

Министерство науки и высшего образования Республики Казахстан

Некоммерческое акционерное общество
«АЛМАТИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ЭНЕРГЕТИКИ И СВЯЗИ
имени Гумарбека Даукеева»

Каленова Ж.А.

ХИМИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Учебное пособие

Алматы 2022

УДК 54/620.22(075.8)
ББК 24/30.3 я 73
К 17

Рецензенты:

Муташева Г.С.

Кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры "Экология"
Казахский национальный аграрный университет

Калимолдина Л.М.

Кандидат технических наук, сениор-лектор кафедры "Химия, химическая
технология и экология" Алматинский технологический университет

Аршидинов М.М.

Кандидат химических наук, профессор, Директор колледжа АУЭС
Алматинский университет энергетики и связи

Рекомендовано к изданию Ученым советом Алматинского университета
энергетики и связи (Протокол № 1 от 23.09.2019 г.). Печатается по
тематическому плану выпуска ведомственной литературы АУЭС
на 2022 год, позиция 38 .

Каленова Ж.А.

К 17 Химия и материаловедение. Учебное пособие для бакалавров
обучающихся по образовательной программе В062 - "Электротехника
и энергетика", направление подготовки: 6В07103 - "Теплоэнергетика"
/Ж.А. Каленова. - Алматы: АУЭС, 2022.-106 с.: табл.3, ил.25,
библиогр. -14назв.

ISBN 978-601-358-041-8

В представленном учебном пособии обобщены физические,
химические, технологические, механические свойства веществ
благодаря которым создаются новые материалы для энергетического
производства и технологического оборудования.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся
по специальности 6В07103 - "Теплоэнергетика"

УДК 54/620.22(075.8)

ББК 24/30.3 я 73

ISBN 978-601-358-041-8

© АУЭС, 2022

Каленова Ж.А., 2022

Введение

Химия – наука о превращениях веществ, связанных с изменением электронного окружения атомных ядер.

Материаловедение - наука, изучающая строение и свойства материалов и устанавливающая связь между их составом, строением и свойствами и поведение материалов от воздействия окружающей среды.

Прошедший XX век вполне заслуживает названия «века химии» – за сто лет была создана химическая промышленность, изменившая мир и сделавшая нашу жизнь гораздо более комфортной. Химия начала бурно развиваться как наука еще в XIX веке в связи с потребностями производства, но прежде всего производства военного.

Химия служит теоретической основой получения минеральных удобрений, аммиака, кислот, солей, полупроводниковых материалов, сплавов металлов и других многочисленных продуктов. В развитие неорганической химии Казахстана внесли огромный вклад отечественные ученые - Бектуров А.Б., Беремжанов Б.А., Усапович М.И., Сонгина О.А. Серазетдинов Д.З., Ильясова А.К., Нурахметов Н.И., Оспанов Х.К.

Химия и материаловедение играют огромную роль в расширении наиболее актуальных проблем современного общества. К их числу относят:

- а) синтез новых веществ и композиций, необходимых для решения технических задач;
- б) разработка и создание новых источников энергии;
- в) охрана окружающей среды;
- г) выяснение механизма важнейших биохимических процессов;
- д) освоение огромных океанических источников сырья.

Изучая свойства веществ, химия и материаловедение не ограничиваются изучением только их внешних качественных или количественных характеристик (температуры плавления и кипения, плотность и т.д.). Главная задача дисциплины - выявление и описание химических, физических, технологических, механических свойств веществ, благодаря которым становится возможным создание новых материалов для энергетического производства и технологического оборудования.

Учебное пособие предназначено для бакалавров, изучающих "Химию и материаловедение" в объеме пяти кредитов.

Содержание учебного пособия соответствует учебной программе курса предмета "Химия и материаловедение" .

1 Основные понятия и законы химии

Все вещества состоят из молекул. *Молекула* - наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами. Имеет постоянный состав (качественный и количественный) входящих в нее атомных ядер и фиксированное число электронов.

Атом (от греч. atomos – неделимый - наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства.

Химический элемент - это вид атомов, характеризующийся определенными зарядами ядер и строением электронных оболочек. В настоящее время известно более 110 элементов: 89 из них найдены в природе (на Земле), остальные получены искусственным путем. Способность атомов вступать во взаимодействие с другими атомами и образовывать химические соединения определяется его строением. Атомы состоят из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, движущихся вокруг него, образуя электронейтральную систему.

Атомное ядро - центральная часть атома, состоящая из Z протонов и N нейтронов, в котором сосредоточена основная масса атомов.

Заряд ядра - положительный, по величине равен количеству протонов в ядре или электронов в нейтральном атоме и совпадает с порядковым номером элемента в периодической системе. Сумма протонов и нейтронов атомного ядра называется массовым числом $A = Z + N$.

Изотопы - химические элементы с одинаковыми зарядами ядер, но различными массовыми числами за счет разного числа нейтронов в ядре. Элемент водород имеет три изотопа: протий - ${}^1_1\text{H}$, дейтерий - ${}^2_1\text{H}$ или D, тритий - ${}^3_1\text{H}$ или T. Изотопы, имеющие одинаковые массовые числа, но различные заряды ядер, называются *изобарами*.

Аллотропия - явление образования химическим элементом нескольких простых веществ, различающихся по строению и свойствам. Простые вещества - молекулы, состоят из атомов одного и того же элемента. Углерод имеет аллотропные формы: алмаз, графит, карбин и фуллерен, молекулярный кислород O_2 и озон O_3 .

Сложные вещества - молекулы, состоят из атомов различных химических элементов.

Ионы (от греч. ion – идущий) одноатомные или многоатомные частицы, несущие электрический заряд. Положительные ионы называют *катионами*, отрицательные – *анионами*. В свободном состоянии существуют в газовой фазе (в плазме).

Валентность (от лат. valentia – сила) способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов или атомных групп с образованием химической связи. Валентность элемента может быть определена и по другим атомам с известной валентностью.

Международная единица атомных масс равна $1/12$ массы изотопа углерода-12 - основного изотопа природного углерода.

$$1 \text{ а.е.м} = 1/12 \cdot m_a(^{12}\text{C}) = 1,66057 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Относительная атомная масса (A_r) – безразмерная величина, равная отношению средней массы атома элемента (с учетом процентного содержания изотопов в природе) к 1/12 массы атома ^{12}C .

Относительная молекулярная масса (M_r) – безразмерная величина, показывающая, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше 1/12 массы атома углерода ^{12}C . Относительная молекулярная масса вещества равна сумме относительных атомных масс всех элементов с учетом индексов.

Количество вещества, моль. Означает определенное число структурных элементов (молекул, атомов, ионов). Обозначается ν , измеряется в моль. Моль – количество вещества, содержащее столько же частиц, сколько содержится атомов в 12 г углерода.

Молярная масса показывает массу 1 моля вещества (обозначается M).

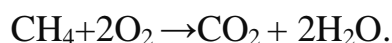
$$M = m/\nu.$$

Молярная масса вещества равна отношению массы вещества к соответствующему количеству вещества. Молярная масса вещества численно равна его относительной молекулярной массе, однако первая величина имеет размерность г/моль, а вторая – безразмерная.

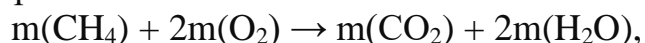
Закон сохранения массы веществ. (М.В. Ломоносов, 1748 г.; А. Лавуазье, 1789 г.).

Масса всех веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе всех продуктов реакции.

Атомно-молекулярное учение этот закон объясняет следующим образом: в результате химических реакций атомы не исчезают и не возникают, а происходит их перегруппировка (т.е. химическое превращение – это процесс разрыва одних связей между атомами и образование других, в результате чего из молекул исходных веществ получаются молекулы продуктов реакции). Поскольку число атомов до и после реакции остается неизменным, то их общая масса также изменяться не должна. Исходя из закона сохранения массы, можно составлять уравнения химических реакций и по ним производить расчеты. Он является основой количественного химического анализа. Реакция горения метана в кислороде, в результате которой образуется углекислый газ и вода:



По закону сохранения массы:



где $m(\text{CH}_4)$;

$m(\text{O}_2)$ – массы реагирующих веществ, $m(\text{CO}_2)$;

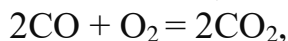
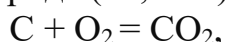
$m(\text{H}_2\text{O})$ – массы продуктов реакции.

Закон постоянства состава.

Впервые сформулировал Ж.Пруст (1808 г).

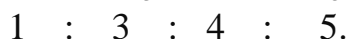
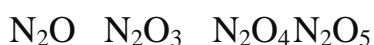
Все индивидуальные химические вещества имеют постоянный качественный и количественный состав и определенное химическое строение,

независимо от способа получения. Из закона постоянства состава следует, что при образовании сложного вещества элементы соединяются друг с другом в определенных массовых соотношениях. Оксид углерода (IV), полученный различными способами, состоит из атомов углерода (27,29%) и атомов кислорода (72,71%).



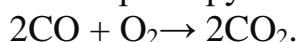
Закон кратных отношений (Д. Дальтон, 1803 г.).

Если два химических элемента образуют между собой несколько различных соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходятся такие массы другого, которые относятся между собой как простые целые числа.



Закон объемных отношений (Гей-Люссак, 1808 г.).

Объемы газов, вступающих в химические реакции, и объемы газов, образующихся в результате реакции, относятся между собой как небольшие целые числа. Стехиометрические коэффициенты в уравнениях химических реакций для молекул газообразных веществ показывают, в каких объемных отношениях реагируют или получаются газообразные вещества:



При окислении двух объемов оксида углерода (II) одним объемом кислорода образуется 2 объема углекислого газа, т.е. объем исходной реакционной смеси уменьшается на 1 объем.

Закон Авогадро (1811 г.).

В равных объемах всех газов при одинаковых давлении и температуре содержится одинаковое число молекул. Закон справедлив только для газообразных веществ. Одно и то же число молекул различных газов при одинаковых условиях занимает одинаковые объемы. При нормальных условиях ($0^\circ\text{C} = 273^\circ\text{K}$, $1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа}$) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л. Число Авогадро (N_A) - количество частиц в 1 моль любого вещества одно и то же и равно $6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Закон эквивалентов (И. Рихтер 1792-1800).

Закон эквивалентов - массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ и пропорциональны их эквивалентным массам (объемам):

$$m_A/m_B = \mathcal{E}_A/\mathcal{E}_B.$$

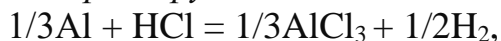
Если одно из веществ находится в газообразном состоянии, тогда:

$$V_A/V_B = \mathcal{E}_A/\mathcal{E}_B.$$

Количество элемента или вещества, которое взаимодействует с 1 молем атомов водорода или замещает это количество водорода в химических реакциях называется *эквивалентом* данного элемента или вещества.

Эквивалентной массой - называется масса 1 эквивалента вещества. Эквивалентом гидроксида калия и соляной кислоты будут соответственно KOH и HCl, серной кислоты – $\frac{1}{2}$ H₂SO₄, фосфорной кислоты – $\frac{1}{3}$ H₃PO₄, хлорида алюминия – $\frac{1}{3}$ AlCl₃, хлорида титана – $\frac{1}{4}$ TiCl₄.

Моль эквивалентов содержит $6,022 \cdot 10^{23}$ эквивалентов. Соответственно, закон эквивалентов можно сформулировать иначе: *моль эквивалентов одного вещества реагирует с одним молем эквивалентов другого вещества*, в реакции:



один моль эквивалентов алюминия ($\frac{1}{3}$ моль Al) реагирует с одним молем эквивалентов кислоты (1 моль HCl) с образованием одного моля эквивалентов хлорида алюминия ($\frac{1}{3}$ моль AlCl₃) и одного моля эквивалентов водорода ($\frac{1}{2}$ моль H₂).

Эквивалентным объемом называется объем, занимаемый при данных условиях 1 эквивалентном газообразного вещества. Так для водорода при н.у. эквивалентный объем равен $22,4 \cdot \frac{1}{2} = 11,2$ л/моль, для кислорода – 5,6 л/моль.

Объединенный газовый закон - объединение трех независимых частных газовых законов: Гей-Люссака, Шарля, Бойля-Мариотта - уравнение, которое можно записать так:

$$PV/T = P_0V_0/T_0,$$

где P₀, V₀, T₀ – давление, объем газа и температура при н.у. Из объединенного газового закона при P = const (P = P₀) можно получить:

$$V/T = V_0/T_0 \text{ (закон Гей-Люссака); при } T = \text{const (} T = T_0\text{):}$$

$$PV = P_0V_0 \text{ (закон Бойля-Мариотта); при } V = \text{const;}$$

$$P/T = P_0/T_0 \text{ (закон Шарля).}$$

Уравнение Клайперона-Менделеева

Если записать объединенный газовый закон для любой массы любого газа, то получается уравнение Клайперона-Менделеева

$$PV = (m/M)RT,$$

где m – масса газа; M – молекулярная масса; p – давление; V – объем; T – абсолютная температура (°K); R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·K)).

2 Строение вещества. Периодический закон и периодическая система. Классы неорганических соединений.

В 1897 г. Томсоном был открыт электрон и установлено, что электрон может быть выделен из любого элемента. В 1896 г. Беккерель открыл явление радиоактивности – способность атомов тяжелых элементов испускать β-частицы (электроны). В 1911 г. Резерфорд предложил планетарную модель атома, согласно которой электроны в атоме вращаются вокруг положительного ядра, в котором сосредоточена вся масса атома.

