего он «старееет» с потерей своих прочностных свойств.

В последнее время показано, что изделия из полиэтилена становятся устойчивыми к «старению» при введении сажи (до 3%) или небольших (0,05—2%) количеств антиоксидантов (фенолы, амины). С целью повышения рабочих температур полиэтилена его модифицируют путем создания поперечных сшивок между цепями макромолекул так называемой «сшивки». Это достигается или действием радиации (материал ирраден) или химическим путем — введением в полиэтилен перекисей в процессе прессования (материал вулкен). Установлено, что применение облученного полиэтилена для изоляции проводов повышает прочность (до 25%) и позволяет сохранять рабочие свойства в течение длительного времени при 150° , а короткое время при 230° . Морозостойкость облученной изоляции не ниже -65° [107].

Полипропилен. Важное значение приобретает полипропилен, по свойствам похожий на полиэтилен, но имеющий ряд ценных свойств, отсутствующих у последнего. Степень кристалличности полипропилена 60—70%, поэтому в отличие от полиэтилена он содержит до 95% кристаллической фазы и более прозрачен, температура плавления $160-170^{\circ}$. Из него получают прочные пленки и волокна. Полипропилен выпускается в различных странах под следующими фирменными названиями: хостален, пропален, моллен, карлона и др. Полипропилен обладает высокой химической стойкостью к минеральным кислотам, щелочам. Его можно применять для изделий, способных выдерживать при 100° действие 80%-ной серной кислоты и концентрированной соляной кислоты. Изделия из полипропилена благодаря высокому модулю упругости сохраняют свою форму при значительных нагрузках и отличаются высокой ударной прочностью [11].

Представляют большой практический интерес сополимеры этилена с полипропиленом, так как в зависимости от количественного соотношения этих компонентов и изменения их степени кристалличности можно получать как каучуки, так и пластики различных назначений. Большой интерес представляет изготавливаемый на основе сополимера этилена с пропиленом каучук, по свойствам близкий к натуральному и значительно превосходящий по свойствам другие синтетические каучуки. Интересно отметить, что этот каучук (С-23) является хорошим диэлектриком [12]. Соплимеры этилена и пропилена различной степени кристалличности, так называемые полиалломеры, обладают широким набором свойств в зависимости от соотношения кристаллических блоков полиэтилена и полипропилена и поэтому превосходят по своим свойствам образующие их гомополимеры (полиэтилен и полипропилен). Следует ожидать, что в ближайшем будущем полиалломеры будут

основным материалом в тех областях техники, которые не обеспечивает по своим свойствам полиэтилен или полипропилен [13].

Полистирол. Особое место среди химически стойких винильных полимеров занимают полистирол и его производные. В настоящее время широкое развитие получили ориентированные полистирольные пленки (стирофлекс, полифлекс) для целей электрической изоляции, а также для упаковки различных продуктов и материалов. В промышленном масштабе выпускается ударопрочный полистирол, представляющий привитой или блок-сополимер стирола с нитрильным каучуком, благодаря чему получается прочный, но не хрупкий материал, каковым является чистый полистирол. Сополимеры стирола с акрилонитрилом и бутадиеном отличаются высокими прочностными свойствами, химической стойкостью и применяются для изготовления труб, фитингов и других целей [14].

Среди замещенных стиролов практическое значение приобретают алкилстиролы, хлорстиролы и фторстиролы. Полимеры этих замещенных стиролов выгодно отличаются от исходного полистирола повышенной теплостойкостью (от 120 до 140°) с сохранением высокой химической стойкости и хороших диэлектрических свойств. Следует также отметить полимер α -метилстирола, получаемый при полимеризации в присутствии ионных катализаторов и обладающий высокой температурой размягчения 180—192° [15]. Большой практический интерес представляет теплостойкий и химически стойкий полимерный материал поли- η -ксилилен, пленки из которого не уступают по своей теплостойкости пленкам фторопласта-4 и обладают диэлектрическими характеристиками полистирола [16].

Фторсодержащие полимеры. Этапным моментом в развитии полимерной химии явилось открытие методов введения фтора в органические молекулы, получение непредельных фторсодержащих мономеров и разработка методов их полимеризации. Первым фторсодержащим полимером, завоевавшим мировое признание, явился полимер тетрафторэтилена, получивший название фторопласта-4 (СССР) и тефлона (США). Вслед за ним появился ряд новых фторсодержащих полимеров и сополимеров с ценными свойствами. Из фторсодержащих полимеров можно получать различные изделия, пленки, волокна, и ряд из них являются эластомерами. Все фторсодержащие полимеры характеризуются высокой термической стабильностью. Так, изделия из политетрафторэтилена могут применяться в широком интервале температур от —70 до +250° и даже 300°.

Все фторсодержащие полимеры обладают исключительной химической стойкостью к кислотам, щелочам, органическим растворителям [17]. Показана, например, возможность применения фторопласта-4 для замены платины в тиглях, предназначенных для нагревания концентрированных кислот (азотной кислоты, смеси

соляной и азотной кислот). Волокна и пленки из политетрафторэтилена не поглощают влаги, стойки к действию всех агрессивных сред [18]. Они рекомендуются для получения фильтровальных тканей в химической промышленности, для упаковки различных продуктов и материалов. В связи с трудностью переработки политетрафторэтилена в изделия в настоящее время получены его сополимеры. Сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом обладает хорошими механическими и диэлектрическими свойствами. Этот сополимер выдерживает нагревание в открытой печи при 210° в течение 4000 час. без изменения свойств. Получены интересные полимеры винилиденфторида и его сополимеры.

Сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена с содержанием 65% фтора является каучуком (вайтон). Вулканизаты этого каучука сохраняют эластические свойства после старения: при 200° в течение 2400 час., при 228° — 1000 час., при 255° — 250 час., при 280° — 72 час. и при 310° — 24 час. Вулканизаты вайтона обладают высокой прочностью и эластичностью после длительного воздействия воздуха, масел и коррозирующих агентов при высокой температуре. Вайтон применяется для изготовления мембран в газовых насосах и воздухопроводах для подачи горячего воздуха, а также рукавов для перекачивания горячих жидкостей [19].

Большой практический интерес представляет полимер винилфторида. Изготовленные из поливинилфторида (пленки теслар) пленки отличаются прозрачностью, бесцветностью и имеют хорошие механические свойства в сочетании с высокой химической стойкостью, негорючестью, гидрофобностью и устойчивостью к ультрафиолетовому свету. В пленках поливинилфторида удивительным образом сочетаются высокая химическая стойкость и исключительная эластичность в интервале температур от —73° до +140°. Поливинилфторид может применяться везде, где применяется поливинилхлорид, но с большим успехом благодаря более высокой теплостойкости и комплексу других свойств [20].

Среди новых полимерных материалов, появившихся сравнительно недавно, но уже завоевавших широкую известность, следует отметить полимер формальдегида и поликарбонаты.

Полиформальдегид. Большой практический интерес представляет высокомолекулярный полимер формальдегида (материал делрин). Это линейный кристаллический полимер с температурой плавления 163° и температурой течения 184°. По термостабильности он похож на нейлон, но значительно меньше адсорбирует влагу. Полиформальдегид не имеет вкуса, запаха и не токсичен. Изделия из него отличаются высокой стойкостью к органическим растворителям и кислотам. Полиформальдегид обладает высокой абразивной стойкостью и хорошими механическими свойствами. Модуль при изгибе составляет для него 28 700 кг/см², предел прочности на растяжение — 703—

1030 кг/см², удлинение при разрыве при 23° — от 16 до 75%, а при 70° — 330—460%. Водопоглощение за 24 час. — 0,4%, в кипящей воде за 24 час. — 1,75% [21]. Кроме того, полиформальдегид обладает хорошими диэлектрическими свойствами. Такая совокупность свойств делает его ценным материалом как для замены металлов (алюминия, цинка) в изделиях, так и для изготовления пленок, волокон и покрытий. Изделия из полиформальдегида отличаются высокой износостойкостью и стабильностью размеров. Проницаемость его для органических растворителей меньше, чем у полиэтилена, что позволяет применять пленки полиформальдегида в качестве хорошего упаковочного материала [22].

Поликарбонаты. Поликарбонаты представляют новые термопластические материалы с удивительным сочетанием высоких механических свойств с оптическими свойствами и термоокислительной стабильностью. Поэтому они имеют самое разнообразное применение [23]. Свое название поликарбонаты получили потому, что являются сложными эфирами угольной кислоты. В технике они получают из дифенолов (например, дифенилолпропана) путем взаимодействия с фосгеном или диэфирами угольной кислоты.

Поликарбонаты — это кристаллические полимеры, из которых легко получают пленки, волокна, лаки и различные изделия. Они гидрофобны, отличаются высокой химической стойкостью, особенно к сильным минеральным кислотам (фтористоводородной, азотной) и растворам сильно окисляющих веществ. Обладают низким водо- и газопоглощением, стойки к органическим растворителям и маслам.

Поликарбонаты являются хорошими диэлектриками, при 80% относительной влажности значение их диэлектрических характеристик остается постоянным до температуры 150°. Это очень прочные материалы, о чем наглядно свидетельствует тот факт, что из них можно делать гвозди. Поликарбонаты известны под фирменными названиями лексан, макролон, а пленка из них выпускается под названием макрофоль. Эти материалы имеют рабочие температуры до 120° и применяются для изготовления изделий, от которых требуется прозрачность, прочность и высокая химическая стойкость. Таковы трубы, пленки, оптические инструменты, линзы. Поликарбонаты получают все большее применение в машиностроении, производстве электроизоляционной аппаратуры, автопромышленности и как упаковочный материал в пищевой промышленности [24].

Жаропрочные полимерные материалы

Среди различных полимерных материалов исключительно важное техническое значение имеют жаропрочные полимеры. Недостаточная прочность и сравнительно низкая теплостойкость существу-

ющих конструкционных материалов ограничивают возможности достижения предельных показателей в энергетике, авиации, химическом машиностроении и ряде других областей техники. Еще недавно температура в 200—300° считалась для пластмасс предельной. При дальнейшем повышении температуры даже самые стойкие пластмассы теряли ценные технические свойства. Но последующие исследования показали, что достаточно ввести в полимерную макромолекулу, содержащую атомы углерода, водорода и кислорода, другие атомы, и у этих полимеров появляются новые свойства.

Мы уже говорили о замечательных свойствах фторсодержащих полимеров, в которых замена атомов водорода на атомы фтора привела к созданию высокотеплостойких и химически стойких полимерных материалов. Далее было показано, что введение атомов фосфора в полимерную цепочку придает полимерам свойства негорючести, а сочетание атомов кремния и фосфора в полимерной молекуле дает важное свойство жаростойкости. Очень важными с этой точки зрения являются элементоорганические полимеры, полученные К. А. Андриановым и его сотрудниками. Цепочки молекул этих полимеров содержат атомы кремния, кислорода, алюминия, фосфора, олова, свинца и других элементов, обранные органическими группами.

Однако теперь техника требует материалов, которые могли бы длительное время противостоять действию температуры 800—900° и выше. Поэтому все большее внимание исследователей привлекает поиск таких веществ, цепные молекулы которых состояли бы из чисто неорганических звеньев. Это значит, что в полимерных материалах не будет слабых связей элемент — углерод и появятся прочные новые связи таких элементов, как азот, фосфор, бор, кремний с кислородом, хлором, фтором, серой и другими элементами периодической системы. Применение жаростойких полимеров в технике не только обеспечивает быстрые темпы технического прогресса, но и дает громадную экономию.

Так, внедрение теплостойкой кремнийорганической изоляции в электродвигателях позволит увеличить их мощность на 20—25% без увеличения веса. Только перевод на такую изоляцию электродвигателей врубных машин увеличит срок их службы с шести месяцев до трех и более лет, что даст стране многомиллионную экономию. Применение в автомобильных шинах теплостойкого корда, изготовленного не из вискозного корда, а из прочных, устойчивых к высоким температурам синтетических волокон, повышает срок службы шин с 20—25 тыс. до 35—40 тыс. км. Это определяет резкое уменьшение расхода каучука и затрат на изготовление резины и шин. При имеющемся парке автомобилей в нашей стране повышение пробега шин на тысячу километров дает годовую экономию в десятки миллионов рублей.

В СССР создано большое число новых жаростойких полимерных материалов, которые нашли практическое применение в тех-

нике и способствовали решению ряда сложных научно-технических проблем. Это в первую очередь фторсодержащие пластики, волокна, пленки и каучуки, кремнийорганические полимерные лаки, покрытия, пластмассы, каучуки, а также некоторые фосфорсодержащие полимеры.

В настоящее время в связи с быстрым прогрессом техники, проблемой освоения космоса, повышением скоростей движения транспорта выдвигается исключительно важная задача расширения производства существующих жаропрочных полимерных материалов, их усовершенствования (модификации) и проведения широких поисковых исследований по созданию новых типов жаростойких полимеров. Это сложная и трудная проблема для исследователей. Повышение температуростойкости на каждые следующие 100° требует громадной научно-исследовательской работы, синтезов десятков и даже сотен полимеров, прежде чем будет найден теплостойкий полимер с нужными свойствами. На этом пути уже в настоящее время достигнуты отдельные успехи. В первую очередь это относится к получению хелатных и элементоорганических полимеров, в полимерную молекулу которых входят атомы фосфора, азота, бора, кремния, сурьмы и таких металлов, как алюминий, олово, медь, железо, кобальт, никель, бериллий, германий и др. Получение подобных полимерных материалов показывает, что синтетические материалы начинают успешно конкурировать с природными жаропрочными материалами.

Полимеры кремнийорганических соединений. В нашей стране благодаря работам К. А. Андрианова получили широкое применение кремнийорганические полимеры для ряда назначений, в том числе для теплостойких и химически стойких лаков. Эти лаки для перевода в неплавкое состояние нагревают до $200-300^\circ$. Ценность кремнийорганических полимеров и лаковых пленок заключается в их высокой жаростойкости, гидрофобности, химической инертности, стойкости к действию кислорода. Некоторые полиорганосилоксаны надежно работают до 300° , а в сочетании с алюминиевой пудрой и до $550-600^\circ$. При изучении термоокислительной деструкции показано, что полиметилсилоксан значительно распадается при 300° , а полифенилсилоксан выдерживает нагревание до 450° . Таким образом, меняя органическое обрамление основной полимерной цепи, состоящей из атомов кремния и кислорода, можно получать набор кремнийорганических полимеров различной степени термостойкости [25].

Кроме того, кремнийорганические полимеры обладают хорошими диэлектрическими свойствами. Защитные покрытия на их основе выдерживают длительное время (более 5000 часов) непосредственной работы при 300° и выше, а при низких температурах сохраняют свои свойства до -70° . Эти материалы обладают высокой водостойкостью и химической стойкостью, успешно заменяют эмаль и стеклоэмаль [26]. Важное значение в промышленно-

сти получили кремнийорганические каучуки, обладающие высокой термостойкостью, морозостойкостью, химической стойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами (циансиликоновые каучуки, винилсодержащие кремнийорганические каучуки СКВТ, фторсодержащие каучуки и др.) [27].

Полиорганометаллосилоксаны. Под руководством академика К. А. Андрианова создан новый класс полимеров — полиорганометаллосилоксанов. Их получают, используя метод обрамления минеральных цепей (содержащих чередующиеся атомы кремния — кислорода — металла или неметалла) органическими или кремнийорганическими группами. Высокотермостойкими оказались полиалюмоорганосилоксаны, у которых основная цепь построена из чередующихся атомов кремния, кислорода, алюминия, а к атомам кремния еще присоединены по две боковые органические группы (метильные, фенильные и др.). Такого рода полимеры выдерживают температуру до 500° , способны переходить в нерастворимое неплавкое состояние. Высокой теплостойкостью и химической стойкостью обладают полиорганотитаносилоксаны, у которых основная цепь построена из чередующихся атомов титана и кислорода, а обрамляют ее присоединенные к атомам титана боковые кремнийорганические группы. Имеется еще большое число различных полиорганометаллосилоксанов, содержащих в своем составе олово, свинец, никель, кобальт и другие элементы и обладающих наряду с термостойкостью рядом других ценных свойств [28].

Полимеры элементоорганических соединений. За последние годы получено много полимеров, содержащих в своем составе атомы германия, титана, олова, кадмия, ртути, бериллия, свинца, бора, фосфора, серы, селена. Введение металлов в полимерную молекулу позволяет широко варьировать свойства полимерных материалов. Исходя из этих соображений, синтезировано большое число полимеров элементоорганических производных стирола и акрилатов (метакрилатов). Так, например, очень интересен «оловянный каучук», представляющий собой полимер метакрилата трибутиллолова. Это бесцветный эластичный гель, обладающий высокой химической стойкостью, термостойкостью и достаточно морозостойкий [29]. Также представляет интерес «оловянный стирол» — полимер трифенилстаннилстирола. Этот полимер по внешнему виду не отличается от полистирола, но превосходит его по теплостойкости и обладает другими интересными свойствами [30].

Внутрикомплексные полимеры на основе хелатных (клетневидных) соединений. Синтез высокомолекулярных соединений посредством создания в основной полимерной цепи координационных связей стал успешно проводиться в последние годы. Этот способ основан на введении атомов различных металлов (меди, железа, цинка и др.) в молекулу моно-

мера, содержащего комплексообразующие группы, с последующей полимеризацией или чаще введением атомов металла уже в готовую полимерную молекулу с такими комплексообразующими группами. При этом возникают внутримолекулярные циклические группировки, в состав которых входят атомы металла (хелатные группировки), что придает полимерам особые свойства. В зависимости от природы металла получают полимеры, окрашенные в разные цвета, обладающие различной термостойкостью и химической стойкостью.

В настоящее время из хелатных полимеров получают пленки и волокна, а также используют способность некоторых ионообменных смол образовывать хелаты с производными ряда ценных элементов для извлечения их из разбавленных водных растворов. Некоторые хелатные полимеры (например, содержащие цинк) выдерживают нагревание до 400° , т. е. по своей термической стабильности сравнимы с таким жаростойким природным соединением, как окись алюминия [31].

Неорганические полимеры. В настоящее время внимание исследователей привлекают неорганические полимеры, от которых ожидают исключительно высокой жаростойкости и химической инертности. Большое число исследований посвящено полимерам, содержащим в основной цепи атомы фосфора и азота. Среди них особое внимание привлекает «неорганический каучук», состоящий из атомов фосфора, азота и хлора и не содержащий атомов углерода и водорода, присущих органическим полимерам. Исходными веществами для его синтеза являются простые неорганические соединения — хлористый аммоний и пятихлористый фосфор.

Получены и другие неорганические полимеры, полимерные цепи которых построены из атомов азота и серы, фосфора и азота, фосфора и бора и еще многие другие. Эти новые неорганические полимеры пока не нашли практического применения, но есть все основания полагать, что на этом пути будут сделаны крупные открытия и изготовлены очень жаропрочные стойкие материалы [32].

Высокотермостойкие пленки и волокна. Сделанный обзор был бы неполным, если бы в нем не были хотя бы кратко охарактеризованы успехи, достигнутые в самое последнее время в области получения особо термостойких (жаропрочных) полимерных пленок и волокон. Как мы уже указывали раньше, нашей промышленности требуются в большом числе термостойкие пленки и волокна. Применяемые для этих целей полимеры большей частью являются низкоплавкими, поэтому полученные на их основе изделия (пленки, волокна, ткани) плавятся под горячим утюгом, что, естественно, ограничивает их применение для ряда областей техники. В самое последнее время (два-три года) в этом направлении проведено очень много исследований; созданы, про-

верены в опытно-масштабном порядке некоторые очень перспективные высокотермостойкие волокна и пленки. В настоящее время налажено их производство.

Совсем недавно создано новое термостойкое волокно на основе ароматических полиамидов (ноумекс, НТ-1). Это волокно не плавится при 300° , а при $250-260^\circ$ сохраняет свыше 60% своей прочности, которая почти полностью восстанавливается при комнатной температуре. Волокно не горит и рекомендовано для защитной одежды, рукавов, электрической изоляции [33]. Очень интересное огнестойкое текстильное волокно получено из циклизованного полиакрилонитрильного волокна (орлон). Оно черного цвета и хорошо противостоит действию нагревания. Эти волокна начинают разрушаться и терять свои прочностные свойства при температуре 400° .

В 1962—1963 гг. появились публикации о том, что американской фирмой «Дюпон» создан новый полимерный материал, из которого получают пленку (Н-пленка), а также лаки и эмаль, быстро завоевавшие признание как высокотемпературные диэлектрики для проводов, кабеля и изоляции роторов, катушек и трансформаторов. Пленку получают на основе полипиромеллитимидов. Это светло-коричневая прозрачная пленка, толщиной 25—125 мк, очень жесткая и чрезвычайно прочная. Свойства пленки обусловлены особой структурой полимерной цепи полипиромеллитимида, состоящей из ароматических колец и гетероциклических звеньев.

Такая структура цепи обеспечивает полимеру и получаемым на его основе пленкам и покрытиям исключительно высокую термическую стойкость, а также радиационную устойчивость. Свойства полимера сочетаются с высоким электрическим сопротивлением, низкими диэлектрическими потерями и высокой электрической прочностью. Кроме того, пленки огнестойки, а температура нулевой прочности превышает 800° . Комплекс этих свойств настолько необычен по сравнению со свойствами существующих термостойких полимерных материалов, что выдвигает в настоящее время класс полипиромеллитимидов как самый перспективный класс жаропрочных полимерных материалов для современной техники. Следует еще добавить, что их рабочие температуры захватывают и область очень низких температур, в которой пленка полипиромеллитимида сохраняет гибкость при температуре, лежащей ниже температуры жидкого воздуха [34].

Органические полупроводниковые материалы

За последние годы с развитием новых видов техники появилась необходимость создания новых типов полупроводниковых материалов с целью расширения ассортимента и удешевления их стоимости. Среди полимеров были найдены такие, которые по

своей структуре обладают некоторыми магнитными и электрофизическими свойствами. Такими полимерами-полупроводниками оказались полимеры, обладающие системой сопряженных связей, т. е. имеющие следующее строение полимерной цепи: $-\text{CH} = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}-$. Подобное строение полимерных цепей связано с значительной делокализацией π -электронов по макромолекуле, что вызывает уменьшение внутренней энергии системы и определяет высокую термическую стабильность полимерных веществ.

Перспективным методом получения такого рода полимеров (виниленов) является полимеризация и сополимеризация различных производных ацетилена в присутствии катализаторов. Получаемые полимеры коричневого или черного цвета показывают узкие сигналы ЭПР и имеют сравнительно высокие значения константы магнитной восприимчивости. Наряду с синтетическими методами получения полисопряженных полимеров внимание исследователей привлекают методы, основанные на реакциях в цепях уже готовых полимеров. Так, например, отщеплением воды из поливинилового спирта или же хлористого водорода из поливинилхлорида получают полимеры с некоторыми полупроводниковыми свойствами. Методами окислительной дегидроциклизации полиакрилонитрила получается полимер, обладающий также полупроводниковыми свойствами. Эти исследования продолжают расширяться и следует надеяться, что они приведут к созданию новых, ценных полимерных полупроводниковых материалов [35].

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Пиотровский. Значение работ отечественных ученых в области изучения процессов полимеризации. Доклады к Седьмой конференции по высокомолекулярным соединениям. М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 3.
2. Э. И. Барг. Технология синтетических пластических масс. Под ред. чл.-корр. АН СССР проф. С. Н. Ушакова. Л., Госхимиздат, 1954.
3. М. М. Котон. Синтез новых волокнообразующих соединений.— Вестник АН СССР, 1964, № 9, стр. 71.
4. Г. Н. Афанасьева, Л. А. Вольф, А. И. Меос, А. И. Слудкер, Я. С. Френкель. Изучение ориентации высокоупорядоченных областей в упрочненных волокнах из поливинилового спирта.— Журнал прикладной химии, 1963, т. 36, стр. 1587.
5. З. А. Роговин. Новые методы модификации свойств целлюлозы.— Успехи химии, 1959, т. 28, вып. 7, стр. 850.
6. E. W. Cronin. Penton—a new chlorine-containing polymer.— Mod. Plasties, 1957, v. 34, p. 150.
7. М. Легоцки, М. Маркович, И. Пенчик и С. Пенчик. Синтез и полимеризация 3,3'-бис (хлорметил) оксациклбутана.— Журнал прикладной химии, 1961, т. 34, стр. 640.
8. М. М. Котон. Высокопрочные стойкие полимеры.— Природа, 1964, № 8, стр. 57.
9. «New High Impact vinyl Polymer».— Rubl. and Plast. Age, 1959, v. 40, p. 431.
10. В. Л. Карпов, Ю. М. Малинский, Л. В. Митрофанов, С. Т. Си-

ицын, Э. Э. Финкель, А. С. Фридман, С. М. Черцов. Повышение теплостойкости полиэтиленовой изоляции проводов облучением их ионизирующей радиацией.— Химическая промышленность, 1959, № 6, стр. 6.