Квантовые числа. Энергетическое состояние электрона в атоме может быть полностью описано набором из четырех квантовых чисел.

Главное квантовое число n – принимает целые значения – 1, 2, 3...и соответствует номеру периода. Определяет энергетический уровень электрона, удаленность уровня от ядра, размер электронного облака.

Орбитальное квантовое число l . При размещении электрона вдали от ядра происходит расщепление уровня энергии на подуровни. Чем дальше электрон от ядра, тем сильнее расщепление, больше подуровней у электрона данного уровня. Орбитальное квантовое число зависит от n и может принимать целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$. Сумма подуровней на уровне численно равна номеру уровня.

Электроны с орбитальным квантовым числом 0 называются s – электронами. Орбитали и соответственно электронные облака имеют сферическую форму.

Электроны с орбитальным квантовым числом 1 называются p – электронами. Орбитали и соответственно электронные облака имеют форму похожую на гантель.

Электроны с орбитальным квантовым числом 2 называются d – электронами. Орбитали имеют более сложную форму, чем p – орбитали.

Электроны с орбитальным квантовым числом 3 называются f – электронами. Орбитали имеют более сложную форму, чем d - орбитали.

Магнитное квантовое число m_l характеризует положение электронной орбитали в пространстве и принимает целые значения от -1 до +1, включая 0. Для s - орбитали ($l = 0$) такое положение одно и соответствует $m = 0$. Для p - орбитали ($l = 1$) - три равноценные ориентации в пространстве ($2l + 1 = 3$): $m = -1, 0, +1$. Для d - орбитали ($l = 2$) - пять равноценных ориентаций в пространстве ($2l + 1 = 5$): $m = -2, -1, 0, +1, +2$. Таким образом, на s - подуровне - одна, на p - подуровне - три, на d - подуровне - пять, на f -подуровне - 7 орбиталей.

Спиновое число m_s принимает значения $+1/2$ или $-1/2$. Характеризует собственный момент количества движения электрона.

Многоэлектронные атомы. Принцип Паули. Правило Гунда.

В многоэлектронном атоме каждый электрон не только притягивается ядром, но и отталкивается другими электронами. При построении электронной оболочки многоэлектронного атома руководствуются следующими принципами (правилами):

Принцип минимума энергии. Притяжение внешних электронных слоев к ядру меньше, чем внутренних. Электроны в атоме стремятся занять самое низкое из возможных энергетическое положение, что отвечает наибольшей устойчивости. Электронные слои заполняются от 1 к 7, а электронные оболочки от s - к p -, d - и т.д.

Принцип Паули. В атоме не может быть двух электронов, у которых значения всех квантовых чисел (n, l, m_l, m_s) были бы одинаковы, т.е. на каждой орбитали может находиться не более двух электронов (с противоположными спинами) $\uparrow\downarrow$. Математическое выражение принципа Паули $\Sigma_e = 2n^2$.

Правило Гунда. Электроны в пределах данного подуровня распределяются таким образом, чтобы их суммарный спиновый момент был максимален.

Правило Клечковского. В основном состоянии каждый электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальной. Чем меньше сумма $(n + l)$, тем меньше энергия орбитали. При заданном значении $(n + l)$ наименьшую энергию имеет орбиталь с меньшим n . Энергия орбиталей возрастает в ряду:

$$1s < 2s < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p < 7s.$$

Периодический закон. Периодическая система элементов.

Свойства элементов, а также состав и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра.

Периодические изменения свойств химических элементов обусловлены правильным повторением электронной конфигурации внешнего энергетического уровня (валентных электронов) их атомов с увеличением заряда ядра. Графическим изображением периодического закона является периодическая таблица. Она содержит 7 периодов и 8 групп.

Период - горизонтальные ряды элементов с одинаковым максимальным значением главного квантового числа валентных электронов. Периоды могут состоять из 2 (первый), 8 (второй и третий), 18 (четвертый и пятый) или 32 (шестой) элементов, в зависимости от количества электронов на внешнем энергетическом уровне. Последний, седьмой период незавершен. Все периоды (кроме первого) начинаются щелочным металлом (s-элементом), а заканчиваются благородным газом (ns^2np^6).

Группы - вертикальные столбцы элементов с одинаковым числом валентных электронов, равным номеру группы. Различают главные и побочные подгруппы. Главные подгруппы состоят из элементов малых и больших периодов, валентные электроны которых расположены на внешних ns- и np-подуровнях. Побочные подгруппы состоят из элементов только больших периодов. Их валентные электроны находятся на внешнем ns- подуровне и внутреннем $(n - 1)$ d- подуровне (или $(n - 2)$ f- подуровне). В зависимости от того, какой подуровень (s-, p-, d- или f-) заполняется валентными электронами, элементы периодической системы подразделяются на: s- элементы (элементы главной подгруппы I и II групп), p- элементы (элементы главных подгрупп III - VII групп), d- элементы (элементы побочных подгрупп), f- элементы (лантаноиды, актиноиды).

Энергия ионизации и сродство к электрону.

Энергия ионизации J (эВ) – это энергия, которую необходимо затратить, чтобы отделить электрон от атома (нейтрального, невозбужденного, газообразного).

Способность атома присоединять электроны с образованием отрицательно заряженного иона характеризует энергия сродства к электрону E (эВ).

Классы неорганических соединений

К важнейшим классам неорганических соединений относятся оксиды, основания, кислоты и соли.

Оксидами называют химические соединения, состоящие из двух элементов, один из которых – кислород в степени окисления - 2. К примеру, Na_2O^{-2} , $\text{Ca}^{+2}\text{O}^{-2}$, $\text{Al}_2^{+3}\text{O}_3^{-2}$, $\text{C}^{+4}\text{O}_2^{-2}$, $\text{P}_2^{+5}\text{O}_5^{-2}$, $\text{S}^{+6}\text{O}_3^{-2}$, $\text{Mn}_2^{+7}\text{O}_7^{-2}$.

По химическим свойствам все оксиды делятся на солеобразующие и несолеобразующие. Несолеобразующих оксидов немного, например, CO , SiO , N_2O , NO ; они не образуют солей ни с кислотами, ни с основаниями. Большинство оксидов являются солеобразующими.

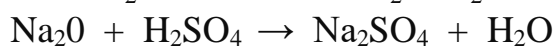
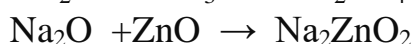
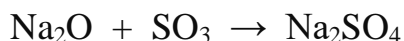
По характеру образуемых оксидами соединений с водой они делятся на три большие группы: основные, амфотерные и кислотные.

Основные оксиды это оксиды металлов IA и IIA групп периодической системы (за исключением Be), а также переходных металлов в низшей степени окисления (+1, +2): Na_2O , CaO , FeO , CoO , CrO , MnO и т.д. Основным оксидам в качестве соединений с водой соответствуют основания.

а) Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов: Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , CaO , SrO , BaO растворяются в воде с образованием растворимых в воде оснований – щелочей:

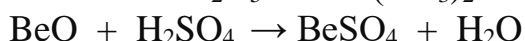
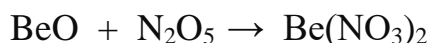


б) Основные оксиды способны вступать во взаимодействие с кислотными и амфотерными оксидами, кислотами и солями:

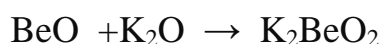


Амфотерные оксиды это оксиды металлов главных подгрупп: BeO , Al_2O_3 , PbO , GeO , SnO и т.д., а также переходных металлов в промежуточной степени окисления (+3, +4): Cr_2O_3 , MnO_2 и т.д. Исключение составляют Fe_2O_3 , Ni_2O_3 , Co_2O_3 , которые относятся к основным оксидам. Амфотерным оксидам в качестве гидратов соответствуют амфотерные гидроксиды. Их отличительным признаком является способность взаимодействовать и с кислотами и со щелочами.

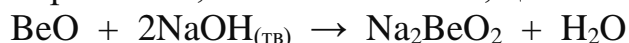
а) При взаимодействии амфотерных оксидов с кислотными оксидами и кислотами образуются соли:



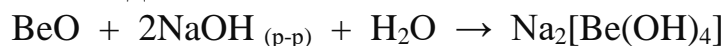
б) Амфотерные оксиды взаимодействуют с основными оксидами и основаниями.



Взаимодействие амфотерных оксидов с расплавами щелочей приводит к образованию солей: бериллатов, метаалюминатов, цинкатов и т.д.

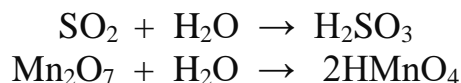


При взаимодействии амфотерных оксидов с растворами щелочей образуются гидроксосоединения:

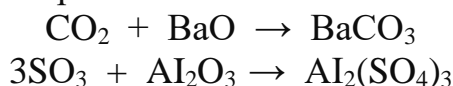


Кислотные оксиды это оксиды неметаллов и переходных металлов в высшей степени окисления (+5, +6, +7): CO_2 , N_2O_3 , Mn_2O_7 , CrO_3 , MnO_3 .

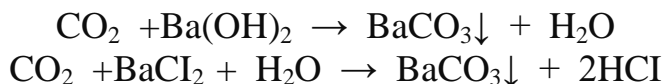
а) Кислотным оксидам в качестве соединений с водой соответствуют кислоты:



б) Кислотные оксиды способны вступать в реакции с основными и амфотерными оксидами с образованием солей:

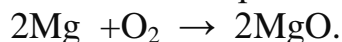


в) Характерным признаком кислотных оксидов является их способность взаимодействовать со щелочами и солями. В результате этих реакций образуются соли:

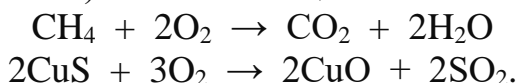


Получение: существует три основных способа получения оксидов:

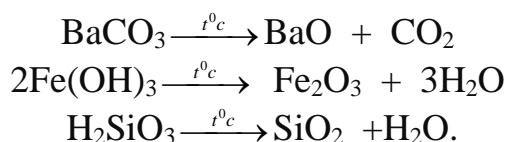
а) Взаимодействие элементов с кислородом (при различных условиях).



б) Горение (окисление) сложных веществ.



в) Разложение кислородсодержащих соединений: нерастворимых оснований, некоторых солей и кислот.



Основаниями называются сложные соединения, состоящие из атома металла (катиона аммония) и одной или нескольких гидроксогрупп OH^- : KOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Основания классифицируют по растворимости в воде: растворимые в воде и нерастворимые в воде. К растворимым основаниям относятся гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, гидроксид аммония NH_4OH (таблица 1).

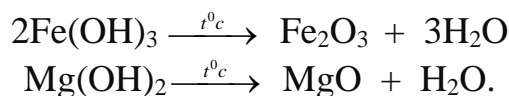
Таблица 1- Основания

Хорошо и умеренно растворимые в воде	Малорастворимые в воде
*LiOH, *NaOH, *KOH, *RbOH, *CsOH, *Ca(OH) ₂ , *Sr(OH) ₂ , *Ba(OH) ₂ , NH ₄ OH	Mg(OH) ₂ , Mn(OH) ₂ , Cd(OH) ₂ , Bi(OH) ₃ , Ti(OH) ₃ , Cr(OH) ₂ , Cu(OH) ₂ , Fe(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ , Co(OH) ₃ , Ni(OH) ₃

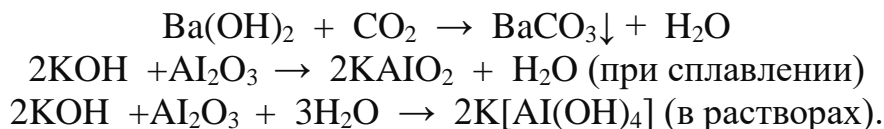
* - щелочи

Важнейшие химические свойства оснований обуславливаются их отношением к кислотам, кислотным и амфотерным оксидам, солям.

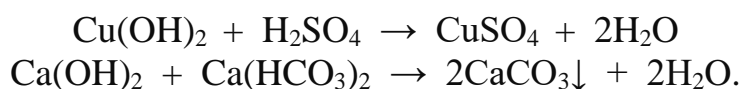
а) Практически все нерастворимые в воде основания при нагревании разлагаются с образованием оксидов:



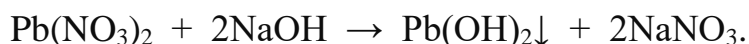
б) Растворимые в воде основания (щелочи) реагируют с кислотными и амфотерными оксидами:



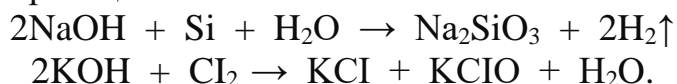
в) Основания вступают в реакцию нейтрализации с кислотами и кислыми солями:



г) Растворы щелочей взаимодействуют с растворами некоторых солей по реакции обмена:

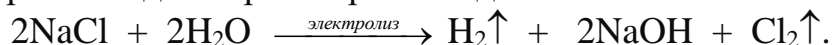


д) Растворимые в воде основания вступают в окислительно-восстановительные реакции с неметаллами:



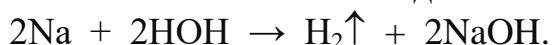
1.2.2 Способы получения щелочей

а) Электролиз водного раствора соли данного активного металла:



на катоде около катода на аноде

б) Взаимодействие активного металла с водой:

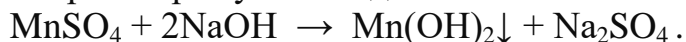


в) Растворение оксида активного металла в воде:



Получение малорастворимых в воде оснований.