11. «Pro-fax» Polypropylene.— Rubb. and Plast. Age, 1960, v. 41, p. 484.
12. «Ethylene-Propylene Pubber». Rubb. and Plast. Age, 1959, v. 40, p. 437; «Vulcanisation and elastomeric properties of ethylene propylene copolymers».— Rubb. and Plast. Age, 1961, v. 42, p. 53.
13. «Новый высокоэластичный сополимер этилена и пропилена. Вулканизация органическими перекисями и свойства сополимера».— Экспресс информация СВМ», 1962, № 18.
14. O. Beck. Polystyrol—Gegenwart und Zukunft.— Kunststoff, 1959, Bd. 49, S. 209.
15. М. М. Котон. Синтез и полимеризация ядернозамещенных стиролов и свойства их полимеров.— Химическая промышленность, 1961, № 6, стр. 1.
16. L. Errede, R. Gregorian. The Chemistry of Xylylenes. XIII. The Problem of Crystallinity and Crosslinking in Poly(p-Xylylene).— J. Pol. Sci., 1962, v. 60, № 169, p. 21; L. Errede, N. Knoll. The Chemistry of Xylylenes. XIV. The Moldability and Thermal Stability of Poly (p-Xylylene) and Related Polymers.— J. Pol. Sci., 1962, v. 60, № 169, p. 33.
17. К. Бэрсон, К. Р. Патрик. Фторосодержащие органические полимеры.— Успехи химии, 1964, т. 33, № 8, стр. 977.
18. «Экспресс информация СВМ», 1959, № 36.
19. Д. Д. Чегодаев, Л. В. Седлис, А. И. Ельяшевич. О производстве фтороуглеродов в США.— Пластические массы, 1961, № 12, стр. 59.
20. «Chem. Eng. News», 1959, v. 37, p. 44; «Telslar» polyvinyl fluoride film.— Rubb. and Plast. Age, 1962, v. 43, p. 1010.
21. «Kunststoffe», 1960, v. 50, p. 339; 1961, v. 23, 51, p. 168.
22. «Plastics and the automobile engineer».— «Rubber and Plastics Age», 1961, v. 42, p. 416.
23. «Mod. Plast.», 1958, v. 35, p. 131; 1958, v. 36, p. 97.
24. «Ind. Plast. mod.», 1962, v. 14, p. 49.
25. K. A. Andrianow. Über die wichtigsten Entwicklungsrichtungen in der Chemie der hochmolekularen Organosiliziumverbindungen.— Plaste und Kautsch., 1959, Bd. 6, № 3, S. 100.
26. К. А. Андрианов, Д. Я. Жинкин, А. Ф. Моисеев. Кремнийорганические смолы и лаки и их применение.— Химическая промышленность, 1959, № 2, стр. 14.
27. С. Н. Борисов, И. К. Ставицкий. Винилсодержащий кремнийорганический каучук.— Каучук и резина, 1958, № 2, стр. 1.
28. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Э. З. Аснович. Полимеры с неорганическими цепями молекул.— Химическая промышленность, 1963, № 1, стр. 7.
29. Мортермозо, Эндрию, Маринелли, де Лайбирте. Синтез и свойства оловоорганических эластомеров.— Химия и технология полимеров, 1960, № 4, стр. 69.
30. М. М. Котон, А. Ф. Докукина. О способности к полимеризации оловосодержащих мономеров.— Доклады АН СССР, 1963, т. 152, стр. 1357.
31. В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, А. П. Терентьев. Хелатные полимеры.— Успехи химии, 1963, т. 32, № 12, стр. 1488.
32. K. Eilag, R. Wagner. Challenge to the carbon—carbon bond.— Chem. Eng. News, 1962, v. 40, № 32, p. 138; Э. Вагнер. Неорганические полимеры.— Химия и технология полимеров, 1963, № 4, стр. 29.
33. «Textile World», 1963, v. 113, № 10, p. 105.
34. F. Wallenberger. Die Chemie neuer hitzebeständiger Filme und Fasern.— Angew. Chem., 1964, v. 76, № 11, p. 484.
35. Поль. Полимеры с полупроводниковыми свойствами.— Химия и технология полимеров. 1963, № 9, стр. 1.

ПОЛИМЕРНЫЕ КЛЕЕВЫЕ КОМПОЗИЦИИ — РЕМОНТНЫЙ И КОНСТРУКЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ

кандидат технических наук

Г. В. МОТОВИЛИН

Полимерные материалы оказывают революционизирующее влияние в промышленности, где вместо клепки и сварки уже применяется склеивание изделий. Революционизирующее влияние синтетических клеев обусловлено прежде всего возможностью соединения с их помощью самых разнородных материалов, высокой химической и атмосферной стойкостью, отсутствием потребности в сложном оборудовании, возможностью быстрого освоения технологического процесса и выполнения работ на открытых площадках и в полевых условиях.

В настоящее время о склеивании уже говорят как о науке. Однако изучение механизма склеивания связано с исследованием поверхностных явлений и слоев, что значительно сложнее выполнить, чем исследование свойств в объеме материала. При исследовании адгезионного соединения возникает необходимость в изучении прочности склеиваемого материала и структуры кристаллов, физики и химии поверхности, структуры и свойств полимеров.

Естественно, что при разработке клеевых композиций и технологий склеивания, а также при анализе прочности клеевых соединений следует учитывать все эти вопросы, в том числе и геометрию соединения. Обычно для упрощения математических расчетов при анализе прочности клеевых соединений принимается, что напряжения по толщине склеенных нахлестку образцов и толщине клеевого шва распределены равномерно.

Автор определил деформацию у конца нахлестки однонахлесточного клеевого соединения стальных пластин толщиной 1,45 мм при растяжении. В результате эксперимента оказалось, что деформация верхних волокон металла со стороны клеевого слоя у конца нахлестки была в 2,2—2,8 раза больше средней по сечению пластинки деформации, т. е. коэффициент концентрации напряжений по толщине образца составил 2,2—2,8.

Таким образом, напряжения по толщине склеенного образца распределены неравномерно. Учет неравномерности распределения напряжения показывает, что в момент разрушения клеевого соединения у края нахлестки возникает деформация большая, чем при пределе текучести и близкая к деформации при пределе прочности стали. Очевидно, что при проектировании клеевых соединений из тонколистовых материалов следует учитывать неравномерность распределения напряжений по толщине склеиваемых деталей и не допускать напряжений, превышающих предел пропорциональности материала.

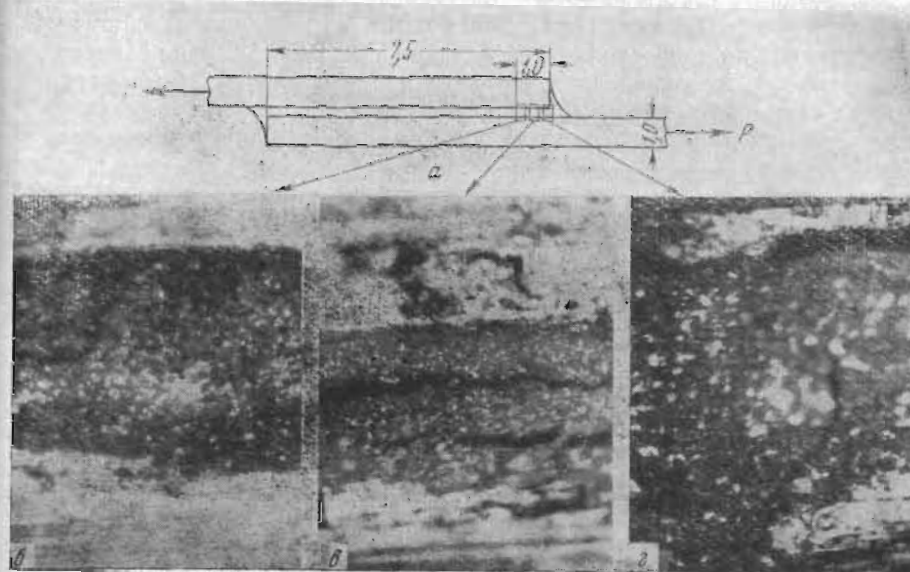


Рис. 1. Образование трещин в начале разрушения клеевого соединения.

а — схема нагружения образца (P — нагрузка); б, в, з — увеличенное изображение трещин в слое клея под нагрузкой. Материал образцов — дюралюминий Д16Т; состав клеевой композиции в весовых частях: эпоксидная смола ЭД-6-100, дибутилфталат — 20, слюдяная мука — 40, полиэтиленполиамин — 10. Нагружение ступенчатое

Наблюдения при сильном ($\times 600$) увеличении характера разрушения клеевого соединения показали, что оно начинается у концов нахлестки и постепенно распространяется к ее середине, однако если нагрузка не увеличивается, разрушение клеевого слоя может прекратиться. Видимо, перераспределение напряжений по длине нахлестки происходит после начала разрушения шва (рис. 1). Это свидетельствует о том, что при анализе прочности клеевых соединений необходимо учитывать не только химический состав адгезива, но и геометрию соединения и характер разрушения клеевого шва.

Сравнивать данные о физико-механических свойствах клеевых соединений по литературным данным не представляется возможным, так как в различных отраслях промышленности применяются различные образцы и методы испытаний. Это затрудняет сравнение свойств клеев и их выбор для применения. По-видимому, назрела необходимость иметь стандарт на методы испытания клеевых соединений. Мы разработали методику определения прочности клеевых соединений, исходя из условий работы деталей машин, восстанавливаемых клеевыми композициями.

Важное свойство таких клеевых композиций — теплостойкость. Испытание на теплостойкость, согласно ГОСТ 9551-60 (по Мартенсу и Вика), не определяет верхнего предела рабочих температур для полимерного материала при эксплуатации изделия и позволяет получить только сравнительную условную характеристику теплостойкости.

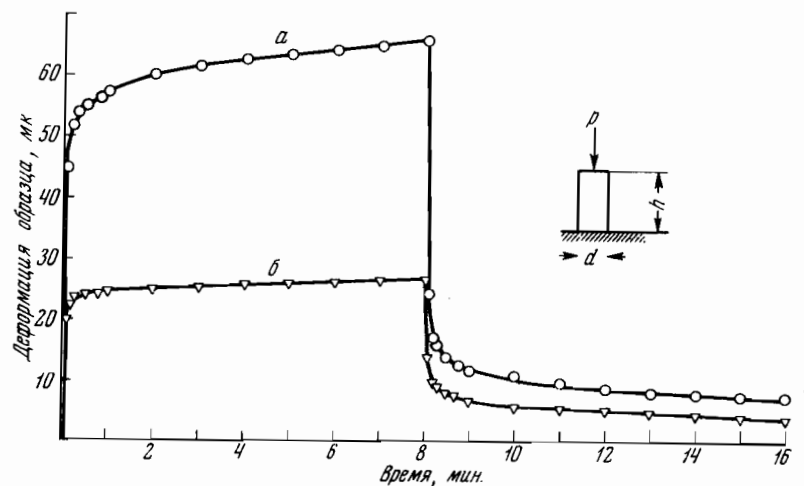


Рис. 2. Кривые «деформация — время» для клеевых композиций при постоянной нагрузке ($\sigma_{сж} = 0,5 \text{ кг/см}^2$) $h : d = 2,0$;
 а — смола ПН-3 без наполнителя; б — смола ПН-3 — 100 в. ч. и кварцевая мука 200 в. ч.

Учитывая, что в реальных условиях работы на машинах клеевое соединение (клей) нагревается или охлаждается вместе с деталями под нагрузкой с различной скоростью, нами разработана и применена методика определения теплостойкости образцов клеевых соединений под нагрузкой при двух скоростях нагрева. Проведенные эксперименты показали: 1) скорость нагрева оказывает отрицательное пропорциональное влияние на прочность клеевого соединения; 2) композиция на основе эпоксидной смолы ЭД-6 с дибутилфталатом в качестве пластификатора обуславливают меньшую теплостойкость при небольших нагрузках, чем композиция на основе той же смолы с пластификатором, не насыщенным полиэфирной смолой ПН-3.

В результате экспериментов разработана для ремонтных целей клеевая композиция на основе смолы ПН-3, уже проверенная на практике.

Исследование упруго-вязких свойств клеевых композиций позволяет оценить влияние различных компонентов на свойства этих композиций. Так, введение наполнителя — кварцевой муки в насыщенную полиэфирную смолу приводит к возрастанию условно-мгновенного нормального модуля упругости, модуля вынужденной эластичности и коэффициента вязкости (рис. 2).

Проверка антифрикционных свойств клеевых композиций показывает, что введением соответствующих наполнителей можно изменять коэффициент сухого трения. Добавление электродного графита в эпоксидную или полиэфирную композицию снижает, а слюдяной муки — повышает коэффициент сухого трения.

Одной из причин слабого внедрения полимерных материалов в народное хозяйство является недостаточное знание свойств материала. Об этом свидетельствует тот факт, что иногда рекомендуется для клеевых соединений принимать допустимое напряжение на сдвиг, в 4—8 раз меньшее прочности на сдвиг, или же вводить различные поправочные коэффициенты. Это и есть коэффициенты нашего незнания.

Часто не используются эпоксидные и другие смолы, из-за того, что многие ремонтники не знают, где можно приобрести такие смолы и необходимые компоненты. Дело в том, что области применения клеевых композиций и особенно эпоксидных за последнее время значительно расширились, увеличилось также и число клеев, но очень часто по их наименованию трудно судить об их физико-механических свойствах и возможностях использования. Существуют, например, следующие обозначения клеев: ЦНИИМОД-4, ВИАМ-Б-3, БФ-2, ВК-32-200, Л-4, К-153, ВС-10Т, термопрен, МАС-1 и др. Отсутствие единой системы обозначения клеев в некоторых случаях затрудняет выбор клеев и оценку их свойств производителями.

Эпоксидные композиции в настоящее время применяются не только для соединения деталей, заделки трещин, пробоин на корпусно-емкостных деталях, но и для восстановления неподвижных соединений, изношенных деталей типа подшипников скольжения, маслонасосов, гидронасосов и других деталей. Применение клеевых композиций и быстротвердеющих пластмасс для изготовления штампов существенно изменяет технологический процесс, а использование их для изготовления технологической оснастки позволяет выполнять ряд операций с меньшей точностью и исключает ряд дополнительных крепежных деталей.

В ремонтном производстве клеевые композиции упрощают технологию восстановления деталей, позволяют выполнять ремонт машин в полевых условиях. Нанесение антифрикционных клеевых покрытий на изношенные поверхности заменяет в некоторой степени такие способы восстановления деталей, как металлизация, наплавка, электролитическое покрытие.

Требования, предъявляемые к ремонтным клеевым компози-

циям, несколько иные, чем к конструкционным клеям для склеивания тонколистовых материалов. Так, например, при восстановлении трущихся поверхностей деталей к клеевой композиции предъявляются прямо противоположные требования. С одной стороны, композиция должна обладать хорошими адгезионными свойствами к металлу, с другой — такими же антифрикционными свойствами при работе в паре с металлами. Кроме того, она должна иметь удовлетворительные упругие и прочностные свойства, а при повышенных температурах отличаться хорошей теплопроводностью. Таким образом, клеевые композиции могут быть хорошим конструкционным материалом, свойства которого могут изменяться в широких пределах путем изменения состава.

Химики синтезируют различные вещества, химическая промышленность выпускает разнообразные синтетические смолы, но это еще не всегда конструкционный материал, пригодный для производства. Чистые эпоксидные смолы ЭД-5, ЭД-6 не во всех случаях пригодны для применения; введение же в них пластификаторов, наполнителя превращает их в конструкционный материал с комплексом ценных свойств, широко используемый во многих отраслях промышленности.

Радикальному улучшению внедрения клеев в производственную практику содействовали бы следующие мероприятия:

- 1) разработка общесоюзного стандарта на методы испытания клеевых соединений и прежде всего определения их теплостойкости;
- 2) установление классификации клеев по физико-механическим свойствам и введение системы единообразного их обозначения;
- 3) создание нетоксичных теплостойких клеев, отверждающихся при комнатной температуре и обычном атмосферном давлении;
- 4) теоретическое освещение многочисленных экспериментов, производящихся исследователями и производственниками.

ПОЛИМЕР-МОНОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ВИНАКРИЛА

Р. А. ЛЕВИ

По-разному приходят в технику новые материалы. Одни, как синтетический каучук, рождаются в научных лабораториях; другие, как твердые сплавы, — на производстве, а полимер-мономерные композиции полихлорвинилакрилата — винакрил — созданы искусственно. Автор композиций винакрила — заслуженный мастер

народного творчества УССР О. К. Кошевой. Изготовленные под его руководством скульптуры и архитектурные детали уже более 10 лет украшают парки, площади и здания Киева и других городов Украины [1, 2, 3].

Композиции винакрила стойки к влаге, различным климатическим условиям, свету, грибковой плесени, щелочам и кислотам (кроме концентрированной серной и азотной), маслу, бензину и керосину. Из композиций винакрила можно изготавливать детали любого габарита, веса, цвета и фактуры методами «свободного» литья в металлические (лучше всего дюралюминиевые), гипсовые или полимерные формы с холодной или термополимеризацией, прессованием при малых давлениях, пневмо- или вакуумформованием.

Композиции эти хорошо копируют форму, имея среднюю усадку 0,4—0,6%, а по габаритным размерам до 0,002—0,003% в зависимости от состава и условий полимеризации. Они прочно склеиваются когезионным швом, хорошо свариваются, легко механически обрабатываются, окрашиваются в массу органическими красителями, органическими и металлическими пигментами и масляными красками. Снаружи они окрашиваются без грунта различными, в том числе перхлорвиниловыми, эмалями; армируются жгутами и сетками из стеклянных и синтетических волокон. Стойкость таких композиций по ценам 1961 г. от 70 коп. до 1 руб. 50 коп. за 1 кг.

Композиции применены в судостроительной промышленности для изготовления судовой мебели (ЛКФ-1) [4, 5, 6], в химической промышленности для изготовления арматуры (МХФ) и с 1962 г. начали применяться в машино- и приборостроении.

В ЦКБ киноаппаратуры из композиций винакрила методом «свободного» литья в дюралюминиевые формы изготовлены цельнолитые двухцветные камеры проявления струйных проявочных машин для фотохимической обработки черно-белых и цветных фильмов, армированные стеклосеткой, весом 52 кг, и двери к ним весом 12 кг. Методом прессования из них же изготовлены детали барабанов реставрационной машины, работающие в агрессивных растворах, в том числе в четыреххлористом углероде, и различные цветные детали магнитофонов и аппаратов связи [7]. Для завода им. «2-й Пятилетки» из винакрила изготовлены опытные лопасти узлоуловителя бумагоделательных машин длиной 570 мм и 980 мм (взамен бронзовых) и маховики диаметром 200 мм, армированные стеклосеткой.

Хорошая технологичность и экономичность композиций винакрила, возможность получения высококачественных деталей и придания им разнообразных свойств, методы формования, не требующие сложного оборудования и больших давлений, химическая стойкость — все это ставит композиции винакрила в ряд наиболее перспективных материалов.

Таблица

Оливно-механические свойства некоторых марок винакрила

Композиция винакрила	Плотность, $\frac{г}{см^3}$	Предел прочности, $\frac{кг}{см^2}$			Удельная ударная вязкость, $\frac{кг \cdot см}{см^2}$	Темпостойкость, °С
		растяжение	статистический изгиб	сжатие		
АП	1,20—1,25	500—700	600—1000	800—1200	12—15	70—85
АП, армированный стеклосеткой	1,55—1,65	До 2300	До 1700	—	До 160—170	85
П	1,25—1,3	700—800	700—800	900—1300	20—30	75
П, армированный стеклосеткой	1,60—1,7	1400—1600	1000—1400	1000—1400	70—90	До 80
У	1,20—1,22	500—700	500—700	700—1000	80—90	65
У, армированный стеклосеткой	1,55—1,60	1200—1400	1100—1400	900—1200	100—120	До 75
АТ, армированный стеклосеткой	1,85	5550	4600	5800	До 500	90—150
АЦ, армированный стеклосеткой	1,6—1,8	2750—5400	2600—4420	2300—5660	67—450	80—85

Композиции винакрила являются частично спитыми привитыми блок-сополимерами. Процесс превращения в твердую пластическую массу происходит за счет набухания частичек полимера в мономере с превращением жидкой текучей композиции в желатиноподобную массу (гель) и последующей полимеризации мономера.

Мономеры или смесь мономеров вводятся в композиции в количестве 35—40 весовых частей. Основным мономером является метиловый эфир метакриловой кислоты (метилметакрилат) марки В-4. Добавление стирола позволяет использовать тонкодисперсные полимеры; присутствие винилацетата и акрилонитрила ускоряет набухание и желатинизацию полиметилметакрилата.

Полимеры или смесь полимеров в композициях составляют 60—65 весовых частей. Большое значение имеют форма частиц и дисперсность полимеров. Наименьшую вязкость приобретают композиции при строго сферической форме частиц, так как набухание начинается с поверхности. Набухание некоторых дисперсных полимеров — полистирола, полихлорвинилацетата, происходит быстро, поэтому они добавляются для повышения вязкости композиций. В качестве загустителей применяются, кроме того, перхлорвиниловая смола, полимонохлорстирол, сополимеры стирола, поливинилацетат и другие смолы, растворяющиеся в мономере. Поливинилхлорид набухает в мономере только при нагреве, связываясь с массой в одно целое.

Набухание основного полимера — бисерного полиметилметакрилата марки Л-1 происходит сравнительно медленно и определяет срок жизни или время подвижности композиций до гелеобразования, обычно от 3 до 10 мин. Это время используется для заливки в форму при «свободном» литье. В стадии глубокой желатинизации масса может быть переработана в изделия только прессованием.

Кроме основных компонентов в композиции вводятся пластификаторы, инициаторы, смазки, красители и пигменты.

Полимеризация в зависимости от состава производится при температуре от 100 до 150° и давлениях от 5 до 25 $\frac{кг}{см^2}$ с последующим охлаждением под давлением до 30—40°. При введении ускорителей полимеризацию можно вести без нагрева за счет внутреннего тепла, выделяющегося при реакции полимеризации.

Разработаны различные марки композиций:

винакрил А — литьевые композиции на метилметакрилате с акрилатным бисерным порошком марки Л-1;

винакрил АП — те же композиции с добавлением полихлорвиниловой смолы;

винакрил П — самозатухающие композиции с полихлорвиниловой смолой без акрилатного порошка;

винакрил У — ударопрочные композиции с нитрильным каучуком;

винакрил АЦ — ударопрочные композиции с поливинилацетатами;

винакрил АТ — модифицированные теплостойкие композиции;

винакрил В — композиции на винилацетате;

винакрил С — композиции на стироле;

винакрил Д — эластичные композиции на дибутилфталате;

винакрил Б — эластичные композиции на бутилметакрилате.

Теплостойкими композициями винакрила с введением сшивающих агентов занимаются в Институте высокомолекулярных соединений АН УССР. Наибольший интерес представляют винакриловые стекло- и лавсанопласты на основе различных композиций винакрила.

Научные организации еще мало занимаются перспективными композициями винакрила. Глубокое изучение механизма процессов, происходящих при совмещении различных продуктов в разных условиях полимеризации, и роли отдельных составляющих позволит не только улучшить композиции, но и получать их с заранее заданными свойствами нужного качества.