Малорастворимые в воде основания получают «косвенным» путем: действием щелочи на растворимую соль данного металла:



Амфотерные гидроксиды занимают промежуточное положение между кислотами и основаниями и обладают кислотно-основной двойственностью, то есть они реагируют как с кислотами (сильными), так и с основаниями (сильными) в зависимости от условий проведения реакций. Примеры амфотерных гидроксидов приведены в таблице 2.

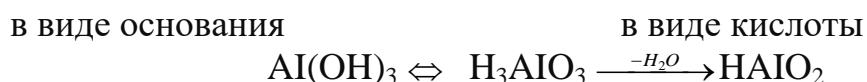
Таблица 2- Амфотерные гидроксиды

Формула в виде основания	Формула в виде кислот	Название кислоты	Кислот. остаток	Название кислотного остатка
*Be(OH) ₂	H ₂ BeO ₂	бериллиевая	BeO ₂ ²⁻	бериллат-ион
*Zn(OH) ₂	H ₂ ZnO ₂	цинковая	ZnO ₂ ²⁻	цинкат-ион
*Al(OH) ₃	H ₃ AlO ₃	орто-алюминиевая	AlO ₃ ³⁻	о-алюминат-ион
	HAlO ₂	мета-алюминиевая	AlO ₂ ⁻	м-алюминат-ион
*Cr(OH) ₃	H ₃ CrO ₃	орто-хромистая	CrO ₃ ³⁻	о-хромит-ион
	HCrO ₂	мета-хромистая	CrO ₂ ⁻	м-хромит-ион
*Sn(OH) ₂	H ₂ SnO ₂	оловянистая	SnO ₂ ²⁻	станнит-ион
*Pb(OH) ₂	H ₂ PbO ₂	свинцовистая	PbO ₂ ²⁻	плюмбит-ион
*As(OH) ₃	H ₃ AsO ₃	орто-мышьяковистая	AsO ₃ ³⁻	о-арсенит-ион
	HAsO ₂	мета-мышьяковистая	AsO ₂ ⁻	м-арсенит-ион
*Sb(OH) ₃	H ₃ SbO ₃	орто-сурьмянистая	SbO ₃ ³⁻	о-стибит-ион
	HSbO ₂	мета-сурьмянистая	SbO ₂ ⁻	м-стибит-ион
ΔSnO ₂ · 2H ₂ O	H ₂ SnO ₃	оловянная	SnO ₃ ²⁻	станнат-ион
ΔPbO ₂ · 2H ₂ O	H ₂ PbO ₃	свинцовая	PbO ₃ ²⁻	плюмбат-ион
ΔAs ₂ O ₅ · 5H ₂ O	H ₃ AsO ₄	мышьяковая	AsO ₄ ³⁻	арсенат-ион
ΔSb ₂ O ₅ · 5H ₂ O	H ₃ SbO ₄	сурьмяная	SbO ₄ ³⁻	стибат-ион

* - классические амфотерные гидроксиды

Δ - кислотный характер преобладает над основным

Формулу амфотерного гидроксида можно представить следующим образом:



гидроксид алюминия о-алюминиевая кислота м-алюминиевая кислота

Амфотерные гидроксиды являются слабыми электролитами. Реагируя с сильной кислотой или кислотным оксидом, амфотерный гидроксид проявляет

а) Кислоты взаимодействуют с металлами. Образующиеся при этом продукты различны и зависят от положения металла в ряду напряжения и свойств кислоты.

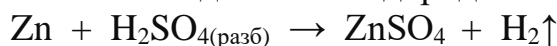
Таблица 3 - Кислоты

Формула кислоты	Название кислоты	Кислотный остаток	Название кислотного остатка
H_3BO_3	орто-борная	BO_3^{3-}	о-борат-ион
H_2CO_3	угольная	CO_3^{2-}	карбонат-ион
H_2SiO_3	мета-кремниевая	SiO_3^{2-}	м-силикат-ион
HNO_3^*	азотная	NO_3^-	нитрат-ион
HNO_2	азотистая	NO_2^-	нитрит-ион
H_3PO_4	орто-фосфорная	PO_4^{3-}	о-фосфат-ион
HPO_3	мета-фосфорная	PO_3^-	м-фосфат-ион
H_3PO_3	орто-фосфористая	кислота	двухосновная
HPO_2	мета-фосфористая	PO_2^-	м-фосфит-ион
$H_4P_2O_7$	дифосфорная	$P_2O_7^{4-}$	дифосфат-ион
$H_2SO_4^*$	серная	SO_4^{2-}	сульфат-ион
H_2SO_3	сернистая	SO_3^{2-}	сульфит-ион
$H_2S_2O_3$	тиосерная	$S_2O_3^{2-}$	тиосульфат-ион
$H_2S_2O_7^*$	дисерная	$S_2O_7^{2-}$	дисульфат-ион
$H_2S_2O_8^*$	пероксодисерная	$S_2O_8^{2-}$	пероксодисульфат-ион
$H_2CrO_4^*$	хромовая	CrO_4^{2-}	хромат-ион
$H_2Cr_2O_7^*$	дихромовая	$Cr_2O_7^{2-}$	дихромат-ион
$HClO$	хлорноватистая	ClO^-	гипохлорит-ион
$HClO_2$	хлористая	ClO_2^-	хлорит-ион
$HClO_3$	хлорноватая	ClO_3^-	хлорат-ион
$HClO_4^*$	хлорная	ClO_4^-	перхлорат-ион

HMnO_4^*	марганцовая	MnO_4^-	перманганат-ион
HF	фтороводородная	F^-	фторид-ион
HCl^*	хлороводородная	Cl^-	хлорид-ион
HBr^*	бромоводородная	Br^-	бромид-ион
HI^*	иодоводородная	I^-	иодид-ион
H_2S	сероводородная	S^{2-}	сульфид-ион
CH_3COOH	уксусная	CH_3COO^-	ацетат-ион

* - сильные электролиты

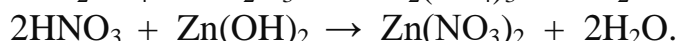
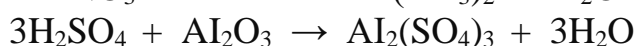
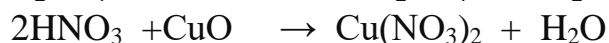
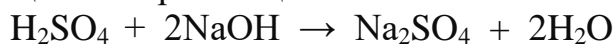
При взаимодействии металлов, стоящих в ряду напряжения до водорода, с кислотами - неокислителями (HCl любой концентрации, H_2SO_4 разбавленная) образуются соли этих кислот и выделяется водород:



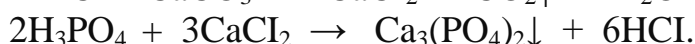
При взаимодействии металлов с кислотой-окислителем (HNO_3 любой концентрации, H_2SO_4 концентрированная) происходит восстановление элемента-окислителя (азота или серы):



б) Кислоты реагируют с основными и амфотерными оксидами и основаниями по реакции нейтрализации:

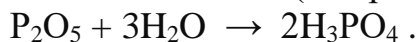


в) Кислоты вступают в обменные реакции с некоторыми солями:

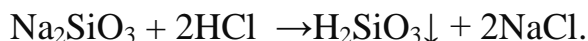


Получение

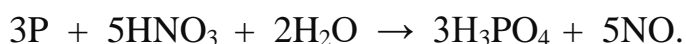
а) Реакция кислотных оксидов с водой (для растворимых оксокислот):



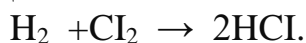
б) Реакция обмена между солями и другими кислотами (для любых оксокислот):



в) Некоторые оксокислоты получают действием на неметаллы сильных кислот- окислителей:



г) Соединение неметаллов с водородом и последующим растворением водородного соединения в воде:



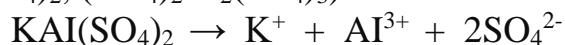
Соли - это продукты полного или неполного замещения катионов водорода кислоты на катионы металла или гидроксильных групп основания на кислотный остаток.

Основная реакция препаративного получения солей – *реакция нейтрализации* – это взаимодействие кислоты с основанием с образованием соли и воды.

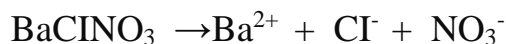
Классификация. Номенклатура.

По составу различают соли нескольких типов: средние, кислые (гидросоли), основные (гидроксосоли), двойные, смешанные.

Двойные соли содержат два разных катиона Me^{n+} (или Me^{n+} и NH_4^+) при одном анионе ($KAl(SO_4)_2$, $(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_3$).

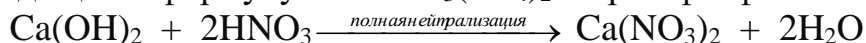


Смешанные соли образованы одним и тем же катионом, но разными анионами ($BaClNO_3$ – хлорид-нитрат бария, $CaCl(OCl)$ – хлорид-гипохлорит кальция).



К *средним солям* относятся продукты полного замещения катионов водорода кислоты на катионы металла или гидроксильных групп основания на кислотный остаток. Средние соли содержат катион металла Me^{n+} (или NH_4^+) и анион кислотного остатка: $FeCl_3$, K_2SO_4 , NH_4Cl , Na_2CO_3

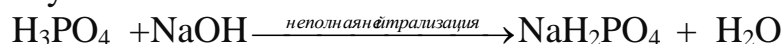
Название средних солей составляется из названия соответствующей кислоты и металла, независимо от числа катионов металла и кислотных остатков, входящих в формулу соли: $Ca_3(PO_4)_2$ – орто-фосфат кальция.



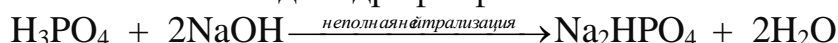
нитрат кальция

Кислые соли являются продуктом неполного замещения катионов водорода многоосновных кислот на катионы металла в результате реакции неполной нейтрализации. В состав кислой соли, кроме катиона металла Me^{n+} , входит сложный гидроанион, содержащий хотя бы один катион водорода: $KHCO_3$, K_2HPO_4 , KH_2PO_4 ...

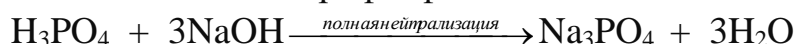
Гидроанион образуется при отщеплении от молекулы кислоты одного и более катионов водорода. Если кислота двухосновная, то она образует одну кислую соль; если кислота трехосновная, она может образовать два ряда кислых солей. Например, в зависимости от взятых соотношений $NaOH$ и H_3PO_4 можно получить:



дигидрофосфатNa



гидрофосфатNa



орто-фосфат Na

От одноосновной кислоты (HCl , HNO_3 , $HClO_4$...) нельзя получить кислую соль.

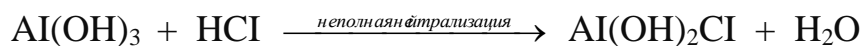
Название кислой соли образуется добавлением к названию средней соли приставки «гидро», означающей наличие одного незамещенного катиона водорода в кислотном остатке, Если в кислотном остатке содержится два незамещенных катиона водорода, то используется приставка «дигидро».

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ - гидрокарбонат Ca

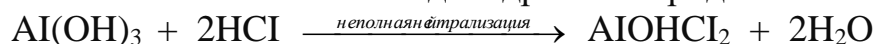
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – дигидрофосфатCa

Основные соли занимают промежуточное положение между основаниями и солями, следовательно, содержат, кроме катионов металла Me^{n+} и кислотных остатков, гидроксильные группы OH^- , образуя сложный гидроксокатион. Они являются продуктом реакции неполной нейтрализации многокислотного основания кислотой: MgOHCl , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

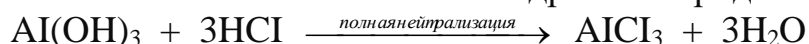
Гидроксокатион образуется при отщеплении от молекулы основания одной и более гидроксильных групп OH^- . Если основание двухкислотное, то оно образует одну основную соль; если основание трехкислотное, то можно получить две основные соли.



дигидроксохлорид Al



гидроксохлорид Al



хлорид Al

От однокислотного основания (NaOH , KOH , NH_4OH ...) невозможно получение основной соли.

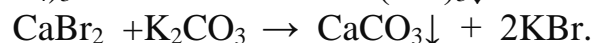
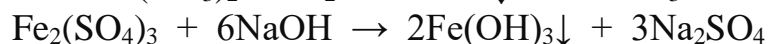
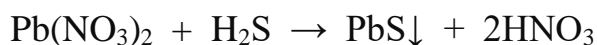
Название основной соли образуется добавлением к названию средней соли приставки «гидроксо», означающей наличие одной незамещенной гидроксильной группы, связанной с катионом металла. Если с одним катионом металла связаны две незамещенные гидроксильные группы, то используется приставка «дигидроксо».