Для этой цели необходимо запланировать научно-исследовательские темы по изучению композиций винакрила ведущим институтам, занимающимся разработкой и изучением высокомолекулярных полимерных материалов, а для широкого внедрения композиций винакрила в промышленность организовать централизованные, хорошо оснащенные мастерские по изготовлению деталей из полимер-мономерных композиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. К. Кошевой. Литье строительно-архитектурных деталей из пластмасс.— Строительные материалы, 1958, № 7, стр. 3—6.
2. О. К. Кошевой. Литье архитектурных и технических деталей, скульптуры и предметов декоративно-прикладного искусства из полимеров.— Пластические массы, 1960, № 9, стр. 42—47.
3. О. К. Кошевой, Н. М. Мейтин, И. Я. Бялер. Пластические массы в строительстве, архитектуре и скульптуре. Киев, Госстройиздат УССР, 1959.
4. М. Н. Шильник и Э. Ф. Вольский. Судовая мебель из пластмассы ЛКФ-1.— Судостроение, 1961, № 10, стр. 50—53.
5. В. В. Царинников, Г. Н. Иванов, А. Ф. Животовский. Судовая мебель из пластмасс.— Пластические массы, 1960, № 7, стр. 50—54.
6. В. А. Благов, В. А. Ткаченко, В. С. Кудрец. Изготовление судовой пластмассовой мебели методом пневмоформования.— Судостроение, 1964, № 5, стр. 44—46.
7. О. К. Кошевой, Р. А. Леви. Применение полимер-мономерных композиций полихлорвинилакрилата в киноаппаратуре.— Техника кино и телевидения, 1964, № 7, стр. 22—31.

РОЛЬ ПОЛИМЕРОВ В СОВРЕМЕННОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ

кандидат философских наук

Р. В. ГАРКОВЕНКО

«Полимеры» — один из тех, в недавнем прошлом чисто научных терминов, которые в наше время, подобно «атому», «электрону», перестали быть понятными только специалистам и прочно вошли в повседневный словарный обиход самых широких слоев населения. Стремительное вторжение полимерных материалов буквально во все области производства и быта характеризуется нередко как наступление «века полимеров». Выявление места и роли полимерных материалов в революционных преобразованиях современного производства необычайно важно не только для более глубокого понимания сущности научно-технической революции, но и для исследования общих закономерностей технического прогресса.

Полимеры как фактор технического прогресса

Вопрос о роли полимеров в происходящей научно-технической революции — один из конкретных аспектов общего вопроса о месте и роли вещества, материалов в развитии производства, в техническом прогрессе.

Роль вещества, материалов в производственной деятельности людей двойственна. Вещество участвует во всяком производственном процессе и как предмет труда, и как средство труда. В своей производственной деятельности люди преобразуют вещества природы в различные материальные блага при помощи веществ же. Эта двойственность участия вещества в производстве и определяет основные направления (обрабатываемые вещества и средства труда) воздействия растущего применения полимеров на развитие техники и производства в целом. Применение полимеров и в виде предметов труда, и в виде средств труда имеет целый ряд особенностей и технико-экономических преимуществ.

Оценивая влияние материалов на развитие техники, необходимо учитывать и то обстоятельство, что в производстве вещество не остается просто инертной, пассивной «плотью» обрабатываемого предмета или орудия труда. И в роли предметов труда, и в роли орудия труда вещество «работает» — работают, используются людьми с определенной целью его свойства: твердость, упругость, горючесть, электропроводность, жаростойкость, химические и другие свойства. Свойства обрабатываемых материалов и материалов орудий труда, свойства, проявляющиеся с естественной, с объективной необходимостью во взаимодействиях вещественных предметов, используются людьми как средства для достижения желаемых результатов труда, для изготовления жизненно необходи-

мым обществу предметов, не находящихся в природе в готовом виде или в достаточном количестве. Игнорируя или недооценивая эту двойственность и «активность» участия вещества в трудовой деятельности людей, нельзя понять действительной роли материалов в развитии техники, в развитии производительных сил общества.

Среди других групп вещества полимеры занимают исключительное место, выделяясь необычайным многообразием видов и специфичностью сочетания свойств (их «букета» в том или ином материале). Развитие производства химических полимеров еще более обогатило группу этих материалов и открыло поистине безграничные возможности дальнейшего ее пополнения. Это богатство свойств и видов обуславливает то, что буквально нет ни одной области использования веществ человеком, где бы не участвовали полимеры. Поэтому рост применения полимерных материалов накладывает более или менее заметный отпечаток на все области производства, в том числе и такие, где характер обрабатываемых веществ в течение многих столетий и даже тысячелетий не претерпевал сколько-нибудь заметных изменений (например, текстильное, швейное, обувное производство). Но главное — это многообразие свойств и их комбинаций, их сочетаний означает, что у полимеров особенно большие возможности и перспективы в отношении их «работоспособности», их участия в производстве. Не случайно природа в ходе длительной эволюции «выбрала» именно полимерные вещества (белки, нуклеиновые кислоты, целлюлоза и др.) в качестве самых «ответственных» конструктивных материалов для наивысших своих «творений» — живых существ. Полимеры выполняют самую «тонкую», самую «квалифицированную» работу в процессах жизнедеятельности живых организмов. «Работоспособность» полимеров используется пока еще не в полную силу, перспективы же ее повышения поистине необозримы.

Одна из конкретных форм практического использования специфических свойств полимерных материалов — это существенные преобразования в организации и технологии ряда производств (строительство, производство разнообразного оборудования, одежды, обуви и др.). Это, в частности, уменьшение числа механических операций, облегчение условий формования изделий, снижение отходов и, особенно, обеспечение благоприятных возможностей для развития механизации и автоматизации. Полимеры — материалы больших возможностей, а реализация и все более полное использование этих возможностей — один из важных факторов, обеспечивающих материальную, вещественную основу для дальнейшего развития техники, для все более полной передачи трудовых функций человека специальным техническим устройствам («работающим» веществам).

Для понимания роли полимеров в развитии техники необходимо учитывать еще одно важное обстоятельство. Дело в том, что

уже начиная с эпохи неолита и особенно с эпохи бронзы в изготовлении средств труда все шире стали применяться искусственные материалы, изготавливаемые самими людьми путем физико-химических превращений вещества.

Никак нельзя согласиться с довольно распространенными представлениями о том, что искусственные материалы человечество стало применять сравнительно недавно¹. Совершенствование вещественного базиса техники на основе применения новых и новых видов искусственных материалов — составная часть исторического процесса совершенствования орудий и средств труда. В изготовлении орудий труда люди еще в глубокой древности перестали довольствоваться только материалами, имеющимися в природе в готовом виде, и сами стали создавать все большее количество нужных материалов с улучшенными свойствами и более удобными их сочетаниями. Бурные перемены в вещественном базисе современного производства говорят лишь о новом этапе применения искусственных материалов и развития химизации, а не о том, что искусственные материалы начали создаваться лишь в наше время.

Более того, можно прямо сказать, что широкое практическое применение тех или иных материалов начиналось, когда удавалось найти способы искусственного изготовления их или аналогичных им материалов. Хотя в природе некоторые металлы встречаются в виде самородков, но настоящая эра металлов началась, когда люди сами стали их изготавливать, выплавляя из руд. Даже применение каменных материалов стало более разнообразным с тех пор, как стали получать искусственные камнеподобные материалы — керамику, кирпич, бетон, фарфор и т. д.

Аналогична и история полимеров. Сначала нашли применение природные полимерные материалы, позже появились и искусственные. Дубленая кожа, бумага, резина, искусственный шелк — все это примеры искусственных полимерных материалов, полученных путем физико-химической переработки природных полимеров. Но особенно большие перспективы открыл синтез полимеров, т. е. изготовление их химическим путем из веществ, не являющихся полимерами (получение полимеров на основе переработки природного газа, каменного угля, нефти, извести и т. д.). Химический синтез распахнул двери «веку полимеров».

Но рост масштабов применения полимеров идет в ногу с развитием химизации производства не только потому, что химические превращения вещества позволяют пополнять ассортимент полимерных материалов. Дело в том, что у полимеров (как и у других материалов) практическое применение каких-либо свойств нередко затрудняется наличием ряда других свойств. И только приме-

¹ См., например, Ю. П. Конюш а я. Технический прогресс и создание материально-технической базы коммунизма. М., 1958, стр. 449; Г. Н. Волк о в. Эра роботов или эра человека? М., 1965, стр. 45.

нение химических превращений, изменяющих свойства вещества (что собственно и составляет содержание химизации производства), позволяет преодолеть подобные противоречия между эксплуатационными и технологическими свойствами материалов. Так, ценная в эксплуатации эластичность каучука крайне затрудняет изготовление изделий из него, отрицательно сказывается на его технологических свойствах. Поэтому для получения изделий из каучука, обладающих эластичностью, каучук сначала лишают эластичности пластикацией. Полученная пластичная резиновая смесь легко формуется в изделия, при дальнейшей химической обработке которых (вулканизации) свойство пластичности, вредное в условиях эксплуатации, исчезает и восстанавливается утраченная эластичность. Таким образом, преимущества полимерных материалов, их технико-экономическая эффективность — это в известной мере проявление технико-экономических преимуществ химической технологии, обеспечивающей огромные возможности не только в совершенствовании вещественного субстрата нужных обществу изделий, но и в процессах формования этих изделий.

Двойственный характер участия, «работы» вещества в производстве, а также то обстоятельство, что создание искусственных материалов, использование химических превращений является важнейшим способом повышения «работоспособности» используемых в производстве материалов, и обуславливают «внутренний механизм» влияния материалов и изменений в вещественной основе производства на развитие техники и производительных сил общества.

Появление нового вида полимерных материалов с необходимостью требует создания специальной техники. Это и приспособления для переработки его в изделия и для изготовления этого полимера, поскольку новые полимеры это, как правило, материалы искусственные. Кроме того, производство искусственных полимеров довольно энергоемко. Это косвенно вызывает необходимость дальнейшего совершенствования энергетической техники, повышения ее эффективности, стимулирует поиски и освоение новых источников энергии.

Но этим не исчерпываются внутренние стимулы «саморазвития» техники и производства в связи с решением проблемы материалов. Для создания соответствующих технических устройств и повышения их эффективности требуются специальные материалы. Таким образом, появление в ответ на требования производства новых полимерных материалов становится источником новых требований к материалам, к технике. Рост применения полимерных материалов способствует развитию производства не только потому, что открывает возможности создания более эффективных технических конструкций и применения более прогрессивной технологии, но и потому, что сам по себе является внутренним стимулом дальнейшего технического прогресса, его «самодвижения».

Специфические особенности полимерных веществ — основа их роли в развитии современного производства

Чтобы понять, почему именно полимерные материалы приобретают на современном этапе производства такое большое значение для развития техники и материальной культуры, попытаемся еще несколько детальнее разобраться в характере использования вещества, материалов в трудовой деятельности людей.

История технического прогресса в определенном отношении является историей того, как человек ставил себе на службу все новые свойства вещества, используя их как орудие своей власти над природой, как средства для приспособления предметов природы к потребностям общества.

Долгое время неясными были причины, обуславливающие наличие разных свойств у разных материалов. Только в прошлом веке и особенно в нашем стала раскрываться связь свойств вещества с внутренним строением. Теперь известно, что вещество построено из множества различных микрочастиц: атомов, молекул, ионов, электронов, ядер, макромолекул и т. д. Таким образом, любой кусок вещества, материала (кристалл, деталь станка, слиток металла и др.) — сложная «микроструктура», состоящая из мельчайших, невидимых невооруженным глазом частиц. И эта непосредственно неощутимая микроструктура тоже, как оказалось, участвует в функционировании любого технического устройства. Она участвует, определяя, обуславливая механические, электрические, химические, тепловые и другие свойства материала, используемые в том или ином техническом устройстве и производственном процессе. Но если конструкция технических устройств (их «макроструктура» — порядок связи деталей, узлов, блоков) всегда была доступна сознательному управлению, то работа «микроструктур» долгое время использовалась и управлялась по существу стихийно, бессознательно, тем более что о ее характере и даже существовании до недавнего времени не было сколько-нибудь ясных и достаточно объективных представлений. Конечно, при замене в орудиях труда одного материала другим, с лучшими свойствами, происходила замена одной микроструктуры другой. Получая путем химических превращений из одних веществ другие, качественно иные, человек по существу производил коренную перестройку микроструктуры вещества, хотя часто и без всякого представления о том, что и как внутри вещества изменяется и преобразуется.

Теперь развитие науки сделало тонкую внутреннюю конструкцию вещества доступной для сознательной, целенаправленной деятельности людей. Это проявляется в создании материалов на заказ с нужными свойствами (т. е. с определенной внутренней структурой). Появление невиданного раньше множества искусственных материалов — закономерное следствие того, что создание

новых материалов в отличие от прежних поисков вслепую и наощупь стало в сущности подобным работе архитектора и конструктора, оперирующего понятиями, молекулами, атомами, радикалами и другими частицами. В работе и конструировании современных технических устройств (например, в радиоэлектронике, в ядерной энергетике и т. д.) учитываются и используются действия, движения и превращения разнообразных микрочастиц вещества.

Все эти разнообразные микрочастицы вещества стали для современного человека своеобразными предметами и средствами труда. Сознательное управление действиями разнообразных микрочастиц в производстве — это качественный скачок в развитии производительных сил общества и один из существенных моментов происходящей научно-технической революции. Дж. Бернал так оценивает эту характерную тенденцию развития современной техники: «До конца XX века молекулы должны стать столь же удобоиспользуемыми, какими были рычаги, зубчатые колеса и цилиндры в XIX веке»².

Атомы, электроны, ионы, молекулы, макромолекулы — эти недоступные непосредственному ощущению человека частицы вещества становятся подвластным орудием в его производственной деятельности лишь при наличии системы научных знаний, достаточно полно отражающих картину объективных закономерных связей свойств вещества с его микростроением, с движением и взаимодействием микрочастиц. Так, наука о веществе, овеществляясь в сознательно управляемой человеком работе микрочастиц вещества, а через них — и в свойствах макротел и работе макроорудий труда, становится непосредственной производительной силой.

Решающие сдвиги в использовании полимеров связаны с открытием в 20-х годах XX в. того, что эти вещества состоят из особого рода частиц — макромолекул. Синтез полимеров, создание огромного множества новых полимерных материалов (подсчитано, что в настоящее время чуть ли не каждые десять минут химики синтезируют новый полимер) на основе изучения макромолекул стали в сущности сознательно управляемыми процессами сооружения специальных «микроструктур» из макромолекул и других частиц вещества.

Характерное для современного производства превращение микрочастиц вещества в своеобразные предметы и средства труда имеет особенно многообещающие перспективы именно в использовании макромолекул. Макромолекулы содержат многие тысячи, а иногда и миллионы химически связанных атомов. К тому же своеобразен порядок, способ их связи: это тип нити, длинной цепочки (более или менее разветвленной). В такой цепочке отдель-

ные группы атомов, достаточно удаленные друг от друга, могут перемещаться в пространстве или химически взаимодействовать относительно самостоятельно, оставаясь при этом связанными в единое целое. Это проявляется, в частности, в гибкости макромолекул, в их способности довольно значительно (в пределе — от вытянутой нити до свернутого клубка) изменять свою форму. Благодаря таким особенностям строения и формы макромолекула в разнообразных физических и химических процессах проявляет себя двояко: с одной стороны, как молекула, как микрочастица из химически связанных атомов, а с другой — как макротело, как конгломерат из множества (подчиняющегося уже статистическим закономерностям) относительно самостоятельных молекулярных частиц. Такая двойственность — самая характерная черта макромолекул. Макромолекула, таким образом, оказывается очень гибкой (и в буквальном и в переносном смысле), динамичной и вместе с тем достаточно прочной системой из химически связанных атомов. Наличие огромного числа составных частей позволяет сочетать в одной частице множество разнообразных химических и физических свойств (особенно, если звенья макромолекулярной цепочки не одинаковые, а химически различные группы атомов).

Специфика структуры макромолекул и обеспечивает те истинно безграничные возможности варьирования свойств у полимеров, каких нет ни у одной из других групп вещества. Благодаря сочетанию гибкости, лабильности и разнообразия физико-химического поведения с прочностью, целостностью и согласованностью всего образования, макромолекула сама оказывается подобной сложным техническим устройствам, способным выполнять множество операций. Такого специфического и гибкого сочетания свойств разнообразных микрочастиц вещества и свойств макротела (как совокупности огромного числа микрочастиц) нет ни у атомов, ни у молекул, ни у кристаллов.

Эти особенности макромолекул оказались важнейшим условием для возникновения биологических структур на определенной стадии эволюции материи. Макромолекулярную природу имеют частицы вещества, играющие важнейшую роль в жизнедеятельности организмов. На использовании специфических особенностей макромолекул белков (сокращаться или растягиваться в зависимости от кислотности окружающей среды) основано действие мышц — единственной из известных в природе систем, в которой так эффективно осуществляется непосредственное превращение химической энергии в механическую работу.

Специфические особенности макромолекул создают реальную материальную, вещественную основу для использования «опыта» природы в «конструировании» живых организмов для дальнейшего совершенствования технических устройств. Специалисты по бионике уже пытаются, например, для увеличения скорости мор-

² Дж. Бернал. Наука в истории общества. М., ИЛ, 1957, стр. 454.

ских судов создать полимерную обшивку, работающую наподобие кожи дельфинов, которая обеспечивает им высокую быстроходность. По мысли академика Н. Н. Семенова, например, можно представить себе создание из искусственных полимерных материалов машин совершенно нового типа, осуществляющих непосредственное превращение химической энергии в механическую по аналогии с процессами сокращения и расслабления мышечных волокон. Эти машины окажутся более приспособленными для разного рода тонких работ, чем существующие, и будут обладать гораздо более высоким к. п. д.³ В таких машинах (модели их демонстрировались на выставках) механическую работу совершает сам конструкционный материал, используя химическую энергию сжатия и выпрямления макромолекул под влиянием изменения кислотности среды. Передающими деталями такого устройства являются не шестерни, не поршни, а длинные гибкие макромолекулы. Само рабочее вещество, конструкционный материал становится здесь орудием труда, совмещая и двигатель, и рабочую машину. Тот же принцип может быть использован для радикального преобразования существующих грузоподъемных, транспортных и других устройств в своеобразные полимерные машины: «На смену современной „макромашины“ в будущем должна прийти молекулярная химическая микромашинка», — подчеркивал еще в 1934 г. Н. Н. Семенов⁴. Но, пожалуй, точнее будет сказать, что не на смену, а на помощь, которая уже идет от полимеров. Применение полимерных материалов в автоматических системах откроет возможность создания принципиально новых регулирующих устройств, где будут использованы не только взаимопереходы механической и физической форм движения, но и химической в механическую и обратно, а также многие принципы работы живых организмов. Это позволит еще больше и эффективнее передавать машинам трудовые функции человека в производственном процессе и приведет к дальнейшим изменениям характера труда.

Академик М. Г. Струмилин очень верно подметил, что чудесные свойства макромолекул — один из важнейших вещественных элементов технического прогресса на современном этапе⁵.

Сознательное управление макромолекулами полимеров, их действиями и превращениями — основа для дальнейших преобразований и в технологии производства и в конструкциях орудий труда.

³ Н. Н. Семенов. Будущее человека в атомном веке. — Вестник АН СССР, 1958, № 11.

⁴ Н. Н. Семенов. Молекулярно-электрохимические машины — машины будущего. — Фронт науки и техники, 1934, № 4, стр. 52.

⁵ «Социально-экономические проблемы технического прогресса». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 37.

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

кандидат химических наук

А. Ф. НИКОЛАЕВ

Органическая химия является одним из важнейших разделов современной химии и химической технологии, а одним из основных направлений в ней становится химия полимеров.

Сейчас трудно представить, какие успехи будут достигнуты в создании и применении новых полимеров, но можно с уверенностью сказать, что они будут весьма значительными. В последнее время уже найдены новые способы использования существующих пластмасс и синтезированы полимеры с уникальными свойствами по прочности, тепло- и термостойкости.

Всесторонняя химизация — одна из самых характерных особенностей современного этапа развития народного хозяйства, причем первостепенное значение приобретают пластические массы. Пластмассы призваны решить множество проблем, связанных с техническим прогрессом всех отраслей народного хозяйства, и увеличить производство товаров народного потребления.

Основу пластмасс составляют органические материалы — полимеры, получаемые с помощью различных методов органической химии из продуктов переработки нефти, природного газа, каменного угля, древесины и некоторых сельскохозяйственных отходов.

Производство и качество пластмасс

Мировое производство пластических масс, в 1966 г. достигшее 13 млн. т, развивалось в нашем столетии следующим образом:

Год	Тыс. т	Год	Тыс. т
1900	20	1958	4 600
1929	80	1960	5 500
1938	300	1962	8 500
1948	980	1963	10 500
1956	3760	1966	13 000

Объем производства пластмасс в ряде стран в 1965 г. был следующим:

Страна	Тыс. т	Страна	Тыс. т
США	5 160	Италия	850
ФРГ	1 950	СССР	821
Япония	1 620	Франция	677
Англия	933		

полимеры и получению изделий высокого качества. Из-за этого наше народное хозяйство несет большие потери.

Улучшение качества пластмасс — одна из главных народно-хозяйственных задач, определяющая рост производительности общественного труда и наиболее полно удовлетворяющая потребности промышленности и сельского хозяйства.

Опыт показал, что качество материалов и изделий из них зависит от прогрессивности обязательных государственных стандартов. Поэтому постановление правительства, предусматривающее введение в нашей стране единой системы стандартизации, поможет добиться в ближайшие годы улучшения качества пластмасс. До сего времени имеются стандарты лишь на 40% пластмасс, выпускаемых химическими заводами. В ряде случаев зафиксированные в них требования к качеству ниже, чем в зарубежных стандартах. Ближайшей задачей является разработка новых стандартов и пересмотр старых с целью приведения их до уровня лучших мировых.

Промышленность пластмасс быстро развивается, но научно-исследовательские и проектные институты все еще недостаточно занимаются вопросами совершенствования отдельных процессов, а в ряде случаев и всей технологии действующих предприятий. Нельзя допускать, чтобы создаваемые мощности базировались на несовершенной существующей или несколько подновленной технологии. Нужны технически новые преимущественно непрерывные процессы, основанные на глубоком знании химизма и кинетики реакции и на оптимальных параметрах.

Если глубже взглянуть в работу многих институтов и отдельных лабораторий, то окажется, что большинство сил и средств тратится на создание новых полимеров, не отличающихся сколько-нибудь значительно по химической природе и свойствам от существующих, и неоправданно мало внимания уделяется модифицированию существующих полимеров и их взаимному совмещению. При этом искусственно создаются широкий ассортимент посредственных пластмасс и обилие новых разработок, остающихся лежать на полках в виде отчетов, которые не удастся внедрить в ближайшие 10—20 лет.

Распыление научных сил препятствует глубокому изучению полимеров и их композиций, а также созданию в минимальные сроки совершенной технологии производства действительно ценных материалов, объем производства которых должен составить внушительную цифру в предстоящем десятилетии.

За последние десять лет в нашей стране исследователи разработали свыше сорока марок ионообменных смол, мало чем отличающихся друг от друга по качественным характеристикам, химической природе и технологии производства. А для народного хозяйства сейчас требуется не более десятка марок таких смол.

Быстрое увеличение производства пластических масс и необ-

ходимость их переработки потребовали привлечения большого числа специалистов для разработки новых типов оборудования, создания новых технологических режимов, проведения экспериментальных и исследовательских работ. Поэтому одна из самых главных и наиболее трудных проблем в промышленности пластмасс — переработка получаемых полимеров в готовые изделия и рациональное применение их в народном хозяйстве.

Применение пластмасс

Широкое внедрение пластических масс в технике и промышленности способствует решению многих технических задач, в том числе снижению веса машин и приборов, улучшению их качества и внешнего вида. Во многих случаях могут быть по-новому решены конструкторские задачи и созданы не известные ранее изделия. Многие пластмассы конкурируют с черными и цветными металлами. Три основных типа термопластов — полиэтилен, поливинилхлорид и ударопрочный полистирол — вытесняют металлы при изготовлении труб, предметов санитарии, облицовки холодильников, контейнеров и других изделий. О свойствах некоторых термопластов можно судить по следующим данным.