CuOHNO_3 – гидроксонитратCu(II)

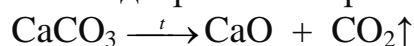
$(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ – гидроксосульфатCu(II)

Химические свойства:

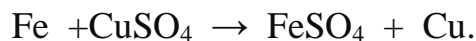
а) Соли вступают в обменные реакции с кислотами, основаниями и другими солями:



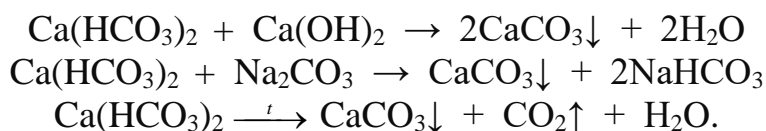
б) Большинство солей подвергаются термическому разложению:



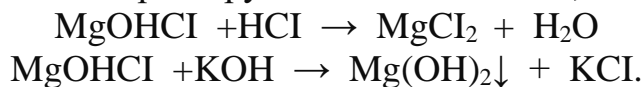
в) Соли взаимодействуют с металлами, стоящими в ряду стандартных электродных потенциалов левее вытесняемого из соли металла:



г) Кислые соли при действии на них щелочью, либо другой солью, либо при нагревании переходят в средние соли:

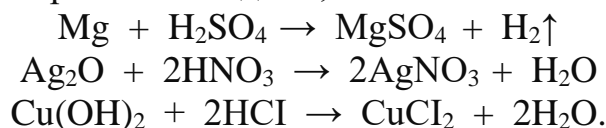


д) Основные соли реагируют как с кислотами, так и со щелочами:

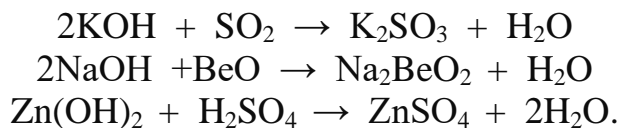


Получение

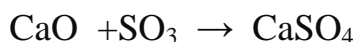
а) Соли получают реакцией взаимодействия кислот с металлами, основными или амфотерными оксидами, основаниями:



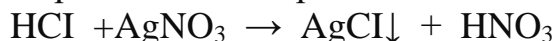
б) Соли образуются при взаимодействии оснований с кислотными, амфотерными оксидами и кислотами:



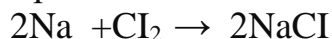
в) Соли могут быть получены реакцией между кислотным и основным оксидами:



г) Для солей характерны обменные реакции:



д) Соли также получают при взаимодействии металла с неметаллом:



3 Химическая связь.

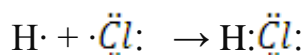
Химическая связь - это взаимодействие двух атомов, осуществляемое путем обмена электронами.

Ковалентная связь - осуществляется за счет электронной пары, принадлежащей обоим атомам.

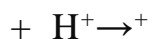
1) Ковалентная неполярная связь осуществляется общей электронной парой, образующей симметричное электронное облако. Этот вид связи возникает между атомами с одинаковой электроотрицательностью: H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , PH_3 , CS_2 . Каждый атом дает по одному неспаренному электрону в общую электронную пару:



2) Ковалентная полярная связь образуется между двумя атомами, при этом электронное облако смещено к атому с наибольшей электроотрицательностью: HCl , H_2O , H_2S , CO_2 и др.



Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи:

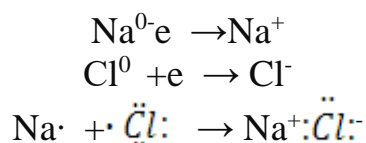


Ковалентная связь обладает следующими особенностями:

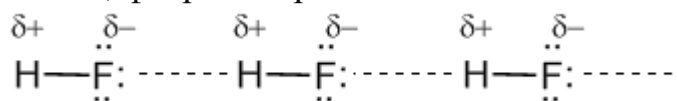
а) насыщенностью, обусловленную тем, что при химическом взаимодействии участвуют электроны только внешних энергетических уровней, т.е. ограниченное число электронов;

б) направленностью – область перекрывания электронных облаков находится в определенном направлении по отношению к взаимодействующим атомам.

Ионная связь. Химическая связь между ионами, осуществляемая за счет электростатического притяжения, называется *ионной связью*. Такая связь возникает между катионами s-металлов первой и второй групп периодической системы и анионами неметаллов VI и VII групп, например NaCl, (LiF, CsCl, K₂O).



Водородная связь - это связь между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом другой молекулы. Водородные связи характерны для таких веществ, как вода H₂O, аммиак NH₃, фтороводород HF:



В водных растворах аммиака или HF эти молекулы образуют водородные связи не только между собой, но и с молекулами воды. Благодаря водородным связям, аммиак NH₃ имеет фантастическую растворимость: в 1 л воды может раствориться 750 л газообразного аммиака!

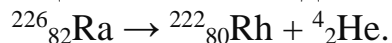
Металлическая связь. Валентные электроны металлов достаточно слабо связаны со своими ядрами и могут легко отрываться от них. Поэтому металл содержит ряд положительных ионов, расположенных в определенных положениях кристаллической решетки, и большое количество электронов, свободно перемещающихся по всему кристаллу. Электроны в металле осуществляют связь между всеми атомами металла.

Радиоактивность - самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа одного химического элемента в изотоп другого элемента, сопровождающееся испусканием элементарных частиц или ядер (например, α-частиц). Радиоактивность, проявляемая природными изотопами элементов, называется *естественной радиоактивностью*. Радиохимия изучает химию ядерных превращений и сопутствующие им физико-химические процессы, а также химию радиоактивных веществ.

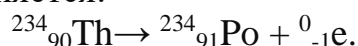
α - распад. Сопровождается потоком положительно заряженных ядер атома гелия ⁴He (α-частиц) со скоростью 20000 км/с. При этом заряд Z исходного ядра уменьшается на 2 единицы (в единицах элементарного заряда), а массовое число A - на 4 единицы (в атомных единицах массы).

$$Z' = Z - 2, \quad A' = A - 4,$$

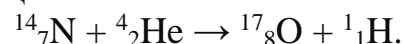
т.е. образуется атом элемента, смещенного по периодической системе на две клетки влево, от исходного радиоактивного элемента, а его массовое число на 4 единицы меньше исходного:



β- распад. Излучение ядром атома потока электронов со скоростью 100000 - 300000 км/с. Электрон образуется при распаде нейтрона ядра. Нейтрон может распадаться на протон и электрон. При β- распаде массовое число изотопа не изменяется, поскольку общее число протонов и нейтронов сохраняется, а заряд ядра увеличивается на 1. Химический элемент смещается в периодической системе на одну клетку вправо, а его массовое число не изменяется:



γ- распад. Возбужденное ядро испускает электромагнитное излучение с очень малой длиной волны и высокой частотой, обладающее большой проникающей способностью, при этом энергия ядра уменьшается, массовое число и заряд остаются неизменными. Химический элемент не смещается в периодической системе, его массовое число не изменяется и лишь ядро его атома переходит из возбужденного состояния в менее возбужденное. Ядерные реакции - превращения ядер, происходящие при их столкновении друг с другом или с элементарными частицами. Первая искусственная ядерная реакция была осуществлена Э.Резерфордом (1919 г.) при бомбардировке ядер азота α-частицами:



Периодом полураспада ($\tau_{1/2}$) называется время, за которое распадается половина исходного количества радиоактивного изотопа. В течение первого периода полураспада распадается 1/2 часть от первоначального числа ядер изотопа N_0 и остается $\frac{1}{2} N_0 = 2^{-1}N_0$ ядер. В течение второго периода распадается половина от $2^{-1}N_0$ и остается $\frac{1}{2} \cdot 2^{-1}N_0 = 2^{-2}N_0$ ядер и т.д. В конце n -го периода полураспада остается $2^{-n}N_0$ ядер исходного изотопа.

4 Скорость химических реакций и химическое равновесие

Химическая кинетика – наука о скоростях и механизмах протекания химических реакций.

Реакции могут быть *гомогенными* и *гетерогенными*. *Гомогенные* реакции протекают в однородной среде (в газовой фазе или жидком растворе). *Гетерогенные* реакции протекают в неоднородной среде – между веществами, которые находятся в разных фазах. *Фазой* называется часть системы, отделенная от других частей системы *поверхностью раздела*. В гомогенной системе все вещества перемешаны, молекулы реагентов сталкиваются в любой точке системы и реакция протекает равномерно по всему объему системы. За скоростью реакции можно проследить, если фиксировать изменение

количества какого-либо из исходных веществ или продуктов реакции в единице объема за единицу времени, тогда:

$$v = \Delta n / (V \cdot \Delta t) = \Delta C / \Delta t, \text{ моль/(л·с)},$$

где C – молярная концентрация (моль/л).

Молекулярность реакции. В реакции могут принимать участие одна, две или три молекулы. По этому признаку различают *одномолекулярные, двухмолекулярные и трехмолекулярные (тримолекулярные)* реакции.

Скорость реакции возрастает по мере возрастания концентраций реагирующих веществ. Скорость гомогенных реакций зависит от числа встреч реагирующих частиц в единицу времени в единице объема - *закон действующих масс* (Гульдберг и Вааге, 1867 г.):

- одномолекулярная реакция $I_{2(g)} = 2Iv = k \cdot C(I_2)$;

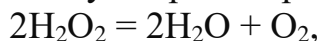
- двухмолекулярная реакция $H_2 + I_2 = 2HIv = k \cdot C(H_2) \cdot C(I_2)$;

- трехмолекулярная реакция $O_2 + 2NO = 2NO_2v = k \cdot C^2(NO) \cdot C(O_2)$.

При постоянной температуре скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

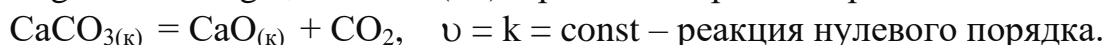
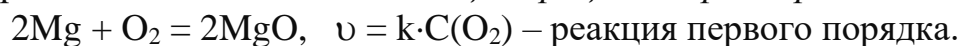
Коэффициент k называется константой скорости реакции, не зависит от концентрации реагирующих веществ, зависит от природы реагирующих веществ, температуры и наличия в системе катализатора.

Закон действующих масс применим только к элементарным реакциям. Сложные реакции протекают через ряд промежуточных стадий и стехиометрическое уравнение не соответствует молекулярности реакции, а отражает суммарный процесс:



по закону действующих масс $v = k \cdot C^2(H_2O_2)$, что не соответствует экспериментальным данным, согласно которым $v = k \cdot C(H_2O_2)$. Дело в том, что процесс идет в две стадии: 1) $H_2O_2 = H_2O + O$ и 2) $O + O = O_2$. Первая стадия, как более медленная, определяет скорость суммарного процесса. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, установленная опытным путем, называется *кинетическим уравнением*.

В гетерогенных системах скорость реакции относится к единице поверхности и *не зависит от концентрации твердой фазы*.



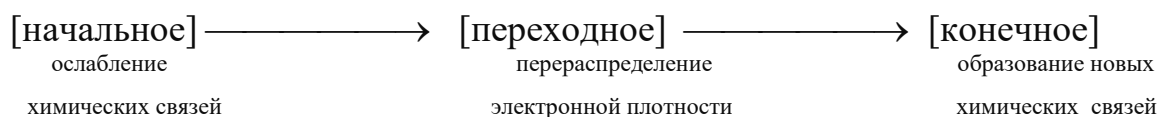
Зависимость скорости реакции от температуры. Энергия активации.

Правило Вант-Гоффа – для большинства химических реакций скорость возрастает примерно в 2 ÷ 4 раза при повышении температуры на каждые 10 градусов.

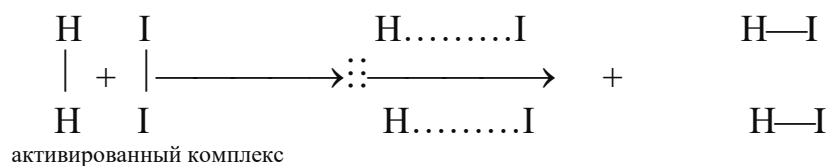
$v_t = v_0 \cdot \gamma^{\Delta t / 10}$, где $\gamma = 2 \div 4$ – температурный коэффициент реакции.

При повышении температуры резко возрастает число *активных молекул*, обладающих достаточной энергией для перегруппировки связей в момент столкновения. Только при столкновении активных молекул происходит

перераспределение электронной плотности и образование новых молекул, т.е. столкновения являются эффективными. Этот процесс требует затраты времени и энергии. Любая система в ходе химических превращений переходит из начального состояния в конечное через какое-то промежуточное (переходное) состояние:



Для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$, путь реакции можно представить следующим образом:



Переходное состояние системы отвечает образованию так называемого *активированного комплекса*. В активированном комплексе как бы объединены “полуразрушенные” молекулы H_2 , I_2 и “полуобразовавшиеся” молекулы HI . Активированный комплекс существует очень короткое время ($\sim 10^{-13}$ с). Его распад приводит к образованию молекул HI либо молекул H_2 , I_2 . Образование активированного комплекса требует определенной затраты энергии, но затраты гораздо меньшей, чем в случае полного разрыва химических связей в исходных молекулах и образования отдельных атомов. Затем при распаде активированного комплекса энергия выделяется. Если выделяется больше, чем было затрачено на образование активированного комплекса, то реакция экзотермическая ($\Delta H < 0$), в противном случае – эндотермическая ($\Delta H > 0$).