Свойство	Полиэтилен	Поливинилхлорид	Ударопрочный полистирол
Плотность, кг/м ³	920—960	1380—1400	1100—1150
Предел прочности, кг/см ² при растяжении	120—400	400—600	280—450
» изгибе	120—380	900—1200	600—1100
» сжатии	125—210	800—1600	
Относительное удлинение при разрыве, %	150—900	10—25	20—70
Удельная вязкость, кг·см/см ² . . .	Не лом.	10—20	12—80
Твердость, кг/мм ² по Бринеллю	—	13—16	9—15
» Шору	45—70	—	—
Теплостойкость по Мартенсу, °С . .	—	65—70	70—75
Водопоглощение, %	0,01	0,1	0,07—0,5

Самые разнообразные пластмассы используются в различных отраслях машиностроения (в основном в электротехнической и кабельной промышленности, автомобилестроении и приборостроении); в 1963 г. их потребление составило 57% всего количества пластмасс, расходуемых в народном хозяйстве. Несколько меньше пластмасс требуется для химического машиностроения, вагоностроения, тракторного и сельскохозяйственного машиностроения, для угольного, текстильного и легкого машиностроения. Ниже приводятся примеры применения пластмасс в некоторых отраслях промышленности.

Электротехническая промышленность. Более 25% всех производимых у нас синтетических смол и пластмасс используется в электротехнической промышленности, в основном в качестве электроизоляционных и конструкционных материалов. За последние 30 лет электротехника развивалась в тесной взаимосвязи с развитием пластмасс. Без появления ряда новых полимеров невозможно было создать многие специфические изделия электротехники. В свою очередь эта отрасль машиностроения, предъявляя повышенные требования к полимерам, способствует развитию исследований в области пластмасс.

Полиэтилен благодаря хорошим диэлектрическим свойствам определил развитие ультракоротковолновой техники, а фторопласты с их уникальными свойствами остаются незаменимыми материалами в высокочастотной технике.

Благодаря пластмассам стало возможно осуществить миниатюризацию — уменьшение размеров конструкций приборов и изделий при одновременном повышении их чувствительности. Этому способствовали высокий уровень развития электроники и возможность применения пластмасс в виде пленок и пластин — подложек в печатных схемах. Размеры приборов в ряде случаев при этом удалось уменьшить в 10 раз. В настоящее время успешно развивается микроминиатюризация, позволяющая еще уменьшить размеры приборов, в которых вся микромодульная техника, собранная в отдельные узлы, для механической и химической защиты заливается синтетической смолой.

Пластмассы сыграли большую роль также в решении проблем конструирования и изоляции транзисторов и трансдукторов, элементов счетно-решающих машин, вычислительных установок с их запатентованными устройствами и других совершенных приборов.

Ниже представлены основные виды пластмасс, применяемых в качестве изоляционных и конструкционных материалов.

Электроизоляционные материалы применяют в виде пленки, пенопластов и изделий, изготовленных литьем под давлением, экструзией и отливкой в формы, а также в виде лаков.

Пленки — полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, полиэтилентерефталат (лавсан), полиамиды, поликарбонаты, политетрафторэтилен, поливинилфторид, ацетатцеллюлоза и гидратцеллюлозы.

Пенопласты — поливинилхлорид, полиэтилен, полистирол.

Изделия — поливинилхлорид, полиэтилен, полипропилен, ненасыщенные полиэфирные.

Лаки — полиамиды, полиуретаны, кремнийорганические, эпоксидные и фенолоформальдегидные смолы, сополимеры фторированных непредельных углеводородов, поливинилформаль.

Конструкционные материалы используются в виде листов, пластин, профилей и труб, литых изделий и прессованных деталей.

Листы, пластинки, профили и трубы — слоистые пластики на основе мочевиномеламинформальдегидных, фенолоформальдегидных, эпоксидных и кремнийорганических смол, ненасыщенных полиэфиров и различных совмещенных смол. Наполнителями служат бумага и ткани: стеклянные, асбестовые, целлюлозные. К конструкционным материалам относится поливинилхлорид (винипласт); литые изделия — ненасыщенные полиэфирные, эпоксидные смолы; прессованные изделия — аминопласты, фенопласты, премиксы на основе ненасыщенных полиэфиров, полистирол и сополимеры стирола, полиметилметакрилат, полиформальдегид, политетрафторэтилен, полипропилен.

Кабельная промышленность начала применять пластмассы сразу же после появления термопластичных и нехрупких материалов. Вначале их использовали в качестве заменителей шелка, бумаги, резины на основе натурального и синтетического каучука. Затем на их основе получили провода, кабели связи, монтажные и силовые кабели, покрытые пластифицированным поливинилхлоридом, сплошным и пористым полиэтиленом, полипропиленом, кремнийорганическими смолами.

Они обладают высокими изоляционными свойствами даже в условиях повышенной влажности, более высокой температурой эксплуатации, длительным сроком службы, снижением трудоемкости при нанесении изоляции и небольшим весом изделий по сравнению с ранее применяемыми материалами.

Основной задачей кабельной промышленности является замена свинца, потребление которого превышает 100 тыс. т в год, пластмассами. Кроме того, пластмассовый кабель обладает рядом преимуществ: легкостью, гибкостью, меньшим коэффициентом трения, что существенно облегчает протяжку кабеля в подземных коммуникациях, его укладку и т. д.

Опыт показал, что применение пластмасс во многих случаях приводит к значительному экономическому эффекту. Так, выпуск электродвигателей массовых серий мощностью от 0,25 до 100 кв, в которых изоляцией служат лавсановые пленки, стеклолакоткани на эпоксидных, полиэфирных лаках и пропиточные полиэфирные лаки, позволяет сэкономить такое количество электротехнической стали, обмоточной меди, алюминия, чугуна и стального проката, которого хватило бы на дополнительный выпуск более 450 тыс. электродвигателей.

Электроизоляционные материалы на основе кремнийорганических полимеров в крановых электродвигателях постоянного тока дают экономию: электротехнической стали — 25%, обмоточной меди — 18%, изоляционных материалов — 24%, листовой стали — 25%. При тех же габаритах двигателей они позволяют увеличить их мощность в 1,5 раза и увеличить срок службы в 6 раз.

Каждая 1000 т эпоксидных смол, применяемых в электротехнической промышленности, высвобождает 2700 т черных и 665 т

цветных металлов. От применения слюдинита на основе эпокси-диэфириных смол в 1962 г. электротехническая промышленность получила более 1,5 млн. руб. экономии.

Автомобилестроение. Пластические массы широко применяются в автомобилестроении. В основном они используются здесь для замены цветных металлов и их сплавов в отдельных узлах двигателей и шасси. В последнее время их начинают использовать для замены листовой стали при изготовлении кузова. До 350 деталей может быть изготовлено из пластмасс. Это штурвалы, ручки, облицовочные детали, панели приборов, пепельницы, шестерни распределительного вала, втулки, детали электро- и радиоаппаратуры, аккумуляторные баки и детали к ним и т. д. С помощью специальных паст и мастик производится выравнивание поверхности и исправление дефектов кузова. Инструментальный оснастка (вытяжные и формовочные штампы, контрольные приспособления, литейные модели, стержневые ящики и др.) также изготавливается из пластмасс.

Хотя расход пластмасс на одну автомашину в среднем еще невелик, но он неуклонно возрастает с каждым годом. Так, например, в США в 1940 г. расход их составлял 1,8 кг, в 1945 г. — 2,7 кг, в 1955 г. — 5—6 кг, в 1961 г. — свыше 9 кг, в 1962 г. — более 11 кг, в 1963 г. — 12,5—13,5 кг, в 1965 г. — 18—20 кг. Предполагается, что эта цифра возрастет к 1970 г. — до 27—30 кг.

В автомобилестроении применяются следующие пластмассы: amino- и фенопласты, этилцеллюлозный и ацетилцеллюлозный этрол, полистирол, органическое стекло, эпоксидные смолы, полиамиды, стеклопластики на полиэфириных, эпоксидных и других связующих. Новыми перспективными материалами являются: ударопрочный полистирол, полипропилен и полиформальдегид. Ударопрочный полистирол обычного типа или с повышенной теплостойкостью и ударной прочностью, а также с металлизированной поверхностью, благодаря относительной дешевизне, прочности, низкому крипу, красивому внешнему виду, может найти широкое применение для изготовления внутренних панелей и облицовок, щитков, решеток радиоприемника, коробок, плафонов, прокладок оконных и дверных ручек, выключателей и других изделий.

Эффективность применения здесь пластмасс может быть иллюстрирована следующими примерами. Крыльчатка, изготовленная из металла, весит 535 г. На ее отливку затрачивается 1370 г металла. Сначала готовят форму и заливают в нее металл, потом на токарном станке подрезают торцы лопастей и ступицы, фрезеруют пазы. В стружку уходит 835 г металла. Аналогичная крыльчатка из пластика весит всего 100 г и стоит вдвое дешевле. На Горьковском автозаводе ручки тяги жалюзи радиатора и замка капота прессуются из пресспорошка К-18-2. Ранее же они отливались под давлением из цинкового сплава и хромировались. Применение пластмассы позволило снизить трудоемкость этих изде-

лий, сократить расход дорогостоящего металла и сэкономить значительные средства.

На всех грузовых автомобилях ГАЗ намечено изготавливать наружные дверные ручки из прессматериала ФКП-2. Это позволит сократить расход цветного металла и получить значительную экономию. Крышки аккумуляторных батарей прессуют из «монолита», что дает экономию стального листа в 1 кг на каждый автомобиль «Волга». Облицовочные рамки ветрового окна «Волга» обладают сложными пространственными формами. Для их изготовления из стального листа требуются 14 штампов и дополнительная ручная доводка. Замена стали прессматериалом ФКП-2 резко снижает стоимость оснастки и трудоемкости детали.

Из композиции АГ-4 намечается изготовление деталей центробежного масляного фильтра нового грузового автомобиля ГАЗ-52, деталей ручного трюмного насоса автомобиля ГАЗ-46 и распорных втулок механической коробки передач.

Проверяется применение капрона во втулках амортизаторов, рессор, шкворней поворотных кулаков шестерен маслососа и спидометра, втулки крестовины карданного вала. В тех случаях, когда происходит чрезмерный нагрев деталей, следует применять капрон в смеси с теплопроводящими порошками меди, алюминия, свинца, графита и др. На Киевском авторемонтном заводе № 1 из капрона ежемесячно изготавливают более 10 тыс. изделий: втулки, шестерни, краники, масленки и другие детали для автомобилей, которые раньше делали из цветного металла. Рессорные капроновые втулки служат вдвое дольше металлических. Ранее металлическую втулку приходилось менять через каждые 15 тыс. км пробега, а теперь эта маленькая деталь устранила простои машины для смены втулок.

В последнее время пластические массы применяют для изготовления штампов, пригодных для оформления автомобильных деталей, в том числе и металлического кузова. При производстве легкового автомобиля необходимо иметь около 300 крупных, 900 средних и 2000 мелких штампов. На их изготовление затрачивается около 1 млн. час. и требуются копировально-фрезерные и другие сложные станки. Затраты на них оправдываются только при массовом производстве.

Основанием пластмассовых штампов служит стальная плита, на которой расположена пластмасса (фенольные, эпоксидные или полиэфириные смолы со стекловолокном в качестве наполнителя). Наиболее экономичным методом изготовления пластмассового штампа является метод отливки специальных компаундов, состоящих из эпоксидной смолы, наполнителя, пластификатора и отвердителя. После отверждения компаунда в металлической, деревянной или гипсовой форме, отвечающей виду изделия, пластмассовый штамп вынимается из формы и устанавливается на стальную плиту. Почти исключается необходимость в механической его

обработке. Половину веса штампа составляет пластмасса, и поэтому общий вес его в 4—5 раз ниже стального, стоимость значительно снижается, а время изготовления сокращается в 4—5 раз. За рубежом широко применяют формовочные и вытяжные пластмассовые штампы, а также контрольные приспособления.

Проведенные испытания пуансона из пластмассы для крыши автомобиля «Москвич» показали его эффективность; даже после изготовления 8840 деталей пуансон оказался годным для дальнейшей работы (износ составил 0,2—0,25 мм). Ремонт и восстановление первоначальных размеров пластмассовых штампов не сложны.

Примером материала для изготовления штампов может служить композиция из эпоксидной смолы, наполнителя (каолин, железный порошок, тальк, графит и др.), пластификатора — дибутилфталата и отвердителя — полиэтиленполиамина. Свойства ее следующие:

Предел прочности при сжатии . . .	1200 кг/см ²
Предел прочности при изгибе . . .	800 кг/см ²
Ударная вязкость	8 кг·см/см ²
Усадка	0,2%
Плотность	2,2 г/см ³

Производятся штампы по такой схеме:

- 1) изготовление гипсовых форм по мастер-моделям или образцам деталей и покрытие их разделительным составом;
- 2) смешение компонентов;
- 3) отливка композиции в гипсовые формы;
- 4) отверждение в течение 18—24 час.;
- 5) термообработка при 80—120° от 24 до 60 час.

Отвержденные пластмассовые детали штампов вынимают из формы и устанавливают на крепежных плитах.

Наиболее целесообразна конструкция штампа, когда пуансон, матрица и прижимное кольцо состоят из металлического или другого каркаса с пластмассовой облицовкой рабочих поверхностей. Металлический каркас обеспечивает необходимую жесткость конструкции, а пластмассовая облицовка, получаемая методом литья, не требует копировально-фрезерных работ, объем последующей слесарной доводки резко уменьшается.

Были изготовлены штампы для козырька выхлопной трубы глушителя и для косынки распорки передка. Оба штампа после изготовления 4000 стальных деталей толщиной 0,8 мм на первом и 8000 деталей толщиной 1,5 мм на втором были пригодны для дальнейшей работы.

Обычно поверхность металлического кузова легкового автомобиля перед окраской покрывается свинцово-оловянистым припоем для сглаживания неровностей и швов. На эту операцию травления

и лужения кузовов расходуется до 5 кг припоя для машины «Москвич» и до 15 кг — для машины «Волга». Применение пластмассовых мастик (поливинилбутиральная смола, совмещенная с фенолоформальдегидной — пластмасса ПФН-12) позволило отказаться от припоя; каждый килограмм мастики заменится 5 кг припоя. Применение ее для исправления дефектов штамповок (например, частей кабины автомобиля ГАЗ-51) позволило ликвидировать громоздкую вентиляционную систему и оздоровить условия труда, в цехе исчезла свинцовая пыль. Использование пластмасс для выравнивания поверхности автомобиля «Волга» позволит экономить 300 т припоя в год.

Пластмасса ПФН-12 обладает хорошей адгезией к стали. На поверхность, нагретую до 180—200°, она наносится методом газопламенного напыления. Свойства этой пластмассы в сооставлении с металлическим припоем таковы:

	Пластмасса ПФН-12	Свинцово-оловянистый припой
Сопротивление сжатию, кг/см ² . . .	500—700	500
Сопротивление изгибу, кг/см ² . . .	200—300	350
Сопротивление сдвигу, кг/см ² . . .	200—300	300—330
Прямой удар, кг/см	50 (максимум)	—
Обратный удар, кг/см	16—21	—

Герметизирующие пасты должны предотвращать попадание воды, масла и других жидкостей внутрь автомобиля. Например, для герметизации водосточного желоба крыши и желоба багажника кузова машины «Волга» пригодна паста ПВ-1, представляющая композицию поливинилхлоридной смолы с дибутилфталатом. Ее адгезионные свойства к металлу возрастают при нанесении на эпоксидное покрытие. Паста мало подвергается атмосферному воздействию и обеспечивает антикоррозийную защиту.

Заделка мелких раковин, небольших утяжек и рыхлот в литейных моделях и отливках осуществляется цементом на основе эпоксидной смолы, пластификатора, полиэтиленполиамина и наполнителя (алюминиевый порошок и др.). Модели и отливки, исправленные таким цементом, после 24-часовой выдержки при комнатной температуре подвергаются зачистке.

Тормозные накладки автомашин обычно приклепываются, но оказалось, что лучше всего их приклеивать. По прочности крепления и сроку службы приклеенные накладки значительно превосходят приклепанные. В качестве клеев пригодны состав АМ-1, ВИАМ ВС 10Т и др. Для срыва приклеенных накладок с колодки нижнего тормоза автомобиля требуется усилие в 6—8 т, а для срыва приклепанных — только 3—3,5 т. Устранение заклепок позволяет устранить вибрацию накладок, улучшить торможение и увеличить рабочую толщину накладок.

Строительство. Пластмассы могут найти широкое применение в строительстве в связи с увеличением удельного веса крупнопанельного, полносборного строительства и повышением требований к отделочным материалам. Опыт многих стран показывает, что пластмассы пригодны для покрытия полов, изготовления санитарно-технических изделий, отделки стен, устройства тепло- и звукоизоляции, гидроизоляции и т. д.

При покрытии полов применяют ряд пластмассовых материалов — рулонных, листовых и плиточных, монолитных.

Рулонные материалы заменяют дощатые и паркетные покрытия в жилых и общественных зданиях. Основным среди них является линолеум — глифталевый, поливинилхлоридный, коллоксилиновый и релин. Его ценные свойства широко известны. Это гигиеничность, биостойкость, небольшая истираемость и низкая теплопроводность. Наибольшее применение находит поливинилхлоридный линолеум безосновный или на тканевой основе. Сырьем для него служат поливинилхлоридная смола, пластификаторы, пигменты и наполнители (тальк, барий, асбест и др.). Ниже представлены некоторые свойства такого линолеума:

	Безосновный	На тканевой основе
Объемный вес, $кг/см^3$	1190	1190
Предел прочности при растяжении $кг/см^2$	37—155	—
Относительное удлинение при разрыве, %	12—36	15
Водопоглощение, %	4	5
Коэффициент трения	0,36—0,57	0,36—0,57
Истираемость, $г/см^2$	0,03—0,05	0,04—0,06
Коэффициент теплопроводности, $ккал/м \cdot час \cdot градус$	0,1—0,3	0,1—0,3

Приклеивание линолеума производится резинобитумной, каанифольной, лаковой или кумароно-каучуковой мастиками.

Из листовых и плиточных материалов применяют древесноволокнистые и древесно-стружечные плиты, поливинилхлоридные, фенолитные и кумароновые плитки. Наибольший интерес вызывают поливинилхлоридные и фенолитные плитки. Первые выпускаются размерами от 150 до 300 мм при толщине 2—3 мм, а вторые от 100 до 150 мм при толщине 5—10 мм. Они окрашиваются в разнообразные цвета, отличаются водо-, паро-, щелоче- и кислотостойкостью и могут быть применены не только в жилищном, но и в промышленном строительстве.

Монолитные покрытия изготавливают на основе фурановых, полиэфирных, эпоксидных, поливинилацетатных и других смол. Новые виды бесшовных полов получены на основе поливинилацетатной эмульсии, наполнителей, пигментов и других добавок.

Санитарно-технические изделия включают трубы, фасонные части, водопроводную арматуру и санитарные приборы. Трубы изготавливают из поливинилхлорида (винипластовые, напорные и канализационные трубы) и полиэтилена низкой и высокой плотности. Винипластовые трубы (условный проход 6—150 мм) применяются для транспортировки в домах холодной воды и газа. Полиэтиленовые трубы (условный проход до 300 мм) пригодны для наружных сетей водоснабжения, вводов в дома и для внутренних водопроводно-канализационных систем. В отличие от винипластовых полиэтиленовые трубы не разрушаются при замерзании в них воды и могут быть использованы в местах, где возможна некоторая деформация грунта. Фасонные части применяются при монтаже трубопроводов и могут изготавливаться как на заводе, так и на месте монтажа из тех же материалов, из которых изготовлены трубы.

Водопроводная арматура (водоразборные, водозапорные и шаровые краны, обратные клапаны, задвижки и др.) изготавливается из поливинилхлорида, полиэтилена, полиамидов и ударопрочного полистирола. Применение пластмасс в этих изделиях способствует экономии металла и обеспечивает хорошие декоративные и моющие качества.

Санитарные приборы (кухонные раковины, мойки, умывальники, ванны, унитаза, смывные бачки и краны) изготавливают из листового ударопрочного полистирола, полиэтилена высокой и низкой плотности, листового полиметилметакрилата и других материалов. Особенно ценным пластиком для этих целей оказался ударопрочный полистирол различных марок. Перспективным материалом является полипропилен.

Отделка стен производится древесно-волокнистыми, древесно-стружечными плитами, декоративной и бакелизированной фанерой, древесно-слоистыми и декоративными бумажно-слоистыми пластиками, винипластом и органическим стеклом, полистирольными плитками и декоративными пленками и обоями. Разнообразие этих материалов расширяет возможности для внутренней отделки помещений жилых и общественных зданий. Древесноволокнистые плиты, окрашенные эмалями СЭМ и СТЭМ и покрытые лаком, применяют для отделки стен помещений общего назначения, а окрашенные светлыми мочевино-формальдегидными эмалями используются для кухонь, лабораторий, магазинов и лечебных учреждений. Плиты, дублированные текстурной бумагой, имитирующей рисунок ценных пород древесины, применяют главным образом для устройства панелей в общественных зданиях.

Моющиеся обои (матовые, гляцевые, тисненые) изготавливаются на основе бумаги, поливинилацетатной эмульсии или стиролбутадиенового латекса и имеют срок службы до шести лет. Для этой же цели пригодны отделочно-декоративные пленки на основе бумаги (ткани) и пластифицированного поливинилхлорида.

Пленки предназначаются для помещений с повышенными санитарно-техническими и декоративными требованиями.

О свойствах некоторых отделочных материалов можно судить по следующим данным:

Свойство	Древесно-волокнистые плиты	Древесно-стружечные плиты	Декоративный бумажно-слоистый пластик	Полистирольная плитка
Плотность, $кг/м^3$	700—1100	650—800	1400	1060
Предел прочности, $кг/см^2$ при растяжении	—	—	900	400
» изгибе	200—400	120—160	1000	700
Удельная вязкость, $кг/см^2$	—	—	8	15
Твердость по Бринеллю, $кг/мм^2$	—	—	25	15—20
Водопоглощение, %	15	75	4	0,1

Тепло- и звукоизоляционные пластмассовые материалы благодаря небольшому объемному весу, высоким теплоизоляционным и в ряде случаев звукоизоляционным свойствам находят широкое применение в строительстве. Из них особое значение приобретают пенопласты на основе мочевино- и фенолоформальдегидных смол, полистирола и поливинилхлорида, сотовые пластины на основе бумаги или ткани, пропитанных мочевино- и фенолоформальдегидными смолами и заполненных мипорой, перлитом, вермикулитом и другими пенящимися материалами, а также изделия из минеральной ваты на связке из фенолоформальдегидных смол. Наибольший интерес представляют пенополистирол марок ПСБ и ПСБ-С и изделия из минеральной и стеклянной ваты. Ниже даны свойства этих материалов:

	ПСБ	Минеральная вата	Стекловата
Объемный вес, $кг/м^3$	20—100	150—250	25—150
Предел прочности, $кг/см^2$ при сжатии	0,2—1,0	—	—
» растяжении	0,4—1,6	—	—
Водопоглощение, $кг/м^2$	2	—	—
Коэффициент теплопроводности, $ккал/м \cdot час \cdot градус$	0,035	0,03—0,05	0,03—0,05
Предельная рабочая температура, °С	60	600	450

В 1970 г., по предварительным подсчетам, примерно 25% пластмасс и синтетических смол намечается использовать для производ-

ства изделий, применяемых в строительстве. Химизация строительства — новый этап технического прогресса в строительном деле. В сочетании со сборным железобетоном, который остается основой современного индустриального строительства, пластмассы и синтетические смолы успешно конкурируют с металлом, деревом, фаянсом и стеклом.

Известно, что расход металла на санитарно-технические устройства жилого дома составляет более половины всего металла, затрачиваемого на его строительство. В настоящее время для этой цели тратится 1 млн. т чугуна, 120 тыс. т стального проката и 10—11 тыс. т цветных металлов. Замена стальных водопроводных труб (диаметром 150 мм) пластмассовыми соответствующего диаметра в расчете на каждые 1000 км их дает экономию около 700 тыс. руб. и высвобождает для нужд народного хозяйства более 10 тыс. т стали.

Не меньший экономический эффект от применения пластмасс достигается при изготовлении поливинилхлоридных настилов полов, светопрозрачных панелей из стеклопластика для устройства верхнего света промышленных зданий, полиизобутиленовых герметиков для заделки стыков при герметизации зданий и т. д. Применение пластмасс позволит также сократить сроки проведения строительных работ.