Энергия, необходимая для перехода веществ в состояние активированного комплекса, называется *энергией активации* E_a . Энергия активации – это своеобразный энергетический барьер реакции, который должны преодолеть молекулы, чтобы произошло взаимодействие между ними. Молекулы, обладающие избыточным количеством энергии (по сравнению со средней величиной при данной температуре), достаточным для преодоления энергетического барьера реакции, называются *активными*. Чем больше активных молекул в реакционной системе, тем выше скорость реакции.

Зависимость скорости реакции от температуры и энергии активации определяется выражением *константы скорости реакции*:

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \text{ (уравнение Аррениуса),}$$

k – константа скорости реакции;

k_0 – предэкспоненциальный множитель;

e – основание натурального логарифма;

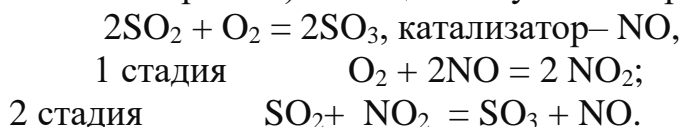
E_a – постоянная, называемая энергией активацией, определяемая природой реакции.

Влияние катализатора на скорость химической реакции.

Катализ – это ускорение химической реакции веществом катализатором, активно участвующим в промежуточных стадиях реакции, но выходящим из этой реакции химически неизменным.

В зависимости от агрегатного состояния катализатора и реагирующих веществ различают катализ *гомогенный* и *гетерогенный*.

В случае гомогенного катализа реагирующие вещества и катализатор представляют гомогенную систему (реагирующие вещества газообразные и катализатор – газ). Реакция получения серного ангидрида:



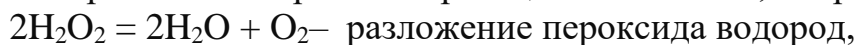
В случае гетерогенного катализа реагирующие вещества и катализатор представляют разные фазы, реакция идет на поверхности катализатора. Реакция получения серного ангидрида:



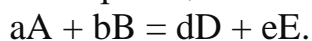
Химическое равновесие.

Химические реакции бывают обратимые и необратимые. Подавляющее большинство химических реакций – обратимые, т.е. начиная протекать в одном направлении, затем идут в обоих направлениях (за счет взаимодействия как исходных веществ, так и продуктов реакции). *Обратимые реакции не протекают до конца.*

Совершенно необратимых реакций очень мало, например:



Вопросы химического равновесия могут быть рассмотрены только для обратимых реакций. Рассмотрим обратимую реакцию в общем виде:



Скорость прямой реакции: $v_{\text{прямой}} = k_1 C_A^a C_B^b$. По мере расходования исходных веществ скорость прямой реакции уменьшается.

Скорость обратной реакции: $v_{\text{обратной}} = k_2 C_D^d C_E^e$. По мере накопления продуктов реакции скорость возрастает. Через некоторое время τ скорости прямой и обратной реакций станут равны, что соответствует состоянию *химического равновесия*.

Концентрации веществ в условиях равновесия (*моль/л*) называют *равновесными концентрациями* и обозначают в квадратных скобках.

В условиях равновесия $v_{\text{прямой}} = v_{\text{обратной}}$, из чего следует, что отношение констант скоростей прямой и обратной реакций есть величина постоянная:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{D}]^d [\text{E}]^e}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}.$$

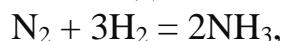
Величину K – называют константой равновесия. Она характеризует глубину протекания реакции. Зависит от природы реагирующих веществ и температуры. Она связана с изменением стандартной энергии Гиббса уравнением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K.$$

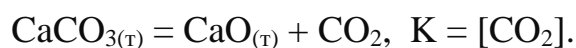
Большим отрицательным значениям $\Delta G^0 < 0$ отвечают большие значения $K > 1$, т.е. прямая реакция протекает в значительной степени и в равновесной смеси преобладают продукты реакции. При больших положительных значениях $\Delta G^0 > 0$ константа равновесия $K < 1$, что означает, что прямая реакция практически не протекает.

В случае гетерогенных реакций концентрация твердой фазы в выражение константы равновесия не входит.

Для выражения состояния равновесия в реакциях с участием газообразных веществ часто вместо концентраций используют равновесные парциальные давления реагентов:



$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}.$$



Смещение равновесия.

Поскольку химическое равновесие подвижное, то при внешних воздействиях (изменении S , p , T) оно нарушается, концентрация всех веществ в системе будет изменяться до тех пор, пока не установится новое положение равновесия. Если внешнее воздействие убрать, то система возвращается в исходное равновесное состояние.

Принцип Ле-Шателье. Если изменить одно из условий, при которых система находится в равновесии (S , p , T), то равновесие смещается в сторону протекания той реакции, которая ослабляет воздействие.

5 Энергетика химических процессов

Энергетические эффекты реакций изучает *термохимия* (раздел химической термодинамики).

Термохимические расчеты позволяют судить о принципиальной возможности и направленности химического процесса, рассчитывать энергетические балансы технологических процессов.

Тепловой эффект реакции. Внутренняя энергия системы. Энтальпия.

Любая система описывается с помощью параметров:

p - давление,

V – объем,

T – температура и n (или ν) – число молей.

Энергетическое состояние системы можно описать с помощью термодинамических функций состояния (производных от параметров):

U – внутренняя энергия, H – энтальпия,

G – изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия Гиббса,

S – энтропия.

Изменение функции состояния при переходе системы из одного состояния в другое не зависит от пути перехода.

Внутренняя энергия системы – это общий запас энергии системы за исключением кинетической энергии системы как целого и потенциальной энергии положения. Она складывается из энергии движения и взаимодействия молекул, энергии движения и взаимодействия ядер и электронов в атомах, молекулах и кристаллах, внутриядерной энергии и т.п.

Химические реакции обычно протекают при постоянном давлении или при постоянном объеме, т.е. являются соответственно *изобарными* или *изохорными* процессами

Предположим, что некоторая система за счет поглощения теплоты Q переходит из состояния 1 в состояние 2. В общем случае эта теплота расходуется на изменение внутренней энергии системы ΔU и на совершение работы против внешних сил: $Q = \Delta U + A$. Приведенное уравнение выражает закон сохранения энергии (*первый закон термодинамики*).

Так, если теплота сообщается газу в цилиндре с подвижным поршнем, то газ, во-первых, нагревается, т.е. его внутренняя энергия возрастает, а во-вторых, расширяется и производит работу по подъему поршня.

В химических реакциях под работой против внешних сил в основном подразумевают работу против внешнего давления. В первом приближении (при $p = \text{const}$) она равна произведению давления на изменение объема системы:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V.$$

Тогда тепловой эффект *изобарного* процесса $Q_p = \Delta U + p\Delta V$:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1),$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1.$$

Величину H называют *энтальпией*. В случае *изобарного* процесса энергетический эффект реакции равен изменению энтальпии системы:

$$Q_p = \Delta H.$$

При *изохорном* процессе ($V = \text{const}$) изменение объема системы не происходит, $A = 0$. Тогда переходу системы из состояния 1 в состояние 2 отвечает равенство: $Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U$, т.е. энергетический эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы.

В *экзотермических* реакциях теплота выделяется, т.е. внутренняя энергия и энтальпия системы уменьшаются: $Q > 0$, $\Delta H < 0$ ($\Delta U < 0$).

В *эндотермических* реакциях теплота поглощается, т.е. внутренняя энергия и энтальпия системы возрастают: $Q < 0$, $\Delta H > 0$ ($\Delta U > 0$).

Сравнение энергетических эффектов различных процессов проводят для равного количества веществ, обычно *1 моль*, и при одинаковых стандартных условиях. *Тепловой эффект* реакций при стандартных условиях обозначают ΔH°_{298} .

В справочниках приводятся значения *стандартных энтальпий образования* различных соединений $\Delta H^\circ_{обр}$ (кДж/моль) – это тепловой эффект

реакции образования 1 моля соединения из простых веществ при стандартных условиях. Стандартные энтальпии образования простых веществ равны нулю:



$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{обр. CaCO}_3} = -1207 \text{ кДж/моль.}$$

Уравнение химической реакции с указанием теплового эффекта называют *термохимическим уравнением*.

Закон Гесса.

Тепловой эффект зависит только от состояния исходных и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса, т.е. от числа и характера промежуточных стадий.

Следствия из закона Гесса. Тепловой эффект любой реакции можно рассчитать, зная энтальпии образования или энтальпии сгорания всех веществ реакции:

$$\Delta H = \sum n_i \Delta H_{\text{обр. продуктов}} - \sum n_j \Delta H_{\text{обр. исх. веществ}} \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H = \sum n_i \Delta H_{\text{сгор. исх. веществ}} - \sum n_j \Delta H_{\text{сгор. прод.}} \text{ кДж/моль},$$

где n – число молей каждого вещества в уравнении реакции (стехиометрические коэффициенты).

Энтальпия сгорания – это тепловой эффект реакции окисления соединения в атмосфере кислорода (O_2) с образованием устойчивых оксидов.

Возможность и направленность процесса. Энтропия. Свободная энергия Гиббса.

При любой химической реакции молекулы исходных веществ разрушаются, что требует определенной затраты энергии. При образовании новых веществ энергия выделяется. Очевидно, что самопроизвольное протекание процесса наиболее вероятно в том случае, когда выделяется энергии больше, чем затрачивается, т.е. $\Delta H < 0$.

Понижение энергии системы назовем *энергетическим* или *энтальпийным* фактором. Однако утверждать, что только экзотермические реакции ($\Delta H < 0$) могут протекать самопроизвольно, нельзя. Среди реакций, протекающих самопроизвольно, действительно большая часть – это экзотермические процессы, но есть также эндотермические (например, испарение воды) и те, у которых тепловой эффект близок к нулю (например, процессы диффузии газов).

Дело в том, что большинство процессов представляют собой два одновременно происходящих явления – передачу энергии и *изменение в упорядоченности расположения частиц* относительно друг друга. Вот эту вторую тенденцию – стремление системы к наиболее вероятному состоянию – также необходимо учитывать.

Молекулы газа, жидкости в результате броуновского движения рассеиваются, смешиваются, отталкиваются друг от друга. Причем, процессы диффузии, смешения, рассеивания проходят самопроизвольно, т.е. система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Переход же системы в “обратную” сторону, в более упорядоченное состояние,

требует затрат энергии, и самопроизвольное протекание подобного процесса менее вероятно.

Количественной мерой вероятности состояния, неупорядоченности, беспорядка является энтропия S . Для всех веществ, в том числе для простых, находящихся в любом агрегатном состоянии $S > 0$.

Энтропия любого вещества при стандартных условиях называется *стандартной энтропией* - S^0_{298} Дж/(моль·К).

Одно и то же вещество в различных агрегатных состояниях характеризуется различными значениями энтропии S^0 , причем, по мере увеличения степени беспорядка ($т \rightarrow ж \rightarrow г$), энтропия возрастает.

Изменение энтропии в ходе реакции можно рассчитать. Энтропия является функцией состояния (так же, как энтальпия), и изменение энтропии в ходе реакции определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути реакции:

$$\Delta S = \sum n_i S_{\text{продуктов}} - \sum n_j S_{\text{исходных веществ}} \quad \text{Дж/(моль·К)}.$$

Возрастание энтропии в системе назовем *энтропийным фактором*. Этот фактор проявляется тем сильнее, чем выше температура. Количественно энтропийный фактор можно оценить произведением $T\Delta S$.

Итак, в химических процессах одновременно действуют две тенденции: стремление молекул при столкновении прореагировать, объединиться за счет прочных связей в более устойчивые частицы, что *уменьшает энтальпию* системы, и стремление частиц рассеяться, разъединиться, что *увеличивает энтропию*. Иными словами, проявляется действие двух прямо противоположных факторов – *энтальпийного* (ΔH) и *энтропийного* ($T\Delta S$). Суммарный эффект этих двух противоположных тенденций в процессах, протекающих при постоянных T и p , отражает изменение термодинамической функции - энергии Гиббса G (или изобарно-изотермического потенциала):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности или невозможности осуществления процесса.

Самопроизвольно протекают реакции, если энергия Гиббса в исходном состоянии больше, чем в конечном, т.е. система стремится к минимуму энергии - $\Delta G < 0$.

Увеличение энергии Гиббса - $\Delta G > 0$ - свидетельствует о невозможности самопроизвольного осуществления процесса в данных условиях. Возможен обратный процесс.

Если $\Delta G = 0$, система находится в состоянии термодинамического равновесия.

Изменение сводной энергии Гиббса для любого процесса можно рассчитать по закону Гесса:

$$\Delta G = \sum n_i \Delta G_{\text{обр. продуктов}} - \sum n_j \Delta G_{\text{обр. исходных веществ}} \quad \text{кДж/моль}.$$

При расчете ΔG^0 любой реакции при стандартных условиях пользуются справочными значениями стандартной энергии Гиббса ΔG^0_{298} образования (кДж/моль) участвующих в реакции веществ.

Влияние температуры. Все термодинамические функции зависят от температуры. Для приближенных расчетов, в пределах температур до 1000°C, этой зависимостью можно пренебречь.

Проанализируем зависимость $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$:

1) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$ - при любой температуре возможен только прямой процесс.

2) $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$, $\Delta G > 0$ - при любой температуре возможен только обратный процесс. Примером именно такой реакции является рассмотренная выше реакция получения пероксида водорода из воды и кислорода (убедитесь в этом сами, рассчитав ΔH° и ΔS°).

3) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ - поскольку энтальпийный фактор неблагоприятный, то такие реакции при стандартных условиях (низких температурах), как правило невозможны ($\Delta G > 0$)

4) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ - энтропийный фактор неблагоприятный, поэтому возможными оказываются те процессы, в которых преобладает энтальпийный фактор, т.е. экзотермические. Это, как правило, реакции с участием конденсированных фаз при низких температурах.

6 Растворы

Растворы - однородная многокомпонентная система, состоящая из растворителя, растворённых веществ и продуктов их взаимодействия.

По агрегатному состоянию растворы могут быть *жидкими* (морская вода), *газообразными* (воздух) или *твёрдыми* (многие сплавы металлов).

Процесс взаимодействия растворителя и растворённого вещества называется *сольватацией* (если растворителем является вода - *гидратацией*).

Способность одного вещества растворяться в другом характеризует количественное выражение, называемое растворимостью. Кристаллические вещества подразделяются на:

P- хорошо растворимые (более 1,0 г на 100 г воды);

M- малорастворимые (0,1 г - 1,0 г на 100 г воды);

H- нерастворимые (менее 0,1 г на 100 г воды).

Чтобы при растворении образовались новые связи, компоненты раствора должны иметь одноподобные связи, т.е. быть одной природы. Поэтому ионные вещества растворяются в полярных растворителях и плохо в неполярных, а молекулярные вещества - наоборот.

Если растворение вещества является экзотермическим процессом, то с повышением температуры его растворимость уменьшается (Ca(OH)_2 в воде) и наоборот. Для большинства солей характерно увеличение растворимости при нагревании. Практически все газы растворяются с выделением тепла.

Растворимость газов в жидкостях с повышением температуры уменьшается, а с понижением увеличивается.

С повышением давления растворимость газов в жидкостях увеличивается, а с понижением уменьшается.

Важнейшей характеристикой раствора является *концентрация* (C) растворенного вещества. Концентрация выражается содержанием растворенного вещества в единице массы или объема раствора или растворителя.

Способы выражения концентрации растворов.

Массовая доля растворённого вещества w (процентная концентрация) - это безразмерная величина, равная отношению массы растворённого вещества к общей массе раствора m . Единицы измерения; %:

$$w = m_{\text{в-ва}} / m_{\text{р-ра}}.$$

Молярная концентрация $C_{(M)}$ показывает, сколько моль растворённого вещества содержится в 1 литре раствора:

$$C_{(M)} = n/V.$$

Измеряется в моль/л и обозначается "М".

Эквивалентная концентрация C_H или *нормальность* N раствора - отношение числа эквивалентов растворенного вещества к объему раствора (моль/л):

$$C_H = n/V.$$

Моляльная концентрация (моляльность) растворенного вещества c_m показывает отношение количества растворенного вещества к массе (1 кг) растворителя (моль/кг):

$$c_m = n/m_2 = m_1/M \cdot m_2,$$

где n - число молей растворенного вещества;

m_1 - масса растворенного вещества;

m_2 - масса растворителя;

M - молярная масса растворенного вещества.

Титр T показывает отношение массы растворенного вещества к объему раствора, (г/мл),

$$T = m/V.$$

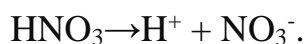
Теория электролитической диссоциации (С.Аррениус, 1887 г.).

При растворении в воде (или расплавлении) электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы - подвергаются электролитической диссоциации. Степень электролитической диссоциации (α) зависит от природы электролита и растворителя, температуры и концентрации. Она показывает отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n) к общему числу молекул, введенных в раствор (N):

$$\alpha = n/N.$$

Процесс электролитической диссоциации принято записывать в виде схемы:





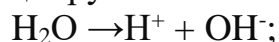
Сильные электролиты - это вещества, которые при растворении в воде практически полностью распадаются на ионы. К сильным электролитам относятся вещества с ионными или полярными связями: кислоты - HCl, HBr, HI, HClO₄, H₂SO₄, HNO₃ и основания - LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ba(OH)₂, Sr(OH)₂, Ca(OH)₂

Слабые электролиты - вещества, частично диссоциирующие на ионы. К слабым электролитам относятся: почти все органические кислоты - CH₃COOH, C₂H₅COOH и др.; некоторые неорганические кислоты - H₂CO₃, H₂S и др.; почти все малорастворимые в воде соли, основания и гидроксид аммония - Ca₃(PO₄)₂; Cu(OH)₂; Al(OH)₃; NH₄OH; вода.

Неэлектролиты - вещества, водные растворы и расплавы которых не проводят электрический ток. Они содержат ковалентные неполярные или малополярные связи, которые не распадаются на ионы. Электрический ток не проводят газы, твердые вещества (неметаллы), органические соединения - сахара, бензин, спирт.

Ионное произведение воды

Вода является слабым электролитом и в незначительной степени диссоциирует на ионы по реакции:



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 22^\circ\text{C)}.$$

В знаменателе дроби - концентрация недиссоциированных молекул воды, которую можно считать постоянной и определить в 1 л, приняв массу 1 л воды за 1000 г:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,56 \text{ молей, тогда}$$

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{55,56} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

или $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ (*ионное произведение воды*).

Величина pH используется для характеристики кислотности раствора. Если концентрация ионов водорода равна $[\text{H}^+]$, то $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$. В чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$, $\text{pH} = 7$ среда нейтральная.

В кислых растворах $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ и $\text{pH} < 7$, например, в 10^{-3} М растворе HCl $\text{pH} = 3$, среда кислая. В щелочных растворах $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ и $\text{pH} > 7$, например, в 10^{-2} М растворе NaOH, $\text{pOH} = -\lg 2 \cdot 10^{-2} = 2 - \lg 2 = 1,7$, $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,7 = 12,3$, среда щелочная

Гидролиз - это химическая реакция ионного обмена между водой и растворённым в ней веществом с образованием слабого электролита.

Гидролизу подвергаются соли, содержащие в своем составе: анион слабой кислоты; катион слабого основания; анион слабой кислоты и катион слабого основания.

Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты, гидролизу не подвергаются.

Степень гидролиза ($\alpha_{\text{гидр.}}$) - отношение числа гидролизированных молекул к общему числу растворённых молекул (выражается в процентах):

$$\alpha_{\text{гидр.}} = (C_{\text{гидр.}}/C_{\text{раств.}}) \cdot 100\%.$$

Степень гидролиза зависит от химической природы, образующейся при гидролизе кислоты (основания), и будет тем больше, чем слабее кислота (основание).

Свойства разбавленных растворов неэлектролитов.

Давление пара растворителя над раствором. При данной температуре давление насыщенного пара над любой жидкостью – величина постоянная. При растворении в жидкости нелетучего вещества давление насыщенного пара растворителя уменьшается, так как понижается доля молекул растворителя как во всем объеме, так и на поверхности раздела фаз. Таким образом, *давление (упругость) насыщенного пара растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем.*

Закон Рауля: относительное понижение давления насыщенного пара:

$$\frac{\Delta p}{p^0} = \frac{n}{n + N},$$

растворителя над раствором равно молярной (мольной) доле растворенного вещества,

где p^0 – давление насыщенного пара растворителя при данной температуре;

p – давление пара растворителя над раствором;

$\Delta p = p^0 - p$ – понижение давления насыщенного пара растворителя;

n – число молей растворенного вещества;

N – число молей растворителя.

Присутствие растворенного вещества *понижает температуру замерзания и повышает температуру кипения.*

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных растворов неэлектролитов пропорциональны молярной концентрации растворенного вещества и не зависят от природы вещества.

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot c_m,$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot c_m,$$

где c_m – молярная концентрация растворенного вещества, (моль/кг растворителя),

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип.раствора}} - T_{\text{кип.растворителя}},$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам.растворителя}} - T_{\text{зам.раствора}}.$$

E , K – эбулиоскопическая и криоскопическая константы, характеризуют свойства растворителя, ($\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$), их значения для некоторых растворителей приведены в справочниках.

Особенности растворов сильных электролитов.

Чтобы отразить специфику растворов сильных электролитов, вводят понятие *активность ионов* - a - это условная (эффективная) концентрация ионов, в соответствии с которой они действуют в реальных растворах, $a < C$,

$$a = f \cdot C,$$

где f – коэффициент активности. Он учитывает электростатическое взаимодействие между данным ионом и полем других ионов, $f \leq 1$.

Ионная сила раствора μ , учитывающая воздействие поля всех ионов на данный ион, вычисляется по формуле:

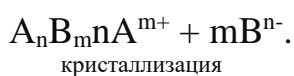
$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=d}^{i=n} C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2),$$

где Z_i и C_i – заряд и истинная концентрация каждого иона в растворе

$$\lg f_i = -0.5 Z_i^2 \sqrt{\mu}.$$

Произведение растворимости.

Любая соль может растворяться в воде до тех пор, пока не установится равновесие между осадком и раствором, пока не получится насыщенный раствор.



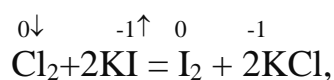
Если растворимость соли очень велика, то это равновесие устанавливается только при очень большой концентрации соли. Если растворимость соли мала, то равновесие устанавливается практически всегда и растворимость может быть вычислена по значению константы равновесия. Поскольку система гетерогенная, то выражение константы равновесия имеет вид, приведенный ниже, и называется *произведением растворимости*:

$K = [A^{+m}]^n [B^{-n}]^m = \text{ПР}_{A_n B_m} = \text{ПР}_{A_n B_m}$ или $\text{ПР}_{A_n B_m} = a_{A^{+m}}^n \cdot a_{B^{-n}}^m$ – произведение активностей.

7 Окислительно-восстановительные реакции

Реакции, протекающие с изменением степеней окисления участвующих в реакции элементов, называются окислительно-восстановительными реакциями (ОВР). Как минимум, два элемента меняют свою степень окисления: один – повышает, другой – понижает. В ходе процесса происходит переход электронов от одних частиц (молекул, атомов, ионов) к другим.

Рассмотрим реакцию:



$Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-$ - присоединение электронов, *восстановление окислителя*,

$2I^- - 2\bar{e} = I_2$ - отдача электронов, *окисление восстановителя*.

Атомы, молекулы, ионы, принимающие электроны, называют *окислителями* (окислитель – “грабитель”).

Атомы, молекулы или ионы, которые отдают электроны, называются *восстановителями*.

По величине стандартного электродного потенциала можно судить об окислительно-восстановительных свойствах систем. Более высокий по своей алгебраической величине потенциал указывает на более высокую

окислительную способность окислителя. Более низкий потенциал свидетельствует о более высокой восстановительной способности восстановителя.

Типичные окислители.

Из простых веществ только окислительными свойствами обладают F_2 и O_2 , атомы которых имеют наивысшую электроотрицательность. Сильными окислителями являются также Cl_2 и I_2 , но, в отличие от фтора и кислорода, в некоторых реакциях они могут проявлять и восстановительные свойства. Из соединений только окислительными свойствами обладают те, которые содержат элементы в высших степенях окисления: Mn^{+7} , Cr^{+6} , Bi^{+5} , Pb^{+4} , Fe^{3+} , Sn^{+4} , S^{+6} , N^{+5} , Cl^{+7} .

Типичные восстановители.

Активными восстановительными свойствами обладают металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода (чем левее, тем активнее). Из соединений только восстановительными свойствами обладают те, которые содержат элементы в низших степенях окисления – это соединения, содержащие, например, ионы Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , азот в степени окисления (-3), кислород в степени окисления(-2).

Соединения, обладающие двойственностью.

Если элемент в составе соединения находится в промежуточной степени окисления (ни высшей, ни низшей), то он может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Это зависит от второго участника реакции.

Гальванический элемент. Уравнение Нернста

Электрохимические процессы.

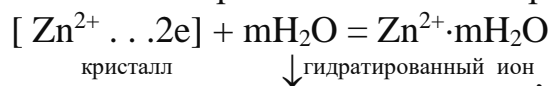
1) Процессы превращения энергии химической реакции в электрическую - это процессы, протекающие в гальванических и топливных элементах.

2) Процессы превращения электрической энергии в химическую – это процессы, протекающие при прохождении постоянного тока через раствор или расплав (электролиз).

Понятие об электродном потенциале.

Рассмотрим электродную систему: металлический электрод, погруженный в электролит – раствор соли. При погружении достаточно активных металлов (Zn , Fe и др.) в водный раствор на их поверхности происходит взаимодействие ионов металла с диполями воды. В итоге ионы металла гидратируются и переходят в раствор, а электроны остаются в металле и заряжают пластину металла отрицательно. Ионы металла остаются в прилежащем слое раствора около поверхности металла. В результате образуется *двойной электрический слой*.