Легкая промышленность. Важное народнохозяйственное значение имеет повышение качества подошвенных кож и изготовление искусственной кожи. Обработка подошвенной кожи водными эмульсиями полиметилакрилата и сополимера стирола с малеиновым ангидридом повышает ее износостойчивость на 20—30%. Для этой же цели могут быть применены кремнийорганические соединения, мочевиномеламинаформальдегидные смолы, полибутадиев, полиизобутилен и другие синтетические каучуки.

Искусственная кожа широко применяется в производстве низа (подошвы) и верха обуви. Для ее изготовления используются бутадиевстирольные и бутадиевакрилонитрильные каучуки, поливинилхлорид и реже полиамиды, полиэтилен и полиуретаны. Подошвенные резины по сравнению с натуральной кожей обладают повышенной водостойкостью и меньшим износом. Микропористая резина, кроме того, придает подошве эластичность и хорошие теплозащитные свойства. Необходимые гигиенические свойства достигаются за счет конструкции обуви, применения гигроскопичной подложки, стельки и паропроницаемого верха. Для верха наибольшее применение нашли кожи на основе ткани, покрытой каучуками и пластифицированным поливинилхлоридом (текстовинит, павинол и др.).

Текстильная промышленность. В текстильной промышленности на шпикование пряжи и ашретирование тканей в красильно-отделочном производстве ежегодно расходуется свыше 50 тыс. т крахмала. В других отраслях промышленности и на пищевые нужды потребляется еще свыше 100 тыс. т крахмала.

Поэтому замена пищевого крахмала, применяемого для технических нужд, непищевыми синтетическими материалами является одной из важнейших задач для народного хозяйства.

Научно-исследовательскими работами установлено, что в текстильной промышленности крахмал может быть заменен карбоксиметилцеллюлозой, оксиэтилцеллюлозой, поливиниловым спиртом и полиакриламидом. При этом в ряде случаев удается упростить технологический процесс, улучшить качество тканей и получить значительную экономию. Известно, что 1 т крахмала может быть получена из 6,5 т картофеля, из 1,6 т кукурузы или из 2,3 т пшеницы. А 1 т поливинилового спирта заменяет 2 т крахмала, 1 т карбоксиметилцеллюлозы высвобождает 1,1 т крахмала.

Деревообрабатывающая промышленность. Синтетические смолы находят широкое применение в деревообрабатывающей промышленности для производства древесно-стружечных и древесно-волоконистых плит, клеевой фанеры и других материалов.

Каждая используемая тонна мочевино- и фенолоформальдегидной смолы дает значительную экономию по капитальным вложениям: 1 тыс. м² древесно-волоконистых плит заменяет в строительстве, мебельном производстве и других отраслях промышленности 16 м³ пиломатериалов или 24 м³ деловой древесины; 1 м³ древесно-стружечных плит заменяет 2 м³ пиломатериалов или 3 м³ деловой древесины; 1 м³ клеевой фанеры в процессе потребления заменяет 3,3 м³ пиломатериалов или 5 м³ деловой древесины. Применение в 1970 г. намеченного количества указанных материалов сэкономит 26 млн. м³ деловой древесины.

Тара и упаковка. Во многих странах большое количество пластмасс — термопластов (полиэтилена, поливинилхлорида, полистирола) — употребляется в виде тары и упаковки. При такой упаковке мяса и мясопродуктов их качество сохраняется на длительный срок, а потери при хранении уменьшаются на 2—3%. Хлеб, упакованный в пленку, сохраняется от 4 месяцев до 1 года.

Применяя пленку, можно изготавливать бескорковые сыры и производить упаковку молочных продуктов, заменять натуральную пробку.

Полиэтиленовые и поливинилхлоридные пленки нашли самое широкое применение для упаковки удобрений, химического сырья, цемента, мела, пищевых продуктов, товаров народного потребления. Они также используются в качестве гидроизоляционного материала при строительстве различных сооружений, дорог, аэродромов, врытых в землю искусственных водоемов и хранилищ для жидкостей.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС В КАБЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

кандидат технических наук

И. Д. ТРОИЦКИЙ

Электрификация страны — одно из основных направлений создания материально-технической базы коммунизма. Электрификация народного хозяйства в значительной степени зависит от уровня кабельной техники, обеспечивающей передачу и распределение электрической энергии, связь между городами и другими населенными пунктами, и влияющей на качество, габариты и вес электрических машин, аппаратов и приборов.

Развитие кабельной промышленности идет по пути роста выпуска продукции, повышения ее качества и резкого увеличения производительности труда за счет все более широкого применения полимерных материалов и автоматизации производственных процессов.

Успехи химии, особенно в производстве синтетических материалов, создали условия дальнейшего развития многих отраслей промышленности, в том числе и кабельной, требующих новых типов изоляционных материалов в виде пластических масс, смол и лаков.

Прогресс в кабельной промышленности, выпускающей кабели и провода для всех отраслей народного хозяйства, в значительной степени зависит от расширения ассортимента и создания изоляционных синтетических материалов и особенно пластических масс. Применение в кабельном производстве пластических масс вследствие их высокой влагостойкости, механических и электрических характеристик позволяет высвобождать такой дефицитный металл, как свинец. При широком внедрении в кабельные конструкции пластических масс в 1970 г. ими можно будет заменить 400 тыс. т свинца, предназначенного для кабельных оболочек [1]. Кроме того, пластические массы дают возможность во многих кабельных конструкциях отказаться от применения таких дефицитных натуральных материалов, как натуральный шелк, хлопчатобумажная пряжа, натуральный каучук и др.

Однако внедрение в кабельную технику пластических масс нельзя рассматривать только как использование заменителей; их роль значительно важнее и больше. Пластические массы, являясь материалами нового типа, позволяют создавать принципиально новые конструкции кабелей, обеспечивающих значительное расширение области их применения.

Основное достоинство полиэтилена для кабельной промышленности вытекает из структуры этого материала. Полиэтилен в силу

симметричной структуры молекул является неполярным диэлектриком с малыми значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 2,2-2,3$) и угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \gamma = 2 \cdot 10^{-4}$), которые практически не меняются в широком диапазоне температур ($-60 - +60^\circ$) и широком спектре частот. В сочетании с большим удельным объемным сопротивлением ($\rho V = 10^{18} \text{ ом} \cdot \text{см}$) и высоким значением пробивной электрической прочности ($E = 40-100 \text{ кв/мм}$) это делает полиэтилен одним из лучших современных диэлектриков.

Высокие механические характеристики полиэтилена в сочетании с влагостойкостью и химической стойкостью ко многим кислотам и щелочам позволили широко применять его в качестве кабельной изоляции и в защитных оболочках.

Появление промышленных партий полиэтилена в 1940—1945 гг. позволило создать целую серию специальных радиочастотных кабелей и проводов с чрезвычайно малыми потерями при высоких частотах, без которых немислима современная радиолокация и радиосвязь.

Развитие кабелей дальней связи идет в направлении увеличения числа каналов связи и дальности передач. Передача информации по коаксиальным кабелям дальней связи осуществляется в настоящее время на частотах до 4,1 и 8,5 *мгц*. Дальнейшее развитие этих типов кабелей приведет к расширению частотного диапазона передаваемых частот до 12 и даже 24 *мгц*.

Для обеспечения качественной передачи изоляции таких кабелей должна быть выполнена из неполярных диэлектриков, характеристики которых не меняются в зависимости от частоты. Такими материалами и являются полиэтилен, полипропилен, стерофлекс и некоторые другие пластические массы.

Применение пластических масс в кабельной промышленности для изоляции и оболочек позволило значительно упростить конструкции кабелей и проводов с одновременным повышением их надежности. Применение, например, полихлорвинилового пластика для изоляции проводов (марки ПВВ, ПГВА и др.), предназначенных для эксплуатации на автомобилях, тракторах и других машинах с двигателями внутреннего сгорания, позволило отказаться от старого типа проводов, в которых изоляция выполнялась из резины.

Для защиты резиновой изоляции от горячего масла, бензина и озона ее приходилось покрывать хлопчатобумажной оплеткой, которую в свою очередь надо было защищать маслостойкими лаковыми пленками (провода ПВЛ, ЛПРГС и т. п.). Таким образом, пластические массы по своим физико-механическим свойствам могут заменять несколько конструктивных элементов кабеля. При этом срок службы проводов увеличивается в 3—4 раза. Естественно, что упрощение конструкции ведет и к уменьшению трудозатрат на производство одного километра кабеля в 2—3 раза.

Появление кремнийорганической изоляции позволило совершить новый скачок и создать серию кабелей и проводов, устойчиво работающих при температурах $180-200^\circ$ вместо $60-80^\circ$.

Все большее значение в кабельной технике приобретают фторполимеры, которые наряду с непревзойденными до настоящего времени диэлектрическими свойствами обладают высокой термостойкостью и позволяют изготавливать кабели и провода на рабочую температуру $200-250^\circ$. С изоляцией из фторполимеров изготавливаются радиочастотные кабели, монтажные провода, кабели и провода, работающие при высоких напряжениях, и другие виды кабельных изделий, эксплуатация которых связана с повышенными температурами. Наибольшее распространение в кабельной технике получили такие фторполимеры, как политетрафторэтилен, сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом и некоторые другие сополимеры.

Дальнейшее развитие электротехнической и радиоэлектронной промышленности ставит перед химией новые задачи по созданию еще более теплостойких и морозостойких изоляционных материалов с заранее заданными свойствами.

Внедрение пластических масс не только повышает качество и надежность кабельных изделий, но и позволяет резко увеличить уровень механизации и автоматизации на кабельных заводах и создать автоматические и полуавтоматические поточные линии, совмещающие несколько технологических операций. Применение автоматических линий в кабельной промышленности позволяет резко увеличить производительность труда, снизить себестоимость продукции, повысить качество изделий и поднять культуру производства.

Рабочий, обслуживающий автоматическую линию, фактически превращается в оператора, который следит за показаниями приборов и регулирует процесс работы линии. При этом он должен не только знать технологические процессы, происходящие в линии, но и хорошо разбираться в пускорегулирующей аппаратуре и контрольных приборах.

Работа автоматической линии основывается на совмещении процессов волочения и отжига проволоки с наложением изоляции непрерывным приемом в контейнерах проволоки, автоматическим измерением и регулированием диаметра изолированной жилы и непрерывным контролем ее качества при помощи высокочастотного аппарата сухого испытания.

Возможность создания поточных линий для наложения изоляции на кабели и провода в значительной степени основывалась на внедрении в кабельную промышленность пластических масс и создании высокопроизводительных червячных прессов, способных производить наложение изоляции со скоростью, примерно равной скорости волочения медной проволоки на волочильных машинах.

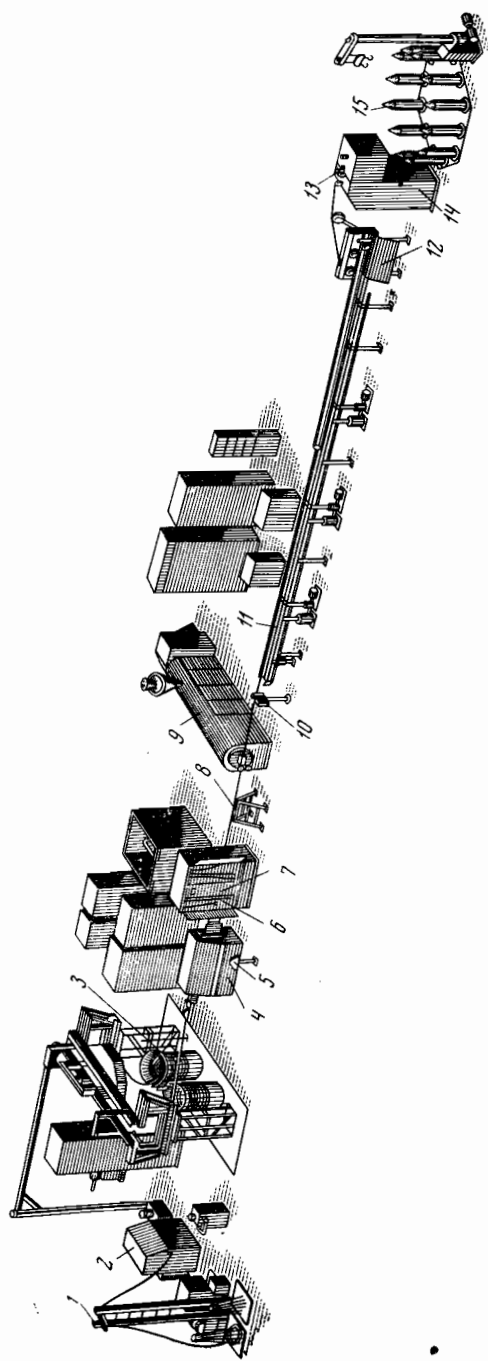


Рис. 1. Схема автоматической поточной линии по производству жил телефонного и сигнально-блокировочного кабеля с полиэтиленовой изоляцией.

1 — отлаживающее устройство; 2 — волоочильная машина ВМ-13М; 3 — подвижной приемник с контейнерами; 4 — машина среднего волочения МР-9; 5 — пульт управления; 6 — приставки отжига; 7 — пневмомикрометр; 8 — протирочное устройство; 9 — червячный пресс ЧМПК-90; 10 — фотомикрометр; 11 — охлаждающая ванна; 12 — компенсатор; 13 — аппарат для испытания напряжения; 14 — непрерывный приемник; 15 — поворотный стол с контейнерами

В качестве примера на рисунке показана автоматическая поточная линия по производству жил телефонных кабелей с полиэтиленовой изоляцией. На ней осуществляются переработки медной катанки до проволоки диаметром 0,5 мм и наложение на нее полиэтиленовой изоляции толщиной 0,3—0,5 мм. Установка разработана НИИ кабельной промышленности и работает на нескольких кабельных заводах [2]. Поточность и непрерывность технологического процесса достигаются здесь совмещением операций волочения, отжига, опрессовки и непрерывного приема изолированной жилы со скоростью 720—1200 м/мин.

Для дальнейшего развития кабельной техники необходимо, чтобы химическая промышленность разработала и освоила выпуск новых изоляционных материалов, сохраняющих свою работоспособность при повышенных температурах до 400 и даже 800°.

Не менее важное значение имеет дальнейшая работа по улучшению свойств таких материалов, как полихлорвиниловый пластикат и полиэтилен. Необходимо разработать рецептуры кабельных пластикатов: а) с морозостойкостью 40—50° и с удельным объемным сопротивлением не менее чем 10^{14} ом·см для слаботочных кабелей и проводов; б) на рабочую температуру 100—110° с малым увеличением диэлектрических потерь при повышении температуры для силовых кабелей и проводов; в) организовать выпуск полупроводящего пластиката; г) организовать выпуск пластикатов с более разнообразной и яркой расцветкой для бытовых шнуров и т. п.

Ограниченное применение полиэтилена в кабельной технике, несмотря на его великолепные диэлектрические характеристики, объясняется, во-первых, тем, что он является легко воспламеняющимся и распространяющим горение материалом; во-вторых, температура размягчения полиэтилена низкой плотности составляет всего 106—112°. Эти свойства полиэтилена не позволяют применять его в тех типах кабельных изделий, которые по условиям эксплуатации должны обеспечивать пожаробезопасность, как, например, шахтные кабели, установочные провода для прокладки внутри бытовых и промышленных помещений и т. п.

Термопластичность полиэтилена при низких температурах размягчения ограничивает возможность его широкого применения в тех случаях, когда по условиям эксплуатации возможны кратковременные нагревы до более высокой температуры. Это имеет место, например, в режиме короткого замыкания в сетях силовых кабелей и в бортовой сети самолетов, где необходимо обеспечить работоспособность кабелей и проводов не только в нормальных условиях эксплуатации, но и в аварийных условиях, когда возможны и перегревы, и загорания.

В связи с этим перед химической промышленностью ставится задача создания полиэтилена, не поддерживающего горение, и так называемого вулканизирующего или химически сшитого поли-

этилена, позволяющих не только повысить рабочие температуры до 90—130°, но и допускать кратковременный их нагрев до 180—200°. Еще более заманчивой и необходимой задачей является создание вулканизирующегося (сшитого) полиэтилена, не распространяющего горение. Основной трудностью при создании таких материалов является необходимость сохранения у полиэтилена его высоких диэлектрических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. В. Быков. О перспективах применения пластических масс в кабельных изделиях и выполнении заводами заданий по производству проводов и кабелей с пластмассовой изоляцией и оболочкой.— Кабельная техника, 1964, вып. 32.
2. Ю. Х. Бурштейн. Разработка и создание автоматических и полуавтоматических линий для кабельной промышленности. Комплексная механизация и автоматизация кабельного производства. Изд. ЦИНТИ ГК по автоматизации и машиностроению, 1963.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАУЧУКИ, РАЗВИТИЕ ИХ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ

член-корреспондент АН СССР
А. А. КОРОТКОВ

Рассказать о синтетических каучуках, о их прошлом, настоящем и будущем — очень нелегкая задача, особенно если учесть многообразие видов синтетических каучуков и областей их применения. Развитие современного общества, прогресс техники невозможны без крупнотоннажного производства синтетических каучуков.

Натуральный каучук все еще имеет значительный удельный вес в производстве резиновых изделий, но его доля стремительно сокращается. В 1950 г. из 2,5 млн. т потребления каучука капиталистическими странами на синтетические каучуки приходилось около 0,5 млн. т, т. е. 20%. В 1963 г. из 4,5 млн. т на них падало 2,3 млн. т, т. е. уже 50%. Рост потребления каучука происходил главным образом за счет увеличения производства синтетических каучуков. Быстрому же росту производства синтетических каучуков содействовало несколько причин.

Во-первых, каучук является одним из важнейших стратегических материалов. Страны, не владеющие источниками природного каучука, естественно, стремятся к овладению собственными ре-

сурсами в виде синтетического каучука. При этом они становятся независимыми от колебаний рыночных цен на натуральный каучук.

Во-вторых, на заводах синтетических каучуков значительно более высока производительность труда, чем при производстве натурального каучука. Выработка одного рабочего — 100 т каучука в год, тогда как выработка одного рабочего на плантациях натурального каучука составляет менее 0,5 т в год, т. е. в 200 раз меньше. Кроме того, производство синтетического каучука связано со значительно меньшим размером капитальных затрат и более быстрой их окупаемостью по сравнению с затратами, связанными с закладкой плантаций и получением натурального каучука.

Наконец, в-третьих, в синтезе каучуков заложены неисчерпаемые возможности. Близится время, когда синтетический каучук массового потребления по комплексу свойств существенно превзойдет натуральный. Что же касается специальных областей применения каучуков, то там уже давно натуральный каучук окончательно и бесповоротно вытеснен синтетическими. Многие резиновые изделия вообще не могут быть изготовлены из натурального каучука.

Прежде чем перейти к изложению предмета статьи, необходимо внести ясность в терминологию. Часто употребляются два термина: синтетические каучуки общего назначения и специальные синтетические каучуки. Под первыми следует понимать такие синтетические каучуки, которые по комплексу свойств полноценно могут полностью или частично заменить натуральный каучук. Под специальными каучуками понимаются такие, которые могут уступать натуральному каучуку по некоторым свойствам, например по прочности или эластичности, но существенно превосходят его по ряду других свойств, например по термостойкости, маслостойкости, газопроницаемости и т. д. Благодаря этим обстоятельствам в некоторых резиновых изделиях они — не заменители натурального каучука, а самостоятельные новые материалы, созданные умом и искусством человека.

Синтетические каучуки общего назначения

В общем производстве синтетических каучуков каучуки общего назначения занимают большую долю, которая, например, в США в 1963 г. составляла около 90%. Первое промышленное производство таких каучуков было начато в СССР в 1932 г., через 5 лет — в 1937 г. — в Германии, а еще через 5 лет — в 1942 г. — в США. В настоящее время синтетические каучуки общего назначения производятся в Англии, Франции, Канаде, Японии, Италии, Польше, Чехословакии, Румынии и других странах. Даже в Бразилии, на родине натурального каучука, в 1961 г. пущен завод синтетического каучука мощностью 40 тыс. т в год.

Впрочем, Бразилия уже давно не является поставщиком натурального каучука, слишком высока стоимость рабочей силы даже в этой аграрной стране, и она не может выдерживать конкуренцию на мировом рынке. Плантации и производство натурального каучука организованы в тропических малоразвитых странах Азии и Африки, где возможна жестокая, безжалостная эксплуатация населения.

Создание промышленности синтетического каучука в Советском Союзе не является результатом естественного или стихийного развития науки. Это результат выполнения наукой социального заказа общества (объявление ВСНХ в 1926 г. всемирного конкурса на промышленный способ получения синтетического каучука). Этот социальный заказ был обусловлен тем, что в первые годы существования Советской власти, в условиях капиталистического окружения и экономической блокады, наша резиновая промышленность вследствие отсутствия сырья оказалась в очень тяжелом положении и почти свернула свое производство. Возникла насущная необходимость обеспечить страну собственным каучуком.

Перед учеными была поставлена очень сложная и трудная задача. Опыт промышленного производства синтетического каучука в Германии в период первой империалистической войны 1914—1917 гг. не предвещал ничего хорошего. Всего было выпущено 2350 т каучука; качество его оказалось низким, цена непомерно высокой (в 20 раз дороже, чем натуральный каучук). После окончания войны производство синтетического каучука было прекращено. Опыт убеждал, что химия и промышленность не могут конкурировать с природой, поэтому поиски путей решения задачи начались в атмосфере недоверия и скептицизма. Ученым предстояло выбрать исходное сырье и мономер для синтеза каучука, найти и разработать достаточно экономичный, промышленно приемлемый способ его производства и, наконец, определить метод полимеризации мономера, т. е. метод получения каучука. Это необходимо было сделать в условиях, когда наши знания были сравнительно небольшими и носили разрозненный характер, а в постановке исследований нужно было опираться не столько на опыт, сколько на интуицию.

Поставленная задача была блестяще выполнена небольшим коллективом исследователей под руководством профессора Военно-медицинской академии С. В. Лебедева в очень короткий срок — за два года.

С. В. Лебедев остановил свой выбор на дивиниле в качестве мономера, т. е. на простейшем углеводороде, из которого может быть получен аналог натурального каучука. Предполагалось, что промышленно приемлемый синтез именно этого углеводорода, а не изопрена, из звеньев которого построен натуральный каучук, можно будет разработать в сравнительно короткие сроки. Выбор оказался настолько удачным, что дивинил как мономер до сих пор

является основным сырьем для получения каучуков общего назначения.

Из большого числа химических реакций, при которых в ничтожных количествах образуется дивинил, С. В. Лебедев выбрал каталитическое превращение этилового спирта непосредственно в дивинил, рассчитывая на то, что, варьируя состав катализатора, можно направить реакцию в желаемом направлении. Он отказался от более реальных, как казалось, путей многостадийных синтезов, которые должны были бы привести к получению дорогостоящего дивинила. Кроме того, всякое другое сырье для синтеза дивинила, кроме этилового спирта, получаемого из сельскохозяйственных продуктов, было малодоступным для молодой Советской республики, не располагавшей развитой химической промышленностью.

Наконец С. В. Лебедев остановил свой выбор на полимеризации дивинила в каучук металлическим натрием, т. е. на методе, за которым существовала еще со времен Гарриеса (1910 г.) недобрая слава: при использовании его при полимеризации изопрена получается «аномальный» каучук. Это был очень смелый, но единственно правильный выбор, так как благодаря простоте этого метода полимеризации, хотя и сопряженного с повышенной опасностью, его промышленная реализация не затянулась.

В 1932 г. за 11 с половиной месяцев был выстроен и пущен первый промышленный завод синтетического каучука в Ярославле, а затем — заводы в Воронеже, Ефремове и Казани. Задача, поставленная партией и правительством Советского государства, была решена в необычайно короткий срок. Было создано крупное промышленное производство первого синтетического каучука общего назначения, названного СКБ.

В Германии пошли по несколько иному пути. Там отказались от полимеризации дивинила металлическим натрием и перешли на более безопасный и технологически более совершенный метод эмульсионной полимеризации (в Советском Союзе такой метод был разработан профессором Б. А. Догадкиным в 1933—1934 гг.). Так как при эмульсионной полимеризации дивинила получается полимер с худшими свойствами, чем при полимеризации его металлическим натрием, то для повышения качества каучука стали добавлять некоторое количество второго мономера — стирола. На этот же путь стали США, а затем и вся мировая практика. Так появились синтетические дивинил-стирольные каучуки, которые в настоящее время в Советском Союзе производятся под названием СКС или СКМС (дивинил-метилстирольные).

Нельзя не остановиться на большой работе, начатой в 1933 г. и выполненной коллективом сотрудников под руководством профессора А. Л. Клебанского, по синтезу каучуков на основе хлорпрена, т. е. мономера, отличающегося от изопрена тем, что метильная группа замещена атомом хлора. Это обстоятельство и накла-

дывает свой отпечаток на свойства хлоропреновых каучуков (наирит). По эластическим и прочностным свойствам при высоких температурах они существенно отличаются от натурального каучука. Во многих резино-технических изделиях хлоропреновые каучуки не только заменили, но и превзошли по качеству натуральный каучук, от которого они отличаются более высокой свето- и озоностойкостью, огнестойкостью, повышенной стойкостью к действию топлив и масел. Однако в массовых резиновых изделиях, в первую очередь в автомашинах, они не заменили натурального каучука.

По мере расширения производства синтетических каучуков СКБ, СКС и наирита непрерывно совершенствовалась технология получения сырья и процессов полимеризации; качество каучуков из года в год повышалось.

Но прогресс техники в целом опережал прогресс в производстве синтетических каучуков общего назначения. Еще в 30-х и даже 40-х годах свойства и качество каучуков СКБ и СКС удовлетворяли потребности автомобильной промышленности, авиации, тяжелого машиностроения и т. д. При этом синтетические каучуки, хотя и уступали по качеству натуральному, но у последнего был такой запас прочностных и эластических показателей, что недостатки синтетических каучуков не проявлялись в полной мере и не служили тормозом для развития техники.

Но последующий прогресс техники привел к резкому увеличению скоростей и размеров резиновых изделий, т. е. к резкому возрастанию тепловых нагрузок и напряжений, усложнению условий эксплуатации. Если, например, на комплект шин грузового автомобиля ранее расходовалось около 100 кг каучука, то для сорокатонного самосвала МАЗ его расходует 1879 кг. Посадочная и взлетная скорость винтового самолета совершенно несравнимы с таковой у реактивных самолетов.

В новых условиях оказалось, что выпускаемые мировой промышленностью синтетические каучуки не удовлетворяют возросших требований. Они могут быть удовлетворены только за счет натурального каучука, при этом используется весь запас прочностных и эластических показателей, заложенных в нем. Наша шинная промышленность потребляет из общего количества каучука свыше 40% натурального не потому, что у нас малы производственные мощности заводов синтетического каучука, а вследствие того, что синтетические каучуки не могут заменить натуральный.

Наше социалистическое государство вновь оказалось в зависимости от капиталистических стран в этом важнейшем сырье, и, кроме того, оно должно было расходовать громадные суммы валюты на приобретение натурального каучука. Вновь поступает социальный заказ общества — получить синтетический каучук, не уступающий по комплексу свойств натуральному.

Синтетические и натуральный каучуки относятся к классу полимерных материалов. Они состоят из линейных макромолекул, состоящих примерно из 10 000 звеньев мономера (изопрен, дивинил, стирол, хлоропрен и т. д.). Для средних размеров молекулы натурального каучука соотношение между длиной и диаметром превышает 30 000, т. е. если диаметр молекулы увеличить до величины толстой нитки толщиной в 0,5 мм, то ее длина будет 15 м. Особые свойства натурального каучука обусловлены тем, что более чем 98% из 10 000 звеньев изопрена, составляющих макромолекулу, соединены в строго определенном порядке, как принято говорить, «голова к хвосту», «голова к хвосту», а каждое звено только в цис-1,4-положении. Между тем, когда осуществляется синтез макромолекул, то молекулы мономера могут соединяться как «голова к хвосту», так и «хвост к хвосту» и «голова к голове». Каждое звено может находиться как в цис-1,4-положении, так и в транс-1,4-положении, в 1,2-положении, в 1,3-положении и других положениях.

Макромолекулы натурального каучука имеют строго регулярную структуру, макромолекулы каучуков СКБ или СКС — нерегулярную. Это сказывается на свойствах резины. В резинах из натурального каучука макромолекулы или их отдельные участки хотя и расположены беспорядочно, но слегка ориентированы друг относительно друга, находятся в состоянии, близком к параллельности. Как говорят, они находятся в виде «пачек». Если к такой резине прикладывается растягивающее усилие, то макромолекулы сравнительно быстро укладываются параллельно друг другу и образуют своеобразные нитевидные кристаллы, и, чтобы разорвать такие «кристаллы», необходимо приложить большие усилия. При снятии нагрузки «кристаллы» плавятся и резина возвращается в начальное состояние.

Современные синтетические каучуки, будучи нерегулярного строения, не образуют в резинах достаточной величины и достаточного количества «пачек», поэтому при растяжении они не дают «нитевидных» кристаллов и разрушаются при сравнительно небольших нагрузках. Для того чтобы устранить этот недостаток, в резины из синтетических каучуков вводят активные наполнители — газовую сажу. В этом случае «нитевидные кристаллы», повышающие прочность, образуются за счет каучука и активного наполнителя. Но такое усиление резины сопряжено с дополнительной энергией на «кристаллизацию», и эта энергия накапливается внутри резины, которая начинает разрушаться под действием многократных деформаций в результате повышения температуры внутри изделия.

Таким образом, стало совершенно очевидным, что путь получения синтетического каучука, аналогичного по комплексу свойств натуральному, лежит через направленный синтез полиизопреновых макромолекул достаточной величины. К моменту начала

поисков вопрос промышленного синтеза изопрена не вызывал беспокойства. К тому времени в лабораторных условиях и даже на небольших опытных установках были апробированы три промышленно приемлемых способа получения изопрена — из ацетилена и ацетона (способ академика А. Е. Фаворского), из формальдегида и изобутилена (авторы проф. Немцов и проф. М. И. Фарберов), из изопентана последовательным двухстадийным дегидрированием.

Задача сводилась к нахождению метода или приема соединения 10 000 молекул изопрена в макромолекулы в строго определенном порядке: в цис-1,4-положении и «голова к хвосту» или хотя бы получения таких участков достаточно большой длины вдоль линейных макромолекул.

Так как в тот период (1949—1950 гг.) при всех методах полимеризации мономерные частицы соединялись в длинные цепочки практически случайно, хотя с предпочтительным направлением по двум-трем вариантам, направленный синтез полимерных молекул казался мало вероятным и поиски, естественно, начались также в атмосфере недоверия или сомнений. Отправной вехой для поиска было исследование, выполненное под руководством А. И. Якубчик и показавшее, что при полимеризации дивинила щелочными металлами количество звеньев дивинила, соединенных в 1,4-положении, зависит от природы металла; оно возрастает в ряду: натрий, калий, литий.

Промышленность синтетического каучука давно уже пользовалась литием для получения морозостойкого каучука СКБМ, содержащего большее число звеньев в 1,4-положении, чем каучук СКБ. После полуторагодовых поисков было установлено, что кроме природы металла, на направление реакции соединения звеньев мономера влияют ничтожные, часто не определяемые обычными методами анализа, количества примесей эфиров, аминов и т. д. После того как был установлен этот факт и разработаны методы очистки изопрена, начали применять в качестве катализатора металлический литий и его органические соединения и получили полиизопрен, каучук СКИ, близко приближающийся по комплексу свойств к натуральному. Затем была разработана и технология его получения.

В 1955 г. появились катализаторы Циглера — Натта, предложенные для полимеризации этилена, пропилена и других олефинов. Испытание их при полимеризации изопрена показало, что при применении одного из вариантов таких катализаторов, при условии очень высокой чистоты мономера, растворителей и компонентов катализатора, может быть получен полимер, практически нацело (95—99%) построенный из цис-1,4 звеньев изопрена. Правда, средний размер макромолекул этого полимера несколько меньше, чем у натурального каучука, но поли-цис-1,4-изопрен может полноценно заменить натуральный каучук практически во всех резиновых изделиях. В настоящее время пущены первые два

завода по производству синтетического поли-цис-1,4-изопренового каучука, названного СКИ-3. Так был выполнен второй социальный заказ. Теперь дело остается за количеством.

Параллельно с полимеризацией изопрена катализаторы Циглера — Натта начали испытываться и при полимеризации дивинила, т. е. мономера, выбранного еще академиком С. В. Лебедевым. Исследования, проводившиеся в ряде стран и в Советском Союзе (под руководством академика Б. А. Долгопоска), привели к прекрасным результатам. Был получен поли-цис-1,4-дивиниловый каучук, названный СКД; он не имеет прочности в ненаполненных резинах, свойственной натуральному каучуку или СКИ-3, но сажевые резины из него обладают очень высокой износостойкостью при истирании и эластичностью. СКД в смеси с натуральным каучуком или синтетическим СКИ-3 дает резины, по комплексу свойств значительно превосходящие резины из чистого натурального каучука. Завод по производству СКД успешно пущен.

Перед наукой поставлена новая задача — синтетические каучуки должны существенно превзойти по комплексу свойств натуральный. Это диктуется не только необходимостью дальнейшего прогресса техники в смысле ужесточения условий эксплуатации резиновых изделий, дальнейшего повышения скоростей и температурных условий их работы, но и существенным повышением долговечности резиновых изделий, в первую очередь автомобильных и авиационных.

С другой стороны, стоит задача существенного снижения стоимости каучуков общего назначения. Главной составляющей их цены является стоимость мономера. Основным сырьем для получения мономеров в ближайшем будущем будут нефтяные газы и нефтяные малоценные погоны, т. е. сравнительно дешевое сырье. Следовательно, при непрерывном совершенствовании организации производства мономеров (максимальная рекуперация тепла, автоматизация процессов, повышение коэффициентов использования машин и оборудования, снижение непроизводительных затрат, потеря и т. д.) в ближайшие годы можно существенно снизить себестоимость синтетических каучуков общего назначения и этим открыть им доступ в строительство для получения эффективной тепло-звукопроницаемой изоляции, настилов полов и для других целей, в дорожное строительство, в сельское хозяйство и другие отрасли, где синтетические каучуки еще не применяют из-за их сравнительно высокой цены.

Синтетические каучуки специального назначения

Трудность при изложении материала по синтетическим каучукам специального назначения связана как с разнообразием синтетических каучуков, так и с многообразием областей их применения. Если в 1945 г. в Советском Союзе выпускалось только 6 видов

синтетических каучуков, то в 1964 г.— уже 20 видов. При этом считается, что мы очень сильно отстаем в ассортименте от зарубежных стран.

Одной из наиболее ранних проблем, возникших при организации промышленности синтетического каучука, является проблема морозостойкости резин. Первоначально она встала в связи с плохими показателями по морозостойкости резин из СКБ. В условиях Крайнего Севера автопокрышки, изготовленные из этого каучука или даже из натурального, в зимнее время теряли эластичность и становились твердыми. Первоначально этот недостаток частично устранялся введением в резины специальных пластификаторов — фригитов, но вскоре был разработан метод синтеза специального морозостойкого каучука СКБМ, получаемого полимеризацией дивинила металлургическим литием.

В настоящее время требования к резинам, эксплуатирующимся при низких температурах, значительно усилились. В условиях Арктики и Антарктики или при подъеме самолета в стратосферу транспортные покрышки не должны замерзать даже при -70° . Можно себе представить, что случится, если авиопокрышка замерзнет в стратосфере и не успеет оттаять при спуске самолета. Для прокладочных, уплотняющих и других резиновых изделий требуется сохранение пластических свойств при -100° . Проблема решается за счет большого числа синтетических каучуков, главным образом на основе полидивиниловых, в частности модифицированного СКД, содержащего меньшее количество цис-1,4-звеньев дивинила.

Вероятно, второй проблемой в области синтеза каучуков специального назначения была проблема бензо- и маслостойкости. Подобные каучуки необходимы для изготовления таких изделий, как тара для хранения масел и горючего, рукавов, прокладочных и герметизирующих материалов и т. д. Она решается применением синтетических каучуков, в которых линейные макромолекулы окаймлены полярными группами, например, наириты, нитрильные каучуки, сополимеры дивинила и акрилонитрила, в которых боковыми заместителями являются нитрильные группы; акриловые каучуки — сополимеры бутилакрилата и акрилонитрила, т. е. цепные полимеры обранные сложнэфирными и нитрильными группами; дивинил-винил-пиридиновые сополимеры, содержащие пиридиновые боковые группы.

Проблема получения газонепроницаемости резин для камер автомобильных шин, для прорезинки аэростатов, для шаров-пилотов и других изделий решается в основном применением наирита и бутил-каучука, получаемого полимеризацией изобутилена с небольшой примесью изопрена. Проблема стойкости резин к агрессивным средам, озону и т. д. также решается на основе бутилкаучука и наирита и, кроме того, на основе этиленпропиленового каучука и др.

Все эти проблемы, казавшиеся трудно разрешимыми еще несколько лет назад, в настоящее время в большей или меньшей степени решены. В каждом частном случае, а таких случаев очень много, возникающие трудности разрешаются на основе уже имеющегося ассортимента каучуков специального назначения.

Необходимо указать, что, если в 1963 г. производство каучуков общего назначения в США составляло 81%, хлоропренового, лежащего на грани между специальными каучуками и каучуками общего назначения, — 7,7%, бутилкаучука — 7,1%, нитрильного каучука — 3,0%, то на долю всех других каучуков специального назначения приходилось только 1—2%. Но эти 1—2% от общего промышленного производства синтетических каучуков играют очень важную роль в развитии техники. Номенклатура резиновых изделий насчитывает более 40 000 наименований.

В настоящее время главная проблема синтеза специальных каучуков связана с тем, что ракетная техника, современное машиностроение, приборостроение, атомная энергетика, электротехника предъявляют требования на резиновые изделия, которые должны сохранять свою эластичность при низких (порядка 70° ниже нуля) и высоких (до $400-500^{\circ}$ выше нуля) температурах. Во многих случаях при этом необходимо, чтобы резины были стойкими к таким агрессивным средам, как нагретая азотная кислота, они не должны набухать в бензинах, маслах и органических растворителях.

Для решения этих сложных задач синтетические каучуки, частично обранные атомами полярных элементов (хлор, азот, кислород) оказываются неприемлемыми. В этом случае замечательным материалом являются каучуки на основе фторорганических соединений. Протообразом таких каучуков является пластик, известный под названием тефлон. Это линейный полимер, цепи макромолекулы которого состоят из углеродных атомов, обранных только атомами фтора, т. е. на каждый атом углерода приходится два атома фтора. Этот полимер сохраняет твердое кристаллическое состояние до 350° . Для того чтобы нарушить это кристаллическое состояние, сделать макромолекулы более гибкими и получить материал, обладающий эластичностью, необходимо было нарушить столь высокую однородность макромолекул и ввести атомы углерода, обранные другими, менее полярными атомами.

Первым таким полимером был «эластомер Кель-Ф» (1955 г.) — цепные макромолекулы, состоящие из углеродных атомов, обранных двумя атомами фтора (50%) или атомами фтора и хлора (16%), или двумя атомами водорода (34%). Резины из таких полимеров негорючи, сохраняют свою эластичность при 200° и кратковременном нагреве до 250° , обладают высокой стойкостью к действию окислителей (серная и азотная кислота, перекись водорода, озон), щелочей, органических растворителей, масел, смазок и т. д.

Но резины из Кель-Ф сильно набухают во фреонах, кетонах, эфирах и из-за наличия атомов хлора относительно мало морозостойки. После сообщения о первом фторкаучуке Кель-Ф развернулись широкие поиски, и в настоящее время изготавливается очень много видов фторкаучуков.

Оказалось, что хлор в макромолекулах Кель-Ф может быть равноценно и полностью заменен фторированной метильной группой, причем улучшается температуростойкость и снижается температура хрупкости.

Далее было установлено, что полимеры, состоящие из углеводородных цепных макромолекул, окаймленных сильно фторированными длинными радикалами, у которых содержание фтора приближается к его содержанию в каучуке Кель-Ф, обладают также аналогичными свойствами, но уже более морозостойки. Если комбинировать в макромолекулах почти полностью фторированные участки с нефторированными, то можно получить каучуки, например сложные эфиры гексафторпентаметилendiола и адипиновой кислоты, сохраняющие эластичность и маслостойкость от -70 до $+200^\circ$.

Для повышения температуростойкости фторкаучуков необходимо было найти такие полимеры, в которых все углеродные атомы были бы окаймлены атомами фтора. Они были найдены. В таких соединениях в цепях макромолекул наряду с углеродными атомами, окаймленными двумя атомами фтора, имеются атомы азота и кислорода или азотсодержащие циклы, а боковые подвески — также фторированные углеродные радикалы. Уже имеются полимеры, сохраняющие эластичность при кратковременном нагреве до 400° и выше. Исследователи надеются, что таким путем будут получены полимеры, сохраняющие эластичность до 500° при наличии высокой масло- и бензиностойкости, стойкости к агрессивным средам и достаточной морозостойкости.

Наиболее вероятно, что более стойкие к высоким температурам каучуки будут получены на основе кремнийорганических полимеров, химия которых с успехом разрабатывается академиком К. А. Андрияновым. В этих полимерах основная цепочка макромолекул состоит не из атомов углерода, а из атомов кислорода и кремния, окаймленного двумя углеводородными радикалами. Такие силиконовые каучуки имеют теплостойкость $250-300^\circ$ и морозостойкость от -50 до -100° . Они обладают отличными диэлектрическими свойствами, устойчивостью к щелочам и кислотам средней концентрации, некоторым минеральным маслам, окислителям. Наиболее стойким к агрессивным средам является фтор-силиконовый каучук. Он уже нашел широкое применение в авиации, машиностроении, медицинской практике и пищевой промышленности (вследствие физиологической его инертности), для холодильников (резины не покрываются льдом, так как обладают водоотталкивающими свойствами), для изоляции кабелей и про-

водов и т. д. Имеются силиконовые масло-морозо-термостойкие каучуки.

Дальнейшие поиски идут в направлении введения в цепь других атомов (бор, алюминий) и сильно фторированных боковых групп. Решение проблемы получения каучуков для резин, работающих при температурах выше $400-500^\circ$, вероятно, будет достигаться получением неорганических полимеров или полимеров с содержанием боковых углеродсодержащих групп, меньшим, чем в силиконовых каучуках.

В заключение следует остановиться на особой группе синтетических каучуков, на полиуретановых каучуках, которые часто называют «полимерами будущего». Начало разработок синтеза этого вида специальных каучуков также связано с выполнением социального заказа — получение клеев и эластичных герметизирующих материалов для авиации и других областей техники. Получаются полиуретановые каучуки взаимодействием эфиров гликолей с диазотианатами. В некоторых случаях можно получать не каучукоподобные материалы, а вязкие, но текучие жидкости, способные после отверждения давать прочные и эластичные резины.

Это обстоятельство позволяет осуществить изготовление резиновых изделий не по обычной, принятой в резиновой промышленности технологии, а используя более совершенные и высокопроизводительные приемы и методы, например смешение полимера с ингредиентами в специальных смесителях, формование изделий методом литья под давлением и т. д. Благодаря этому создаются условия для развития в резиновой промышленности более прогрессивной технологии.

Оказалось, что резины из полиуретановых каучуков обладают высокими прочностными показателями и, что особенно важно, очень высокой износостойкостью. Автопокрышки из таких резин могут оказаться более долговечными, чем сама автомашина. Благодаря высокой прочности полиуретановые каучуки уже нашли широкое применение в виде пористых материалов — пенополиуретанов. Если в 1959 г. мировая выработка полиуретанов составляла 34 000 т, то нет сомнения в том, что в ближайшем будущем она возрастет в значительной степени.

Следует учесть, что такие каучуки обладают также высокой стойкостью к маслам, кислороду и озону, радиационному излучению. Изыскания в области синтеза и улучшения свойств полиуретановых каучуков продолжают широко развиваться.

История развития исследований в области синтеза каучуков общего и специального назначения — это яркий пример прогресса одной из отраслей науки как результата общего прогресса науки и техники в целом. В Советском Союзе этот прогресс направлен на построение коммунистического общества и, в конечном итоге, на благо всего человечества, на утверждение мира во всем мире.

НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭСКАПОНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

кандидат технических наук
Л. Т. ПОНОМАРЕВ

Наряду с другими используемыми методами превращения синтетических каучуков в твердые продукты с требуемыми новыми свойствами были осуществлены успешные попытки полимеризации линейных полимерных молекул каучука СКБ в определенные пространственные полимеры с помощью кислорода при 180° или же без него при 250°. Такие процессы называются эскапонизацией, а продукты их — эскапоновыми материалами (см. схему).

По-видимому, дальнейшее развитие методов пространственного структурирования новых видов синтетических каучуков значительно расширит возможности получения различных технически ценных и перспективных материалов с большей прочностью, термической и химической стойкостью и с сохранением при этом эластичности, что выгодно отличает этот вид материалов от других пластиков. Совершенствования новых видов эскапоновых полимеров можно достигнуть за счет структурирования линейных полимерных молекул синтетического каучука не только кислородными мостиками или благодаря двойным связям, как это делалось до сих пор, но и введением гетерофункциональных групп, мономеров, форполимеров, гетероатомов — кремния, титана, алюминия, олова и т. д., а также термоустойчивых наполнителей.

Эскапоновые материалы

Эскапоновые пластмассы. Эскапоновые твердые материалы типа пластмасс по твердости приближаются к металлам, а по эластичности — к резинам. Твердые, прозрачные, как стекло, эскапоновые материалы, имеющие неполярную структуру, — прекрасные высокочастотные диэлектрики и применяются в радиотехнике и радиолокации.

Однако на основе таких материалов из-за их плохой схватываемости (адгезии) с металлами, наполнителями и т. д. сначала не удавалось получить хороших комбинированных пластиков. Только в последнее время разработаны методы широкого варьирования бескислородных и кислородных структурных групп эскапоновых полимеров, что позволило достигнуть высокой схватываемости их с различными материалами. Это открыло широкую перспективу получения различных наполненных эскапоновых пластиков.