Возникновение двойного электрического слоя на границе Zn – раствор



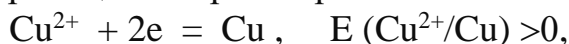
остаются в кристаллич. решетке,
нескомпенсированный отрицат. заряд



По мере увеличения концентрации ионов металла в растворе у его поверхности, выход их из металла уменьшается, а вероятность обратного процесса возрастает. Устанавливается подвижное динамическое равновесие. Возникшая на границе металл-раствор в условиях равновесия разность потенциалов называется *равновесным электродным потенциалом* системы $E(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$. Активные металлы (цинк, железо и др.) продолжают посылать свои ионы даже в концентрированные растворы своих солей и всегда заряжаются отрицательно – их называют *электроотрицательными*, а скачок потенциала на границе металл-раствор условно считается отрицательной величиной, например:



При погружении малоактивных металлов, например, меди, в раствор своей соли (CuSO_4), не ионы меди переходят в раствор, а наоборот, часть катионов из раствора переходит на медный электрод, заряжая его положительно. Раствор же около поверхности металла за счет избытка анионов SO_4^{2-} имеет избыточный отрицательный заряд. На границе металл-раствор возникает двойной электрический слой. Возникновение двойного электрического слоя на границе Cu – раствор:



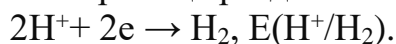
Среди малоактивных металлов особое положение занимает платина, которая никогда, ни при каких условиях не посылает своих ионов в раствор (очень прочная кристаллическая решетка). Наоборот, она может извлекать любые катионы из раствора, а ее кристаллическая решетка служит как бы резервуаром электронов, и на поверхности платины протекают процессы:



В этом случае потенциал, возникающий на границе металл-раствор, будет определяться свойствами ионов, участвующих в данном процессе, например, $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > 0$, $E(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) > 0$.

Такие электродные системы называются редокси-электродами (Red – восстановленная форма, Ox - окисленная форма).

Если платину покрыть платиновой чернью (слоем мелкодисперсной платины), то она приобретает свойства растворять и атомизировать газы (водород, кислород). Если платину погрузить в раствор кислоты и насытить газообразным водородом, то на границе раздела пойдет процесс:



Равновесный потенциал такой системы при стандартных условиях ($p=101,3 \text{ кПа}$, $T=298\text{К}$, активная концентрация ионов водорода в растворе серной кислоты 1 моль/л) принимают условно равным нулю, а саму систему называют стандартным водородным электродом: $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2)=0$ вольт.

Нормальный или стандартный окислительно-восстановительный потенциал.

Потенциал любой электродной системы, находящейся при стандартных условиях и измеренный относительно стандартного водородного электрода, называется *нормальным или стандартным потенциалом*, и обозначается $\pm E^\circ$ (Ox/Red), вольт (или ф^о).

Каждый металл вытесняет из солей другие металлы, находящиеся в ряду напряжений правее него; чем левее в ряду напряжений находится металл, тем он активнее, тем более сильным восстановителем он выступает и тем труднее восстанавливаются его ионы.

Зависимость потенциала от концентрации ионов в растворе. Уравнение Нернста:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^x}{[Red]^y} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{2.3RT}{nF} \lg \frac{[Ox]^x}{[Red]^y}$$

R = 8,315 Дж/(К·моль) – газовая постоянная,

F = 96500 Кл - константа Фарадея,

T- абсолютная температура,

n – число электронов, участвующих в процессе, [Ox] и [Red] – молярные концентрации окисленной и восстановленной форм, моль/л (x и y – коэффициенты в уравнении реакции).

При 25^оC (298 К) уравнение Нернста принимает вид:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[Ox]^x}{[Red]^y}.$$

Гальванический элемент.

Устройство, в котором энергия химической реакции преобразуется в электрическую энергию. Состоит из двух электродных систем. Электроды соединены проводником. Внутренняя цепь замыкается за счет перемещения ионов через пористую перегородку или с помощью электролитического ключа.

На электродах протекают процессы:

(-) Zn - 2e = Zn²⁺ - отдача электронов, окисление, анод;

(+) Cu²⁺ + 2e = Cu - прием электронов, восстановление, катод;

Zn + Cu²⁺ = Zn²⁺ + Cu - суммарная реакция, энергия которой превращается в электрический ток.

Постоянное протекание процессов на электродах способствует сохранению постоянной разности потенциалов, а следовательно, постоянному переходу электронов с Zn на Cu (электрический ток).

Условная запись гальванического элемента:



Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется электродвижущей силой элемента (ЭДС):

$$\text{ЭДС} = E_k - E_a.$$

Топливные элементы.

Это гальванические элементы, в которых реакция горения непосредственно превращается в электрический ток: топливо - H_2 , CO , природные и искусственные горючие газы и др.; окислитель – кислород или воздух (реже фтор и хлор). В топливных элементах, как и в обычных ГЭ, анод, к которому подается восстановитель (топливо) и катод, к которому подается окислитель, разделены ионопроводящим электролитом (кислотами и щелочами, расплавленными солями, твердыми оксидами).

Электроды в случае применения газообразных продуктов делают обычно из полых пористых графитовых трубок и пластин. На электроды наносят катализаторы – платиновые металлы, серебро, никель, кобальт и др. Токообразующий процесс совершается на границе соприкосновения электрода с электролитом.

Водородно-кислородный топливный элемент.

Топливо - H_2 , окислитель - O_2 , электролит – раствор щелочи:

Анод: $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- - 4e = 4\text{H}_2\text{O}$.

Катод: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$.

Суммарная реакция: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, энергия которой в данном случае не выделяется в виде тепла, а непосредственно превращается в электрическую.

Высокий коэффициент использования топлива, непрерывность действия, большой температурный диапазон позволяют уже сейчас использовать топливные элементы в спутниках и космических кораблях, а также для военных целей.

8 Электролиз и коррозия металлов

Электролиз – совокупность химических процессов, проходящих при протекании *постоянного тока* через расплав или раствор электролита. При этом энергия электрического тока превращается в энергию химической реакции. Установка для электролиза называется электролизером или электролитической ячейкой (ванной). Внешний источник постоянного тока выполняет роль своеобразного насоса: «нагнетает» электроны на электрод, подключенный к (-) полюсу, и «откачивает» электроны с электрода, подключенного к (+).

Электролиз расплавов

$\text{MgCl}_2 \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$.

Электродные процессы:

(-) $\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$ - окислитель, процесс восстановления, *катод*;

(+) $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$ – восстановитель, процесс окисления, *анод*.

Перенапряжение электродов.

Для того чтобы процессы протекали с заметной скоростью, необходимо приложить такой потенциал, который обеспечит определенную плотность тока на катоде (j_k) и аноде (j_a). Чем больше плотность тока, тем больше скорость реакции (до определенного предела). На Pt - электродах при $\text{pH}=7$ будет протекать с заметной скоростью, если *потенциал катода сместить в более*

отрицательную область по отношению к теоретическому (-0,41 вольт), а потенциал анода – в более положительную область по отношению к теоретическому значению (+0,815 вольт). Смещение реального потенциала разряда ионов на данном электроде от теоретического значения называется перенапряжением электрода.

Электролиз водных растворов солей. Соли диссоциируют в растворе на катионы и анионы (кислотные остатки), которые могут участвовать в конкурирующих процессах на катоде и аноде.

Катодные процессы – процессы восстановления, протекают на электроде (-). Из водных растворов солей восстанавливаться могут:

а) катионы металлов, $Me^{n+} + ne = Me^0 \downarrow$ - катодный осадок металла;

б) ионы водорода $2H^+ + 2e = H_2 \uparrow$ (при $pH < 7$)

$2H_2O + 2e = H_2 \uparrow + 2OH^-$ (при $pH \geq 7$).

При наложении минимальной разности потенциалов к электродам в первую очередь пойдет процесс, который характеризуется наибольшим потенциалом.

Анодные процессы – процессы окисления, протекают на (+). Из водных растворов солей окисляться могут:

а) анионы соли (бескислородные), $2Cl^- - 2e = Cl_2$, $2I^- - 2e = I_2$, $2Br^- - 2e = Br_2$;

б) ионы кислорода из воды или гидроксильных ионов,

$2H_2O - 4e = O_2 \uparrow + 4H^+$ ($pH \leq 7$),

$4OH^- - 4e = O_2 \uparrow + 2H_2O$ ($pH > 7$);

в) материал анода. Различают *аноды нерастворимые (инертные)* – угольные и Pt-электроды, и *растворимые* – металлические электроды, которые при окислении растворяются, например,

$Cu - 2e = Cu^{2+}$.

На аноде в первую очередь идут те реакции, которые характеризуются наименьшими электродными потенциалами.

Кислородсодержащие анионы NO_3^- , SO_4^{2-} и др. при электролизе разбавленных водных растворов не участвуют в анодных процессах, поскольку характеризуются очень высокими потенциалами. Вместо них идет процесс разложения воды с выделением кислорода.

Рассмотрим анодные процессы, протекающие при электролизе раствора NaCl, если анод:

а) из Pt, $2Cl^- - 2e = Cl_2$, $E^0 = +1,36$ В, $2H_2O - 4e = O_2 \uparrow + 4H^+$, $E^0 = +0,815$ В - будет выделяться кислород;

б) угольный, $2Cl^- - 2e = Cl_2$, $E^0 = +1,36$ В – будет выделяться хлор, $2H_2O - 4e = O_2 \uparrow + 4H^+$, $E^0 = +1,8$ В;

в) цинковый (среда нейтральная), $2Cl^- - 2e = Cl_2$, $E^0 = +1,36$ В, $2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$, $E^0 = +1,8$ В, $Zn - 2e = Zn^{2+}$, $E^0 = -0,76$ В – будет растворяться электрод.

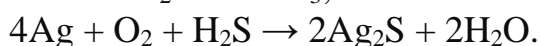
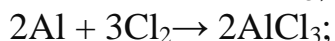
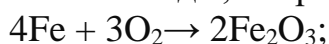
Коррозия и защита металлов.

Коррозия - это самопроизвольный процесс разрушения металлов и сплавов в результате взаимодействия их с окружающей средой. Коррозионные процессы делятся на химическую, электрохимическую и биологическую.

По характеру коррозионных поражений:

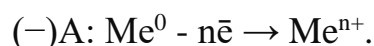
- 1) равномерная;
- 2) неравномерная;
- 3) структурно-избирательная;
- 4) пятнами;
- 5) язвами;
- 6) питтинг или точками;
- 7) межкристаллитная;
- 8) транскристаллитная или ножевая;
- 9) подповерхностная.

Химическая коррозия - это самопроизвольное разрушение металлов под действием окислителей - неэлектролитов, обычно газов и органических жидкостей, не проводящих электрический ток. *Газовая коррозия* - это разрушение металла при контакте с сухими газами при высоких температурах. Она имеет место при работе двигателей внутреннего сгорания, при химической обработке металлов, горячей прокатке, ковке, в энергетических установках и др. При газовой коррозии происходит химическое взаимодействие металла с активными средами (CO_2 ; H_2S ; O_2 ; SO_2 ; галогенами). Продуктами коррозии могут быть оксиды, хлориды, сульфиды, например:

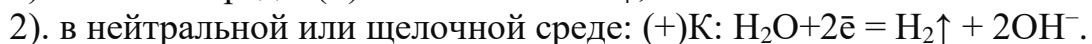
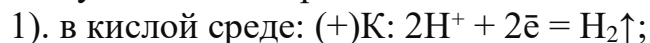


Коррозия в жидкостях - неэлектролитах. К неэлектролитам относятся жидкости органического происхождения - спирт, бензол, хлороформ, керосин, нефть, бензин и др., а также ряд жидкостей неорганического происхождения - расплавленная сера, жидкий бром и др.

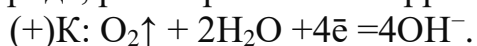
Электрохимическая коррозия возникает при соприкосновении металла с электропроводящей средой. Раньше электрохимическую коррозию называли гальванической коррозией, поскольку разрушение металла происходит за счет образования на поверхности металла так называемых гальванических пар (микрогальванических элементов). На аноде происходит окисление и растворение металла по схеме:



Водородная деполяризация сопровождается восстановлением на катодных участках водорода:



Кислородная деполяризация обусловлена восстановлением атмосферного кислорода, растворённого в коррозионной среде, и протекает по схеме:



Защита металлов от коррозии.

Легирование металлов - один из способов повышения коррозионной стойкости металлов и сплавов путем введения в их состав компонентов, образующих на поверхности металлов плотные защитные пленки оксидов. К таким компонентам относятся: хром, никель, кремний, молибден, вольфрам, магний и др. *Защитные покрытия* создаются на поверхности изделий и сооружений для защиты от коррозии, окисления, насыщения газами и других вредных воздействий. *Металлические покрытия.* Для покрытия применяют металлы, образующие на своей поверхности защитные пленки. К таким металлам относятся хром, цинк, никель, алюминий, олово и другие. *Катодное покрытие* - это покрытие более активного металла менее активным. Примером катодного покрытия может служить железо, покрытое оловом (луженое железо). *Анодное покрытие* - это покрытие менее активного металла более активным, например, железо - цинком (оцинкованное железо). При нарушении целостности покрытия в образовавшемся гальваническом элементе металл покрытия (цинк) становится анодом и разрушается.

Диффузионная металлизация - это процесс насыщения стали алюминием, хромом и др. с целью упрочнения или придания особых физико-химических свойств поверхностному слою изделия. Наиболее распространенными способами металлизации являются алитирование, хромирование, плакирование и метод окунания. *Алитирование* - насыщение алюминием поверхности стальных и других металлических изделий. *Хромирование* - это процесс насыщения поверхности металла хромом. Он аналогичен процессу алитирования, но осуществляется при более высоких температурах (1000 - 10500 С). *Метод окунания*, или горячий метод, состоит в том, что изделие погружают в расплав металла, температура плавления которого должна быть ниже температуры плавления самого изделия.