Наиболее интересны и перспективны стеклоэскапоновые и асбестоэскапоновые пластики. По твердости и разрывной прочности

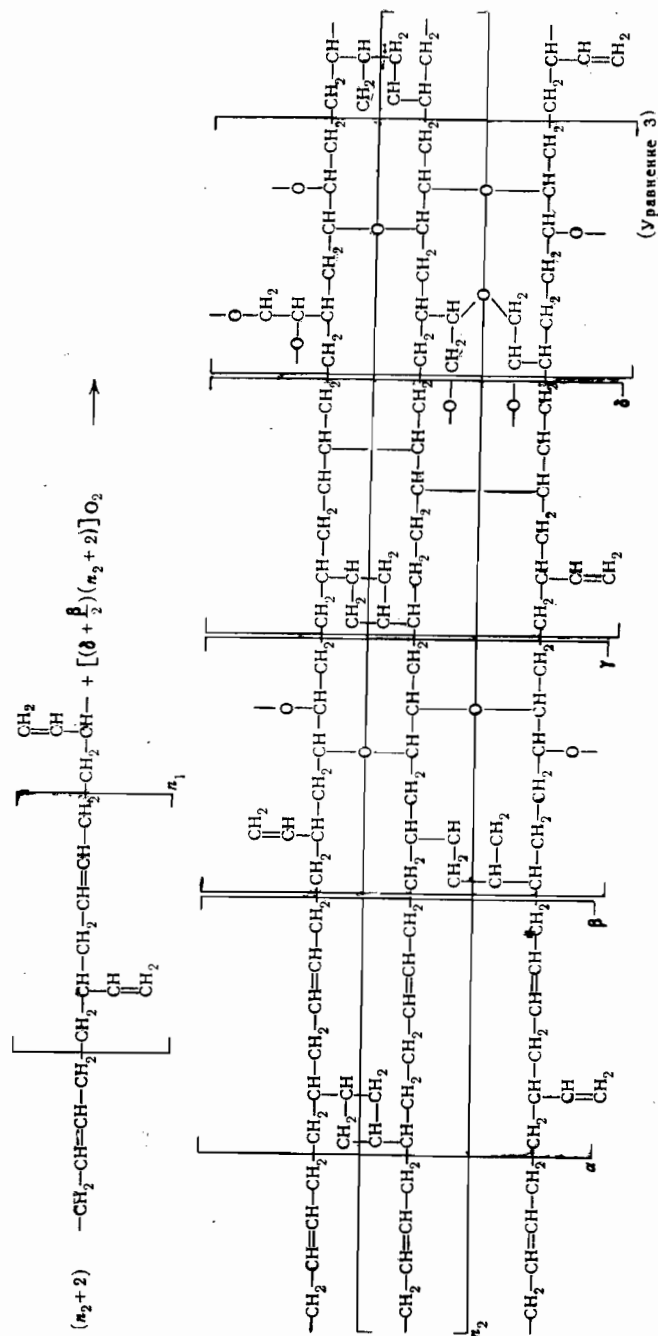


Схема образования эскапоновых полимеров и их структурные разновидности:
α, β, γ, δ — число структурных звеньев

они приближаются к металлу и в то же время отличаются исключительной сопротивляемостью истиранию и сжатию. Они также стойки к щелочам, кислотам, минеральному горячему маслу и органическим растворителям — керосину, спиртам и т. д. Гипронефтемаш использовал эскапоновые пластики при разработке новых конструкций поршневых насосов давлением 600 ат. О физико-механических и электрических свойствах твердого эскапона можно судить по следующим данным:

Характеристика	Показатель
Твердость по Роквеллу, ед.	85—95
Предел прочности при изгибе, кг/см ²	Более 500
Предел прочности при растяжении, кг/см ²	Не менее 500
Теплостойкость по Мартенсу, °С	130
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, ом	10 ¹⁵
Удельное объемное электрическое сопротивление, ом·см	10 ¹⁴
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ⁶ гц	0,0006
Диэлектрическая постоянная при частоте 10 ⁶ гц	2,7
Электрическая прочность, кв/мм	35
Водопоглощаемость за 24 часа, %	0,008
Удельный вес, г/см ³	1,0 до 1,5
Усадка, %	5—8

Не менее интересны эскапоновые пластики в комбинации с медом, литоном, железным суриком и тальком. Из них можно изготовить изделия весьма разнообразных и ценных в художественном отношении расцветок. Цвет яшмы, малахита, янтара, агата и других камней самых тончайших и нежных оттенков можно достигнуть на основе эскапоновых пластмасс, которые наряду с большой прочностью обладают высокой теплостойкостью, стойкостью к воде, щелочам, кислотам и растворителям.

Благодаря высокой твердости и блеску они хорошо механически обрабатываются и полируются. Эскапоновые пластики заменяют цветные металлы в машиностроении и строительстве, применяются в архитектуре и для изготовления мебели. По исходным материалам и затратам на изготовление эскапоновые пластики недороги и могут конкурировать даже с керамической отделочной плиткой. Отделка 1 м² здания керамической плиткой стоит 4,8 руб., а отделка эскапоновыми пластиками будет стоить менее 3,6 руб.

Эскапоновый компаунд употребляется как составная часть при изготовлении эскапоновых лаков, для пропитки обмоток, как пластификаторы для изготовления резиновых смесей и в ряде других случаев. Эскапоновые компаунды получают из синтетиче-

ских каучуков марок СКБ, СКВ, СКС и других, нагревая синтетический каучук с добавкой регулятора, без доступа воздуха, до 200—350°. Линейные высокополимерные молекулы синтетического каучука при нагревании частично сшиваются и образуют пространственные структуры и одновременно денополимеризуются. В результате этих альтернативных процессов образуются термоустойчивые пространственные полимерные молекулы, жидкие фракции и газообразные продукты.

При 200—350° эскапоновые компаунды представляют собой легко подвижную жидкость. При остывании до 20° они становятся вязкими или твердыми в зависимости от исходной марки синтетического каучука и максимальной температуры, при которой они были получены.

Эскапоновые компаунды — термопластичные материалы, легко растворяются в минеральных маслах и органических растворителях, хорошо смешиваются с другими смолами типа канифоли, битума и т. п. Они также свободно смешиваются с синтетическими каучуками и придают им ценные технологические свойства — улучшают совместимость с другими добавками, повышают адгезию к различным поверхностям и т. д.

Выход эскапонового компаунда к весу загруженного в реактор синтетического каучука составляет более 90%. В качестве примера укажем свойства эскапонового компаунда ЭК-1. Он представляет вязкую, тягучую, липкую смолу темно-коричневого цвета с удельным весом 0,96 г/см³. Слой компаунда просвечивается на стекле и не содержит загрязнений. Вязкость его в градусах Энглера при 140°С не ниже 8. Он хорошо растворяется в керосине, уайт-спирите, ксилоле, бензоле и других органических растворителях. Температура вспышки, по Бренкену, не ниже 180°, кислотное число в миллиграммах КОН не более 0,03. Пробивная электрическая прочность слоя толщиной 2,5 мм не ниже 20 кв. При нагреве до 120—180° в тонких пленках компаунд переходит в эластичное и твердое состояние.

Эскапоновые лаки получают следующим образом: синтетический каучук растворяют и вводят в раствор пластификатор, стабилизатор, катализатор, наполнитель и др. В качестве растворителя обычно используются бензол, ксилол, уайт-спирит, скипидар, керосин, а мягчителя и пластификатора — минеральное масло, эскапоновый компаунд, битум, канифоль. Как стабилизаторы применяются β-нафтол, Д-неозон, антрацен, а в качестве катализатора — сиккативы и линолеаты металлов. В последнее время разработаны эскапоновые лаки без летучего инертного растворителя. В этом случае для достижения необходимой рабочей вязкости применяются жидкие мономеры, форполимеры или жидкие смолы типа полидиенов, смол пиролиза газов и т. д.

Эскапоновый лак 19-Э темно-коричневого цвета, на стекле в тонкой пленке просвечивается и не содержит загрязнений. Вязкость

при 20° по воронке НИИЛКа и диаметре отверстия 7 мм составляет 8 ± 1 мин. За 4 час. пленка эскапонового лака на стекле при 180° становится эластичной и прочной, с содержанием твердой основы не ниже 35%. Пробивной градиент электрической прочности пленки эскапонового лака на медной пластинке в исходном состоянии более 45 кв/мм, а после 24-часовой выдержки в воде — не менее 15 кв/мм.

Эскапоновые лаки применяются для изготовления электроизоляционных лакотканей, в качестве покровных материалов взамен лаков на льняном растительном масле, для лакировки бумаги, фольги, меди, железа, стеклоткани. Разработанные за последние годы эскапоновые лаки без растворителей весьма перспективны и, по-видимому, найдут еще более широкое применение в промышленности.

Рецепты некоторых эскапоновых лаков следующие (в вес. ч.):

Исходный материал	19-Э	17-Э	96-Э
СКБрд	100	100	100
ЭКБ-1	100	60	60
Масло авиационное	20	—	—
Масло льняное оксидированное	—	10	—
Фактис льняного масла	10	—	—
Резинат свинца	6	—	10
Сиккатив кобальта	—	10	—
Резинат марганца	—	6	—
Д-неозон	6	—	—
Керосин	400	—	—
Ксилол, уайт-спирит	—	500	500

Эскапоновая бумага марки ЛБМ-96 представляет собой микалентную бумагу, пропитанную специальным эскапоновым лаком. Эскапоновый лак пропитывает волокна бумаги и образует на ее поверхности прозрачную эластичную пленку с высокими электроизоляционными свойствами. Диэлектрические свойства лакобумаги обуславливаются в основном пропиточным лаком. Сочетание прочности и гибкости волокнистых материалов с диэлектрическими характеристиками пропитывающих составов делает бумагу ЛБМ-96 ценным материалом для электрической изоляции. Она может эксплуатироваться длительное время при 100° и отличается высокой прочностью при малой толщине материала, гибкостью и эластичностью, незначительной влаго- и водопоглощаемостью, достаточной стабильностью диэлектрических характеристик при воздействии влажной атмосферы и температуры.

По пробивной электрической прочности в исходном состоянии, после перегиба и увлажнения новый материал превосходит лакоткань ЛХ-1. Специально проведенное исследование зависимости

удельного объемного сопротивления от температуры для ЛБМ-96 и ЛХ-1 показало следующее:

Материал	Температура, °С	Удельное объемное сопротивление, ом·см
Бумага ЛБМ-96	20	$2 \cdot 10^{15}$
Лакоткань ЛХ-1	20	$5 \cdot 10^{13}$
Бумага ЛБМ-96	100	$4 \cdot 10^{11}$
Лакоткань ЛХ-1	100	$3 \cdot 10^9$

ЛБМ-96 имеет в 100 раз большее, чем у ЛХ-1, удельное объемное сопротивление в интервале температур от 20 до 160°. Тангенс угла диэлектрических потерь для ЛБМ значительно ниже, чем для лакоткани. Исследование характеристик ЛБМ-96 показало, что этот высококачественный изоляционный материал найдет широкое применение в качестве изоляции конденсаторов, кабелей, трансформаторов и т. п.

Стеклоэскапоновая лакоткань ЛСЭ-1 — темно-коричневый, гибкий, высокоэластичный электроизоляционный материал с ровной глянцевой поверхностью. Это бесщелочная стеклоткань, пропитанная эскапоновым лаком. Она может длительно работать при 120° (класс Е), сохраняя высокую прочность, гибкость и эластичность, обладает высокой стабильностью диэлектрических характеристик в тропических условиях и отличается химической стойкостью.

Для ее изготовления стеклополотно пропитывается и покрывается калиброванным по толщине слоем эскапонового лака 19-Э, затем проходит со скоростью 2—3 м/мин через две камеры высотой 2,5 м с повышенной температурой. Здесь растворитель из слоя лака удаляется, а основа эскапонового лака, состоящая главным образом из синтетического каучука, превращается в прочную эластичную глянцевую пленку. Для сравнения следует указать, что действующие на электроизоляционных заводах установки по изготовлению лакотканей на льняном масле используют камеры высотой 15 м, требуют трехкратного пропускания полотна со скоростью только 1,3—0,5 м/мин и не имеют калибровки слоя. Применение 1 млн. пог. м стеклоэскапоновой лакоткани взамен хлопчатобумажной лакоткани без учета эффекта повышенного качества высвобождает 150 т льняного масла, 100 т хлопка и дает экономию более 1 млн. руб.

Липкая стеклоэскапоновая лента. После ручного или станочного наложения изоляционных лент на катушки обмоток необходимо изоляцию в виде нескольких слоев микаленты превратить в монолит. Выполненная таким образом изоляция должна не

содержать сквозных пор, воздушных включений и не иметь больших отклонений по геометрическим размерам. Для придания ей монолитности на заводах электропромышленности используют метод компаундирования. Наложённая в несколько слоев путем обмотки секции, катушки и других изделий изоляция пропитывается битумным компаундом. Эта операция выполняется на сложном оборудовании при температуре горячего битума 150—170° и давлении порядка 7 ат. При этом битум проникает в неплотности между слоями изоляции из микаленты неравномерно и размеры изоляции имеют большие отклонения.

Новый электроизоляционный материал — стеклоэскапоновая лакоткань открывает возможности для обеспечения многослойной монолитной изоляции. На механически прочное калиброванное полотно стеклоэскапоновой лакоткани накладывается равномерный липкий слой компаунда — подвижного и лишкого в исходном состоянии и переходящего от выдержки при повышенной температуре в эластичное или твердое состояние.

При изолировке такой липкой лентой отпадает необходимость загонять компаунд между слоями изоляции, так как сама лента уже содержит достаточное количество компаунда. Монолитности изоляции можно достигнуть путем механического ее обжатия, при котором компаунд из внутренних слоев изоляции выдавливается на поверхность. В таком обжатом состоянии изоляция должна выдерживаться при 125—150° до превращения компаунда в твердое монолитное состояние. Нанесение равномерного слоя эскапонового компаунда на полотно стеклоэскапоновой лакоткани осуществляется на весьма простом оборудовании.

Стеклоэскапоновая лента должна быть равномерно покрыта компаундом, иметь ровную липкую поверхность, быть эластичной и свободно разматываться без повреждения пленки лакоткани. Она должна содержать не менее 80% стеклоэскапоновой лакоткани и не более 20% компаунда. Средний пробивной градиент электрической прочности 40 кв/мм.

Эскапоновый стеклофольи ЭСМ-1. На основе стеклоэскапоновой лакоткани разработан материал для выполнения изолировочных работ обкаткой, который получил название эскапонового стеклофольи.

Эскапоновый стеклофольи ЭСМ-1 получают, нанося на стеклоэскапоновую лакоткань слой бакелитового и глифталевого лака. Эскапоновый стеклофольи ЭСМ-1 должен иметь ровную, гладкую поверхность без загрязнений, натеков и признаков отлипа. Он должен содержать до 70—75% стеклоэскапоновой лакоткани, до 30% склеивающих и не более 2% летучих веществ.

Средний пробивной градиент его электрической прочности в исходном состоянии 25 кв/мм, после перегиба и прокатки валиком весом 2 кг — 20 кв/мм, после пятиминутной выдержки в термостате при 180° — 25 кв/мм. При изолировке эскапоновым стеклофольем

обмоток электрических машин и электротехнических деталей на обкаточных станках получается монолитная изоляция с прочным сцеплением отдельных слоев.

Замена слюды стеклоэскапоном

При зарождении электромашиностроения было применено в качестве электроизоляционного материала природное ископаемое — слюда. Слюдяные электроизоляционные материалы сложны в изготовлении, очень дороги и дефицитны. Замена слюдяных материалов в электромашиностроении стеклоэскапоновыми явилась дальнейшим прогрессом отечественной электроизоляционной науки и техники. Большая роль в организации соответствующих научных исследований и их внедрении принадлежит профессору Д. В. Ефремову, Н. И. Борисенко, академику М. П. Костенко, ряду других ученых и коллективам заводов.

На одном из электромеханических заводов впервые были изготовлены различные виды эскапоновой электрической изоляции и разработаны конструкции изоляции роторных и статорных обмоток электрических машин.

Технологичность применения эскапоновой электрической изоляции. Стеклоэскапоновая лакоткань — прочный, гибкий и эластичный материал, калиброванный по толщине. При нанесении на нее ровного слоя эскапонового компаунда получается липкая лента со всеми преимуществами стеклоэскапоновой лакоткани. Липкая стеклоэскапоновая лента заменяет в конструкции корпусной изоляции обмоток электрических машин микаленту, превосходя ее по механической прочности в 2 раза. Высокая прочность липкой стеклоэскапоновой ленты допускает механическое наложение изоляции на станках.

Технико-экономическая эффективность применения эскапоновой изоляции. Эффективность замены хлопчатобумажных лакотканей стеклоэскапоновой обуславливается рядом преимуществ последней по техническим показателям. Она имеет высокую эластичность в исходном состоянии, а следовательно, и технологичность при изолировочных работах, меньшее снижение пробивного напряжения при растяжении ленты от нагрузки. Стеклоэскапоновая изоляция обладает более высокими значениями пробивного напряжения в исходном состоянии, более высокой влаго- и водостойкостью как по количеству поглощаемой воды, так и по электрическим характеристикам после воздействия влаги, тропико- и грибоустойчивостью, она нагревостойка как по пробивному напряжению после теплового старения, перегиба и прокатки (по эластичности), так и по электрическим характеристикам после теплового старения и воздействия воды. Наконец, стеклоэскапоновая изоляция имеет повышенную разрывную прочность как в исходном состоянии, так и после теплового старения,

а также повышенную химическую стойкость к действию щелочей, кислот и других агрессивных сред.

Применение стеклоэскапоновой лакоткани в электрических машинах значительно улучшило качество изоляции и более чем вдвое увеличило срок ее службы. Примерно 10 млн. *пог. м* стеклоэскапоновой лакоткани стоимостью по 1 руб. применено вместо хлопчатобумажной лакоткани, стоящей 1 руб. 70 коп. В результате этого народное хозяйство получило только по материалам 7 млн. руб. экономии. Кроме того, при этом было высвобождено для других целей более 1500 *т* льняного растительного масла и 1000 *т* хлопка.

Около 6 млн. *пог. м* стеклоэскапоновой лакоткани применено для изготовления 1000 *т* липкой стеклоэскапоновой ленты. Удельный вес такой ленты равен 1,2 *г/см³*, а микаленты — 1,8 *г/см³*. 1000 *т* липкой стеклоэскапоновой ленты стоимостью по 6 руб. за 1 *кг* заменили 1500 *т* микаленты ценой по 12 руб. за 1 *кг*. Это дало 9 млн. руб. экономии и высвободило около 700 *т* дефицитной слюды.

Учитывая повышение качества изоляции и удлинение срока службы электрических машин с эскапоновой изоляцией, экономия будет значительно больше.

Таким образом, от применения эскапоновой изоляции народное хозяйство в общем получило за 1955—1963 гг. более 15 млн. руб. денежной экономии.

Дальнейшие перспективы развития эскапоновых материалов

Эскапоновые материалы в виде твердой пластмассы, лака, смолы, лакотканей и т. д. обладают высокой теплостойкостью, прекрасными механическими и диэлектрическими характеристиками. Они влаго- и химически стойки, пригодны для применения в тропическом климате. Благодаря этому эскапоновые материалы приобретают важное народнохозяйственное значение. На основе применения их решаются следующие важные технические проблемы.

1. Разработаны конструкции корпусной изоляции электрических машин напряжением до 6000 *в*, мощностью до 500 *квт*, с повышенной электрической надежностью и без применения дефицитной слюдяной изоляции. Реализация этого мероприятия в масштабах всей страны позволит высвободить для народного хозяйства большое количество слюдяных электроизоляционных материалов и значительно ослабить «слюдяной голод», создавшийся в электропромышленности в связи с резким ростом выпуска электрических машин. Ввиду того, что эскапоновая изоляция значительно дешевле слюдяной, народное хозяйство получит и значительную денежную экономию.

2. Промышленное изготовление стеклоэскапоновых лакотканей со значительно повышенными тепловыми, диэлектрическими и ме-

ханическими характеристиками резко повысит качество и эксплуатационную надежность электротехнического оборудования. Замена хлопчатобумажных и шелковых лакотканей стеклоэскапоновой лакотканью не только улучшит качество электротехнического оборудования, но и высвободит тысячи тонн льняного растительного масла. Кроме того, стеклоэскапоновая лакоткань значительно дешевле хлопчатобумажной и шелковой лакоткани, поэтому народное хозяйство получит десятки миллионов рублей денежной экономии.

3. Использование грибоустойчивой стеклоэскапоновой лакоткани помогло разработать электрооборудование и электроприборы для эксплуатации в тропических условиях.

4. Применение химически стойкой стеклоэскапоновой лакоткани дало возможность изготовить электрооборудование для работы на химических заводах в атмосфере с большой концентрацией паров соляной кислоты, щелочи и др.

Следует отметить, что огромную базу дешевого сырья в виде СКБ, потребление которого для шинной промышленности сокращается, необходимо использовать для увеличения производства эскапоновых материалов. В этом случае народное хозяйство получит с минимальными затратами большое количество синтетических материалов, необходимых для различных отраслей промышленности.

Целесообразно организовать научный центр по разработке новых, более совершенных методов синтеза эскапоновых полимеров. Следует уделить серьезное внимание изучению кинетики реакций эскапонизации и структурной индексификации эскапоновых полимеров различных классов. Только в результате более полного изучения их структуры и свойств можно быстро разработать еще более прочные и нагревостойкие материалы, необходимые для дальнейшего прогресса науки, техники и промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. «Бюллетень изобретений», 1946, № 3, авт. свид. № 66028; 1959, № 5, авт. свид. № 97101; 1964, № 16, авт. свид. № 91233.
2. Л. Т. Пономарев. Электроизоляционная стеклоэскапоновая лакоткань.— Вестник электропромышленности, 1957, № 3.
3. Л. Т. Пономарев. Эскапоновая электрическая изоляция роторных обмоток фазных асинхронных электродвигателей.— Информационно-технический сборник. Изд. ЦБТИ МЭП, 1957, вып. 19.
4. Л. Т. Пономарев. Эскапоновые электроизоляционные материалы. В сб.: «Изоляция электрических машин», № 2. Изд. ЦБТИ электропромышленности. М., 1958.
5. Л. Т. Пономарев. Эскапоновая электрическая изоляция. Изд. ЦБТИ электропромышленности. М., 1958.
6. Л. Т. Пономарев. Применение эскапоновых материалов в народном хозяйстве.— Промышленно-экономический бюллетень Свердловского совнархоза, 1958, № 5.
7. Л. Т. Пономарев. Эскапон.— Техника — молодежи, 1957, № 5.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ТРАНСПОРТЕ

кандидат экономических наук

Л. П. ЧЕРТКОВ

Новые материалы, создаваемые современной техникой, оказывают глубокое влияние на многие отрасли народного хозяйства. Но ни в одной из отраслей (и ни в одной области жизни вообще) революционизирующая роль новых материалов не сказывается с такой силой, как на транспорте.

Транспорт, как известно, является крупнейшим потребителем энергии. В США, например, все виды транспорта в общем ежегодно «пожирают» более 400 млн. т топлива (в переводе на условное), т. е. более пятой части всего потребления топлива и энергии в стране. У нас удельный вес транспорта в потреблении топлива и энергии несколько ниже, чем в США. Потребление топлива и электроэнергии всеми видами транспорта СССР достигает только 14% расходной части топливно-энергетического баланса.

На что же затрачивается эта уйма энергии? В грузовых перевозках всех видов транспорта США на перемещение грузов приходится примерно 40%, а в пассажирских перевозках — только 10% общей перевозочной работы, а тем самым и энергозатрат. При этом на перемещение грузов и пассажиров в целом затрачивается только 30% всей энергии, потребляемой транспортом. Остальные 70% энергозатрат транспорта США — 280 млн. т условного топлива — ежегодно расходуются на перемещение мертвого веса подвижного состава, т. е. локомотивов и вагонов, автомобилей и судов.

В СССР соотношение между брутто-перевозочной работой транспорта и эксплуатационной перевозочной работой нетто благоприятнее, чем в США. Но и у нас несколько более половины всей энергии, потребляемой на транспорте, уходит на перемещение веса подвижного состава. Отсюда вытекает первостепенное значение для нашего транспорта облегченных конструкций подвижного состава. Снижение веса подвижного состава в среднем хотя бы на 10% означает экономию топлива в размере 1,5—2% общего энергобаланса страны.

Между тем уже при частичном внедрении в транспортное машиностроение (вагоностроение, автомобилестроение и т. д.) новых материалов — легких металлов и особенно синтетических материалов, создаваемых современной химией, — оказывается возможным облегчить конструкции подвижного состава на 20, 25 и даже 30%. Это дает экономию только на топливе от 3 до 5% энергобаланса страны.

Но преимущества новых облегченных и сверхпрочных материалов для подвижного состава не ограничиваются одной лишь экономией топлива. Наряду с проблемой веса другой коренной проблемой транспорта является проблема скоростей. И здесь новые облегченные и сверхпрочные материалы создают возможности новых технических решений. Особенно большое значение для повышения скоростей движения имеет введение облегченных конструкций пассажирского подвижного состава: вагонов, автобусов, автомобилей, самолетов, а также скоростных судов на подводных крыльях или на воздушной подушке.

Легкие, но прочные сплавы и особенно пластмассы и синтетические материалы уже широко применяются в ряде стран при производстве подвижного состава для скоростных сообщений. Замена черных металлов, древесины, кожи, естественного волокна и т. д. синтетическими материалами часто не только облегчает, но и удешевляет конструкции подвижного состава. При этом получается экономия и в строительстве нового подвижного состава, и в ремонте его за счет относительной дешевизны материалов-заменителей, а в ряде случаев также и за счет их повышенной прочности и износоустойчивости.

Наконец, крупный экономический эффект от внедрения новых материалов на транспорте связан с уменьшением потерь от коррозии. На одном только железнодорожном транспорте в результате коррозии ежегодно сдается в лом много десятков тысяч тонн металлических изделий, причем треть этого металла превращается в ржавчину и безвозвратно гибнет. Это приводит к ежегодным убыткам на 15—20 млн. руб.

Эти потери могут быть сведены к минимуму путем применения новых, более совершенных антикоррозийных покрытий, также созданных современной химией. Даже в нынешних весьма ограниченных масштабах применение некоторых новых лаков и красителей для подвижного состава и строительных конструкций железнодорожного транспорта, по данным Всесоюзного НИИ железнодорожного транспорта, уже дает до 20 млн. руб. годовой экономии.

Необходимо отметить, что применение в подвижном составе синтетических материалов-заменителей, уменьшающих собственный вес перевозочных средств (тары), снижающих потери от коррозии и уменьшающих простои под ремонтом, экономически более эффективно, чем применение таких заменителей в стационарных конструкциях.

Основными направлениями в применении различных синтетических материалов и пластических масс в подвижном составе транспорта можно считать следующие:

- 1) замену черных металлов в узлах, наиболее подверженных коррозии под влиянием внешней среды или перевозимых химически активных грузов;

- 2) замену черных металлов в несущих конструкциях с целью

снижения собственного веса (тары) подвижного состава и контейнеров;

3) замену цветных металлов, сплавов, кожи, шерсти и других дорогостоящих и дефицитных материалов;

4) широкое использование искусственных материалов в качестве отделочных и декоративных материалов в подвижном составе и устройствах, обслуживающих пассажирские перевозки.

Масштабы применения синтетических материалов в транспортном машиностроении СССР, по сравнению с развитыми капиталистическими странами, все еще очень малы. До сих пор очень ограничены общее количество и ассортимент применяемых пластических масс и других синтетических материалов. Фактически их используют главным образом в отдельных деталях для санитарно-технических устройств, а также в декоративных и отделочных целях.

Между тем в ряде зарубежных стран пластические массы все шире применяются для основных несущих конструкций и важных узлов в строительстве подвижного состава разных видов транспорта. На железнодорожном транспорте за рубежом пластмассы получили широкое применение в несущих конструкциях кузовов пассажирских и грузовых вагонов. Несущие конструкции из стеклопластиков, как показывает опыт, значительно легче и долговечнее стальных конструкций. Изготовленный в США из стеклопластика котел железнодорожного вагона-цистерны емкостью в 85,2 м³ оказался на 9 т легче стального котла той же емкости. В среднем вес котла-цистерны из стеклопластиков на 25% меньше веса стального котла.

Особый интерес представляет применение многослойных конструкций, сочетающих алюминий с пластмассами. В ФРГ, например, недавно проводили испытания поезда. Его вагоны построены из трехслойного листа, в котором слои полиуретанового пенопласта заполняют промежутки между очень тонкими слоями алюминия. Вес (тара) таких вагонов на 30% ниже обычных, а прочность и износоустойчивость, тепло- и звукоизоляция — выше обычных. Стоимость постройки вагонов оказалась прежней, а при серийном производстве будет, как ожидается, даже ниже.

Применение пластических масс для несущих конструкций железнодорожных вагонов открывает большие возможности снижения затрат. Возьмем к примеру хотя бы крыши грузовых вагонов. На каждый вагон для этой цели затрачивается около 400 кг тонколистовой стали. Такая крыша служит 3—5 лет. Переход здесь на пластические массы позволил бы уже до 1970 г. сэкономить свыше 100 тыс. т тонколистовой стали и снизить более чем на 30 тыс. т общий вес строящихся вагонов. Ввиду того, что пластические массы не подвергаются коррозии, кровля новых вагонов будет фактически неизнашиваемой.

В ФРГ в грузовых вагонах для покрытия крыши уже применяется пленка из поливинилхлорида на различных технических

основах; раздвижные двери вагона изготавливаются из древеснослойных пластиков; части тормозной будки — из древеснослойных пластиковых плит либо из полиэфирных стеклопластиков.

Несмотря на крайне ограниченный ассортимент пластмасс и полимеров, выпускаемых нашей химической промышленностью, и на все еще небольшие размеры их производства (обуславливающие дефицитность и повышенную стоимость этих материалов), предприятия Министерства путей сообщения уже используют почти три десятка новых видов синтетических материалов, заменяющих черные и цветные металлы, древесину, кожу, шерстяные ткани и т. д. В ближайшие годы вагоностроительная промышленность СССР сможет ежегодно осваивать 55 тыс. т пластмасс и синтетических материалов. Это равносильно замене более 130 тыс. т стали.

Убедительным примером преимуществ введения синтетических материалов-заменителей являются пластмассовые тормозные колодки для железнодорожных вагонов. Они легче чугунных, обладают высокой износоустойчивостью, их фрикционные свойства мало меняются в диапазоне скоростей до 160 км в час, в то время как чугунные пригодны только для скоростей, не превышающих 80 км в час в грузовом движении и 120 км в час — в пассажирском. Общий пробег пластмассовых колодок до износа примерно втрое больше, чем при чугунных, а сроки службы в 3—4 раза дольше. Благодаря большому сцеплению пластмассовых колодок длина тормозного пути сокращается на 25—40%, что очень важно при повышении скоростей движения поездов.

Но главное преимущество применения пластмассовых колодок — экономия металла. На железнодорожном транспорте СССР на чугунные тормозные колодки ежегодно затрачивается огромное количество чугуна, из которого в переплавку возвращается лишь 20%. И тем не менее пластмассовые колодки внедряются медленно.

В наиболее высокоразвитых в индустриальном отношении капиталистических странах синтетические материалы в последние годы все шире применяются также и в судостроении как для морских, так и речных судов. Стеклопластики оказались полноценным материалом для корпусных наборов, надстроек, рубок и т. д. и даже для корпусов судов (пока небольшого тоннажа). По данным транспортных ведомств СССР, применение стеклопластиков и других пластических масс в судостроении и судоремонте имеет большие перспективы и для нас.

Автомобильная промышленность СССР пока использует продукцию химической промышленности лишь в ничтожных масштабах и сильно отстает в этом отношении от автостроения некоторых капиталистических стран. В США количество пластмассы, потребляемой автомобилестроительной промышленностью, составляет около 90 тыс. т и достигнет 450 тыс. т к 1970 г. Из пластмассы в США изготавливают внутреннее оборудование кузова, каркасы и даже целые кузова автомашин.

Характерно, что в 1963 г. у нас на каждый новый автомобиль затрачивалось в среднем 515 кг холоднокатаного листа и менее 7 кг пластмасс. В США на каждый автомобиль в среднем затрачивается около 14 кг пластмасс; фирма «Форд» затрачивает 12,8 кг, а другие фирмы — до 14,5 кг пластмасс на автомобиль. К 1970 г. среднее потребление пластмасс в автостроении США, как ожидается, достигнет 25 кг на автомобиль.

В Западной Европе пластмассы применяются в автостроении еще шире, чем в США. Например, на каждый автомобиль модели «Мерседес-Бенц» затрачивается 16,5 кг пластмасс. Много пластмассовых деталей имеется во французском автомобиле «Ситроен» и в автомобилях итальянской фирмы «Фиат». В последних они уже в 1962 г. составили 1,2% общего веса машины — в 12 раз больше, чем в 1952 г.

Австралийская фирма «Туффлас» изготовила целиком из пластмасс автоцистерну для перевозки кислот. Эта цистерна на 1,5 т легче цистерны, изготовленной из стали, и дешевле в производстве. Из пластмасс в Австралии изготавливаются кузова для санитарных, спортивных и легковых автомобилей. Детали из пластмасс используются и в автобусах.

Стеклопластики у нас в среднем расходуются только 0,8 кг на автомобиль. Между тем фирма «Шевроле» в США уже в течение ряда лет выпускает по 18 тыс. спортивных автомобилей «Корвет» и несколько тысяч автомобилей «Додж» с кузовом из стеклопластика, полностью заменяя им стальной лист. В Англии, Австрии и других странах стеклопластики широко применяются также для изготовления кабин грузовых автомобилей и кузовов автобусов.

В 1963 г. в автомобильной промышленности было использовано около 30 тыс. т стеклопластиков. По сравнению с 1950 г. они подешевели на 35%, наблюдается непрерывное снижение цен на этот материал.

В ФРГ завод «Ауда» в Цвикау ежегодно выпускает около 50 тыс. микролитражных автомобилей с кузовом из пластмасс.

Применение пластических масс и других синтетических материалов в автостроении СССР может быть, исходя из уже достигнутого уровня техники, увеличено до 17 кг на один автомобиль. К 1970 г. технические возможности, по предположениям специалистов, позволят довести эту цифру до 60 кг, а к 1980 г. предположительно — до 170 кг на один автомобиль. Это означало бы почти полную замену стального листа и многих других металлических изделий в автостроении синтетическими материалами.

Многочисленные данные подтверждают большую эффективность применения пластических масс и других синтетических материалов не только в производстве и ремонте подвижного состава, но и для наземных устройств всех видов транспорта. В частности, значительное развитие за рубежом получило применение пластмассовых труб для трубопроводного транспорта. В 1960 г. в США

уже насчитывалось свыше 3 тыс. км пластмассовых трубопроводов. В ФРГ ежегодно производится около 50 тыс. т пластмассовых труб, главным образом для городского хозяйства, которые заменяют примерно 400 тыс. т стальных труб.

В США фирма «Пипл газ» в течение 10 лет применяет пластмассовые трубы длиной 6 м и диаметром 2—3 дюйма при сооружении газопроводов. Уложено свыше 400 км таких трубопроводов.

В СССР имеются большие возможности применения пластмассовых труб не только в коммунальном хозяйстве и жилищном строительстве, но и для быстро растущей сети нефтепроводов, продуктопроводов и газопроводов. Однако до сих пор у нас изготавливались лишь пластмассовые трубы малых диаметров для жилищного строительства.

Важной областью применения синтетических материалов является использование их для изготовления мягкой тары для перевозки жидких и порошкообразных грузов.

Преимуществами таких перевозочных средств является простота конструкций, относительно низкая стоимость, небольшой вес и объем в порожнем состоянии. В США, ФРГ и других странах применяются различные конструкции гибких оболочек от цилиндрических контейнеров до мешкообразных емкостей, в которых перевозятся химические вещества, пищевые продукты и различные порошкообразные грузы. Емкость конструкций доходит до 20 т и более.

Перевозятся гибкие оболочки в открытых вагонах — полувагонах, платформах. Их объем в порожнем состоянии составляет лишь 8—10% объема груженых.

Замена естественных и нередко транспортируемых издалека материалов синтетическими — более легкими и привозимыми обычно с расположенных вблизи предприятий химической промышленности — существенно повлияет на всю систему транспортно-экономических связей, а следовательно, на размеры и географию грузопотоков.

В настоящее время лес и хлопок доставляются в главные районы их потребления из очень отдаленных основных районов лесозаготовок и хлопководства. Замена хлопка и леса искусственным волокном, пластмассами и смолами, т. е. продукцией химических заводов, размещенных значительно ближе к районам потребления, может резко снизить дальности этих перевозок и благоприятно изменить всю географию грузопотоков.

Даже при одинаковой дальности перевозок замена металлов пластмассами в строительстве и машиностроении должна способствовать существенному уменьшению объема перевозок и грузооборота в транспортировке сырья к машиностроительным центрам и стройкам потому, что каждая тонна перевозимых пластмасс заменяет несколько — от двух до четырех — тонн металла.

Таким образом, развитие мощной химической индустрии, в осо-

бенности производства заменителей естественного сырья и материалов, будет способствовать дальнейшему улучшению соотношения между ростом производства и грузооборотом, снижению удельных затрат перевозочной работы на единицу стоимости промышленной продукции, а значит и доли транспортных затрат в полной стоимости промышленной продукции на месте ее потребления.

■ ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ ВНЕДРЕНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. А. ИВАНОВ

Одной из причин недостаточного применения новых материалов в технике является плохая информация о них инженеров-конструкторов. Недостаточна и очень часто отстает от жизни информация о появлении новых материалов, их стоимости, местах производства и сбыта. Еще хуже положение с информацией о свойствах этих материалов. Инженеры не знают о надежных прочностных и коррозионных свойствах материалов, модулях их упругости, способности материалов к деформациям, о поведении их при различных температурах и в разных средах.

Такое положение объясняется, по-видимому, недостаточной изученностью новых материалов. Созданием материалов занимается много организаций, а их изучением и разработкой методов исследования по-настоящему не занимается никто. Процесс создания новых материалов нельзя считать законченным с получением нового вещества. Всякий новый материал должен быть тщательно исследован как таковой, изучены его сильные и слабые стороны. Только тогда можно применять такие материалы с наибольшей эффективностью.

Классическая механика и сопротивление материалов с их методами уже не пригодны для изучения многих новых, в особенности синтетических, материалов. С помощью приборов и методов, созданных на основе этих наук, нельзя изучить материалы в такой степени, чтобы результаты были достаточны для практики. Техника ставит перед наукой задачу создания новых теорий о механических свойствах всех материалов, а не только таких классических, как дерево, металлы, бетон. Свойства материалов должны быть изучены не только при обычных физических и химических условиях, но и при таких, как вакуум, сверхвысокое давление, низкие и высокие температуры, и особенно при быстром, резком переходе от одних условий к другим. Надо также изучать процессы старения материалов при различных условиях.

Перспективным является применение многих материалов, главным образом полимеров и тканей, в качестве гибких связей в обычных и предохранительных передачах. Изучение этого вопроса, безусловно, откроет много нового. Некоторые материалы уже целесообразно применять как защитные, облицовочные покрытия, но еще не известны способы соединения их между собой и с основным материалом, поэтому нельзя применять такие материалы для защиты сварных швов от коррозии.

Еще одной причиной недоверчивого отношения конструкторов к новым материалам является административное давление, желание некоторых руководителей использовать их при недостаточной изученности условий применения.

В последнее время создается впечатление, что развивается главным образом органическая химия и что век неорганических конструкционных материалов проходит. Но на Советании по новым материалам 8—9 декабря 1964 г. в Ленинграде была подчеркнута большая роль неорганической химии в создании материалов для новых отраслей техники, восстановлена роль неорганических конструкционных материалов.

Большой заслугой этого совещания явилось признание ведущей роли техники в создании новых материалов. Почти во всех докладах, а особенно в докладе А. А. Короткова о синтетических каучуках, говорилось, что новые материалы появляются в связи с потребностями техники, причем зачастую это выражается в форме явного социального заказа.

Несмотря на огромные успехи в создании новых материалов, техника испытывает большой недостаток нужных ей материалов, и это тормозит в некоторых случаях развитие техники.

С этой точки зрения чрезвычайно важными представляются работы академика П. А. Ребиндера, свидетельствующие о возможности создания новых материалов с заранее заданными свойствами, необходимыми для решения конкретных технических задач. По-видимому, недалеко то время, когда материалы будут создаваться инженерами так же, как создаются теперь машины, приборы и сооружения.

Особенностью новых материалов является то, что они появляются в большинстве случаев не вообще из условий человеческой практики, а из необходимости обеспечения новых машин такими материалами, без которых они не могут успешно развиваться. Лишь затем новые материалы входят в быт.

В связи с тем, что становится явной ведущая роль техники в создании материалов, возникает вопрос об известном положении: «Наука превращается в непосредственную производительную силу». Многие философы расшифровывают эту формулировку так, как будто все новое зарождается в научных лабораториях, среди ученых, а инженеры, техники и рабочие лишь оформляют и ове­щ­ествляют идеи ученых. На самом деле это положение означает,

что современная научно-техническая революция невозможна без глубоких теоретических исследований, без помощи ученых практики.

Потребность во всяких новых изделиях возникает в связи с непосредственной жизнью людей и производственной практикой человеческого общества. Техника стремится осуществить эту потребность, но на пути создания новых изделий возникают различные трудности, связанные с недостаточностью знаний о природе многих явлений. Именно для разрешения этих трудностей, для проверки различных вариантов техника и обращается к научным исследованиям.

Одной из задач науки является «предугадывание» этих трудностей и нахождение общих способов их решения. Для этого нужно создавать такие методики расчетов, которые инженеры-практики сравнительно легко и быстро могли бы применять.

Эта проблема может быть решена только в связи с основной задачей науки — познанием окружающего нас мира и закономерностей его развития. Как показывает история, часто теоретические вопросы решаются как раз к тому времени, когда они нужны технике. В то же время нередки случаи, когда конкретные науки опережают технику и создают теории задолго до потребности в них или же отстают от техники и тормозят ее. Причем, как правило, науки, уделяющие основное внимание глубоким теоретическим исследованиям, опережают технику и даже открывают перспективы для ее развития. Это особенно хорошо видно на примере физики и математики.

НОВЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ И МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОБЩЕСТВА БУДУЩЕГО

кандидат технических наук

М. Л. МОНИНА

Отличительной чертой нашей эпохи являются беспрецедентные в истории человечества темпы роста народонаселения — 1,5% в год. Уже сейчас население земного шара превышает 3 млрд. и ежегодно увеличивается на 63 млн.; подсчеты специалистов показывают, что мировое народонаселение достигнет 6—6,5 млрд. к концу XX в. и 18 млрд. — к 2150 г. Надо еще иметь в виду, что фактические темпы роста народонаселения по крайней мере на современном этапе опережают самые оптимистические прогнозы. В связи с этим

неизмеримо возрастает значение материалов как основы для удовлетворения самых насущных нужд людей — питания, одежды, жилища.

Если до второй мировой войны впроголодь жило 38% людей, то сейчас эта цифра возросла до 60%. А по сведениям ООН, полноценное питание получает всего шестая часть населения земного шара. Неудивительно, что «проблема человечества номер один» — это проблема пропитания.

Предлагалось много решений этой проблемы: расширение посевных площадей, освоение бесплодных пустынь и «пашни» морей и океанов, повышение урожайности и т. д. Понадобятся оросительные и ирригационные установки, сельскохозяйственные машины, удобрения и средства химической защиты растений (гербициды и пестициды), ростовые вещества... Следовательно, нужны исходные материалы.

Однако природных материалов уже сейчас не хватает даже там, где они совсем недавно считались неисчерпаемыми. Приведем несколько цифр. На 1965 г. в нашей стране запланирован выпуск около 2 млрд. м тканей из химического волокна и 5 млн. м синтетического меха. Для выработки такого количества материалов из природного сырья потребовалось бы дополнительно освоить 385 тыс. га поливных земель под хлопок и развести 105 млн. овец, что более чем в 3 раза превышает все поголовье овец в США.

К 1980 г. обувные фабрики страны будут выпускать около миллиарда пар обуви в год. Если бы изготовить ее из натуральной кожи, то пришлось бы забить 500 млн. коров. Это в 5 раз превышает численность поголовья крупного рогатого скота, необходимого для полного удовлетворения потребности населения в мясе и молочных продуктах.

При отсутствии синтетических материалов нашему жилищному и промышленному строительству в 1970 г. дополнительно потребовалось бы 100 млн. м³ древесины, для получения которой пришлось бы вырубить 2,5 млн. га леса.

Продукты синтеза вторгаются в самую, казалось бы, заповедную область — продуктов питания. В свое время Д. И. Менделеев писал: «Как химик, я убежден в возможности получения питательных веществ из сочетания элементов воздуха, воды и земли... на особых фабриках и заводах»¹. А известный французский химик Марселен Бертло, синтезировав ацетилен, заявил, что открыта принципиальная возможность искусственного получения любых химических соединений. Он даже предсказал, что к 2000-му году все продукты питания будут производиться синтетическим путем. Эти прогнозы вряд ли оправдаются полностью, но нельзя отрицать, что за сто лет со времени открытия синтеза ацетилена достигнуты

¹ Д. И. Менделеев. Работы по сельскому хозяйству и лесоводству. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 607.

значительные успехи. Удалось разработать методы получения лабораторным путем сахара, жиров, витаминов, красителей, ведутся работы над синтезом протеинов. Основное препятствие на пути широкого внедрения синтетической пищи — высокая пока ее стоимость. Устранение этого — вопрос времени.

Но будут ли исключительно синтетические материалы материалами будущего? Вряд ли можно ответить на этот вопрос положительно. Скорее следует ожидать, что наряду с количественным ростом использования материалов различного происхождения в них произойдут глубокие качественные изменения. Усилятся наблюдающиеся уже в наши дни стирание граней между природными материалами и искусственными, созданными руками человека. Появляются «химические сплавы», объединяющие материалы, которые ранее считались несовместимыми. Таковы металлопласты — симбиоз металла и пластмассы, керметы — металлокерамические материалы. Можно ли сказать, где кончается один материал и начинается другой?

Безграничные возможности таит в себе путь химической модификации природных веществ. «Облагороженная» древесина под воздействием синтетической смолы превращается в древеснослоистый пластик; хлопок, к которому «привит» химический полимер, приобретает новые, небывалые свойства. Стираются грани и между органическим и неорганическим веществом: на стыке двух отраслей химии — неорганической и органической — возникают полимеры на неорганической основе — элементоорганические высокомолекулярные соединения, свободные от недостатков органических полимеров. Наиболее перспективны «пограничные» материалы, которым легче всего придать требуемые свойства, а материалы с заданными свойствами — это и есть материалы будущего.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
I. Общие проблемы	
<i>Н. М. Жаворонков.</i> Новые материалы и научно-технический прогресс	7
<i>И. А. Ребиндер.</i> Развитие физико-химической механики материалов как новой пограничной области знаний	17
<i>И. Л. Значко-Яворский.</i> Новые материалы в современном и историческом аспектах	38
II. Металлы	
<i>В. С. Смирнов.</i> Непрерывные процессы в металлургии и новые материалы	55
<i>А. И. Беляев.</i> Чистые металлы и их роль в технике и науке	66
<i>Г. А. Меерсон.</i> Тугоплавкие и твердые соединения и их значение в технике	77
<i>Н. К. Ламан.</i> Из истории металлокерамических материалов	85
<i>Ф. А. Шутлив.</i> Редкие металлы и их использование	98
III. Силикатные материалы	
<i>Н. А. Торопов.</i> Новые материалы для техники высоких температур	107
<i>И. И. Китаigorodский.</i> Проблемы производства ситаллов	120
<i>А. В. Сагалкин, В. А. Солнцева, О. С. Попова.</i> Цементнополимерные бетоны — новые эффективные конструктивные материалы	141
<i>А. Р. Регель.</i> Полупроводники — материалы современной техники	148
<i>А. И. Потапов.</i> Исследование упругих характеристик стеклопластиков импульсным акустическим методом	152
IV. Полимерные материалы, пластические массы, синтетические каучуки	
<i>М. М. Котон.</i> Полимерные материалы в технике, промышленности и строительстве	170
<i>Г. В. Моговили.</i> Полимерные клеевые композиции — ремонтный и конструкционный материал	188
<i>Р. А. Леви.</i> Полимер-мономерные композиции винакрила	192
<i>Р. В. Гарковенко.</i> Роль полимеров в современной научно-технической революции	197
	2

<i>А. Ф. Николаев.</i> Пластические массы и их применение в народном хозяйстве	205
<i>И. Д. Троицкий.</i> Применение пластических масс в кабельной промышленности	221
<i>А. А. Коротков.</i> Синтетические каучуки, развитие их производства и применения	226
<i>Л. Т. Пономарев.</i> Новые перспективные эскапоновые материалы на основе синтетических каучуков	238
<i>Л. П. Чертков.</i> Перспективы применения новых синтетических материалов на транспорте	248
<i>В. А. Иванов.</i> Основные задачи внедрения новых материалов	254
<i>М. Л. Моница.</i> Новые синтетические и модифицированные материалы для общества будущего	256

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	■ Следует читать
124	Формула (2)	$e_k^{-u/T}$	$e^{-u/Tk}$
158	12 стр.	E^x	E_x

Новые материалы

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ТЕХНИКЕ И НАУКЕ прошлое, настоящее, будущее

Утверждено к печати Институтом истории естествознания и техники

Редактор *М. В. Радзиская*
Художник *В. Г. Прохоров*
Технический редактор *Ю. В. Рылина*

Сдано в набор 24/X 1966 г. Подписано к печати 20/II 1967 г.
Формат 60 × 90^{1/16}. Уч.-изд. л. 16,2. Бумага типографская № 2 Кама
Тираж 4800 экз. Т-03340. Тип. зак. 1573
Цена 1 р. 31 к.

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подсосенский пер., д. 21
2-я типография издательства «Наука». Москва, Г-99, Шубинский пер., д. 10