Неметаллические покрытия. *Лакокрасочные покрытия* - это покрытия поверхности изделий лаками, красками, эмалями, олифами, шпаклевками и др. Многие из них термо- и химически стойкие, обладают электроизоляционными свойствами. *Покрытия полимерами* применяют для защиты от воздействия внешней среды. Они обладают высокими электроизоляционными и механическими свойствами. *Гуммирование* - покрытие резиной и эбонитом химических аппаратов, трубопроводов, цистерн, ёмкостей для перевозки и хранения химических веществ. *Покрытия силикатными эмалями* - это стеклообразные вещества, обладающие кислотоупорными и жаростойкими свойствами. *Покрытия смазками и пастами.* Антикоррозионные смазки готовят на основе минеральных масел (машинного, вазелинового и др.) и воскообразных веществ (парафина, жирных кислот и др.). Защитные пасты

готовят из суспензий минерального воска или парафина и каучука в уайт-спирте. Их наносят на поверхность изделия чаще всего распылением.

Химическая защита.

Оксидирование - процесс создания на поверхности металла плотной оксидной пленки. Оксидированию обычно подвергают изделия из железа, стали, алюминия и его сплавов. *Фосфатирование* - создание на поверхности металла защитной пленки, состоящей из нерастворимых в воде фосфатов железа и марганца. *Азотирование* - оно основано на образовании в поверхностном слое соединений азота и металла - нитридов металла, повышающих коррозионную устойчивость металлических изделий, твердость и износостойкость. *Пассивация металлов* - это переход металла или сплава в пассивное состояние в результате образования на его поверхности беспористых нерастворимых плёнок (оксидов, гидроксидов и др.). Такие плёнки свободно пропускают электроны, но не пропускают ионы металла в раствор, т.е. резко тормозят процессы окисления и скорость коррозии существенно уменьшается.

Электрохимическая защита.

Протекторная защита состоит в том, что к защищаемой конструкции присоединяется более активный металл (протектор). *Защита внешним током или катодная защита* - защита металла от коррозии с помощью постоянного тока от внешнего источника. Защищаемый объект (трубопровод) присоединяется к отрицательному полюсу источника тока, т.е. в качестве катода, а к положительному, аноду - железный лом (или старый рельс), который разрушается, сохраняя тем самым трубопровод

Обработка коррозионной среды.

Это достигается соответствующей обработкой или введением в коррозионную среду специальных веществ, так называемых замедлителей (ингибиторов). Агрессивность среды можно уменьшить удалением растворенного в воде кислорода или её подщелачиванием. Механизм действия ингибиторов коррозии в большинстве случаев носит электрохимический характер, т.е. одни ингибиторы замедляют анодный, а другие катодный процесс или одновременно обе стадии процесса.

9 Химия элементов и их важнейших соединений.

К металлам относятся s-элементы (кроме H, He), все d-элементы, все f-элементы и р-элементы: Al, Ga, In, Tl, Pb, Sn, Bi, Po.

Все металлы имеют характерные физические свойства, которые связаны с особенностями металлического типа связи. В узлах металлической кристаллической решетки \oplus ионы, связь между которыми осуществляют делокализованные валентные электроны («электронный газ»).

Все металлы электропроводны, теплопроводны, ковкие, пластичны, т.е. смещение слоев друг относительно друга до определенного предела не приводит к разрушению кристаллической решетки. Электропроводность

уменьшается с повышением температуры и увеличивается при понижении температуры (сверхпроводимость).

Цвет металлических кристаллов – серый (за исключением Au, Cu). Кристаллы непрозрачные, свободные электроны частично поглощают падающий свет, большую часть – отражают (металлический блеск). Большинство металлов имеют высокие температуры плавления. Низкие температуры плавления имеют: Hg (-39°C), Ga ($+30^{\circ}\text{C}$), щелочные металлы.

По периоду \rightarrow радиус атома уменьшается, но неодинаково, d- и f-электроны, расположенные во внутренних слоях атомов, экранируют ядро, уменьшают его эффективный положительный заряд и уменьшают влияние ядра на внешний электронный слой, радиус атома меняется незначительно – d-сжатие, f-сжатие (или лантаноидное сжатие).

По группе сверху вниз радиусы атомов увеличиваются. У s-, p-элементов при переходе от периода к периоду радиус увеличивается существенно, максимальное увеличение радиуса атома при переходе от 4 к 5 периоду; практически одинаковые радиусы атомов d-металлов одной подгруппы 5 и 6 периодов. Эти пары элементов *особенно близки по химическим свойствам: Zr – Hf, Nb – Ta, Mo – W и т.д.*

В зависимости от поведения металлов в магнитном поле различают металлы:

а) *диамагнетики* - оказывают большее сопротивление магнитным силовым линиям, чем вакуум, выталкиваются из магнитного поля, ориентируются перпендикулярно линиям магнитного поля (Be, Zn, Cu, Hg, Au, Cd, Zr, Ga, Pb и др.);

б) *парамагнетики* – хорошо проводят магнитные силовые линии, втягиваются в магнитное поле, ориентируются вдоль силовых линий (щелочные и щелочноземельные металлы, большинство d-, f-элементов);

в) *ферромагнетики* – это парамагнетики, которые сохраняют намагниченность и после ликвидации поля (Fe, Co, Ni, Gd, Dy, сплав Sm-Co). Ферромагнетизм – это свойство особых кристаллических структур (наличие доменов). Ферромагнитные свойства сохраняются лишь до определенной критической температуры (точка Кюри).

Химические свойства. Взаимодействие с неметаллами. При взаимодействии металлов с кислородом образуются *оксиды* Me_xO_y . При взаимодействии с галогенами – *галогениды* (AlI_3 , TiI_4 , ZrI_4 , UF_6 и др.). При взаимодействии с углеродом – *карбиды*: MeC (Ti, Nb, W, V, Ta) и Me_2C (Nb, V, Ta) - по твердости подобны алмазу, температура плавления $>3000^{\circ}\text{C}$; Me_3C (Fe_3C – цементит, входит в состав углеродистых сталей) и другие карбиды.

При взаимодействии с азотом – *нитриды*: MeN (Ti, V, Nb, Ta) – химически устойчивы, нерастворимы в царской водке, температуры плавления выше 2500°C , придают металлам твердость, но и хрупкость!

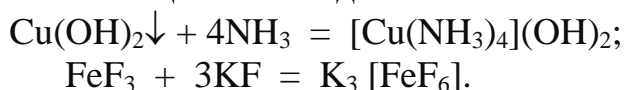
При взаимодействии с серой – *сульфиды*, например, MoS_2 – смазочный материал для поверхностей скольжения при больших нагрузках и повышенных температурах.

Нахождение в природе. Самый распространенный – алюминий – массовая доля 7,5% и железо – 4,8%. Самый редкий – радий - $2 \cdot 10^{-10}$ %.

В свободном состоянии встречаются только малоактивные металлы – Au, Pt, платиноиды Os, Ir, Rh, очень редко – Cu, Hg, Ag. В основном металлы находятся в природе в окисленном состоянии, в виде различных соединений.

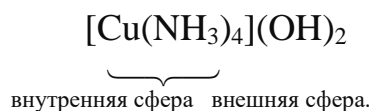
Комплексные соединения.

Среди сложных веществ, образованных из трех или более различных атомов, особую группу составляют комплексные соединения. Они образуются из более простых валентнонасыщенных соединений:



Комплексными называют соединения, содержащие сложный комплексный ион (заклучен в квадратные скобки), способный к самостоятельному существованию. В центре комплексного иона находится центральный ион (редко атом), который называется *комплексообразователем* (КО). В данных примерах это Cu^{2+} , Fe^{3+} . Молекулы или отрицательные ионы, тесно связанные с комплексообразователем, называются *лигандами* (L). В данных примерах это NH_3 , F^- . Число лигандов называют *координационным числом* (к.ч.).

Комплексообразователь и лиганды образуют внутреннюю сферу комплексного соединения – *комплексный ион*. Все остальные ионы составляют внешнюю сферу. Комплексный ион может иметь положительный или отрицательный заряд (может быть катионом или анионом):



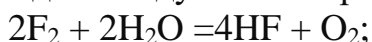
Комплексный ион можно разрушить, если вывести из сферы равновесия лиганды или комплексообразователь за счет перевода их в малодиссоциирующие соединения (новый комплексный ион или осадок).

Природа химической связи в комплексных соединениях. Связь между комплексным ионом и ионами внешней сферы комплексного соединения носит *ионный характер*, что подтверждается диссоциацией комплексного соединения по типу сильного электролита. Между лигандами и комплексообразователем в комплексном ионе образуются *ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму*.

Общая характеристика неметаллов. В периодической системе неметаллы в основном располагаются в главных подгруппах IV–VIII групп. Благородные газы в виде простых веществ существуют как одноатомные частицы (He, Ne, Ar и т. д.). Галогены, азот, кислород, водород как простые вещества существуют в виде газа. У углерода, бора и кремния атомные кристаллические решетки, поэтому они обладают большой твердостью и очень высокими температурами плавления. Эти элементы в виде простых веществ существуют в нескольких аллотропных модификациях, кроме того, они могут существовать в кристаллическом и аморфном состоянии. Например, для

углерода хорошо известны такие формы, как алмаз, графит, карбин и поликумулен. Карбин и поликумулен – линейные изомеры, которые были получены искусственным путем. Кристаллические формы углерода (алмаз), кремния и бора обладают большой твердостью, высокими температурами плавления и полупроводниковыми свойствами. Все эти элементы образуют соединения с металлами – карбиды ($\text{CaC}_2, \text{Fe}_3\text{C}$), силициды (Mg_2Si) и бориды (TaB, TaB_2). Электропроводность бора с повышением температуры значительно увеличивается, что дает возможность широко использовать его в полупроводниковой технике.

Неметаллы, в отличие от металлов, плохо проводят теплоту и электрический ток. Неметаллы характеризуются более высокими значениями энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности по сравнению с атомами металлов, и минимально возможным радиусом атома. По мере заполнения наружной электронной оболочки число электронов на внешнем слое у неметаллов растет, а радиус – уменьшается, поэтому они в большей степени стремятся присоединять электроны. *Неметаллические свойства элементов определяются способностью атомов «принимать» электроны, т. е. проявлять при взаимодействии с атомами других элементов окислительные свойства.* Склонность неметаллов присоединять электроны связана с тем, что на внешнем энергетическом уровне у этих элементов располагается от четырех до семи электронов. Присоединяя недостающие электроны, атомы неметаллов превращаются в отрицательно заряженные одноатомные анионы. Поэтому у неметаллов в свободном состоянии преобладают окислительные свойства, т. е. способность атомов присоединять электроны. Особенно ярко окислительные свойства выражены у атомов неметаллов VI-A и VII-A групп второго и третьего периодов. Самый сильный окислитель – фтор. Он окисляет даже воду и некоторые благородные газы:



Окислительные свойства неметаллов зависят от численного значения электроотрицательности атома и увеличиваются в следующем порядке:

Si, B, N, P, C, S, I, Br, N, Cl, O, F.

Полупроводниковые материалы. Полупроводниковые свойства обусловлены особым состоянием электронов в кристаллической решетке полупроводников. Каждый атом в кристаллах кремния и германия связан с другим атомом ковалентной связью. Валентные электроны при нагревании или облучении, при приложении разности потенциалов могут уходить в междоузлия решетки в зону проводимости. У атома остается свободная орбиталь – “дырка”. Она может заполняться валентным электроном другого атома и таким образом перемещаться по кристаллу наряду с электронами. При приложенном напряжении электроны движутся к “+”, а дырки – к “-“ источника тока. Электронная проводимость называется n-проводимостью (negative, отрицательный), а дырочная – p-проводимостью (positive, положительный).

Электропроводность полупроводников, в отличие от металлов, увеличивается с повышением температуры.

Полупроводники. Все полупроводниковые материалы делятся на простые полупроводники (ПП) или элементы, полупроводниковые химические соединения и полупроводниковые комплексы. В последнее время также изучаются стеклообразные и жидкие полупроводники. Простых ПП существует около десяти. В современной технике особое значение приобрели кремний, германий и, частично, селен (Se).

Кремний Si. Второй после кислорода элемент по распространенности в природе. В свободном виде не встречается, находится в виде силикатов или алюмосиликатов (солей кремниевой кислоты) – гранит, глина, песок и т.д. Является основой неживой природы. Конечным продуктом выветривания горных пород является песок SiO_2 . Кремний известен в двух аллотропических модификациях: кристаллической – очень твердые и хрупкие кристаллы темно-серого цвета с металлическим блеском, и аморфной – бурый порошок.

Кремний не образует ни положительных, ни отрицательных ионов, хотя имеет степени окисления (+4) SiO_2 и (-4) SiH_4 . Это достаточно активный элемент. Кремний не растворяется в большинстве кислот, кроме смеси HF и HNO_3 :



SiO_2 – основа строительных материалов – стекло, цемент, керамика. Феррокремний (сплав с железом) используют в металлургии для связывания кислорода в сплавах. Кремний особой чистоты – в полупроводниковой технике.

Германий Ge. В природе очень рассеян, добывается из зол некоторых углей, отходов коксохимического производства. По своим свойствам похож на кремний, но отличается меньшим значением ЭО, т.е. более металлическими свойствами. В своих соединениях имеет степени окисления (+2), (+4) и очень редко (-4).

10 Металловедение - составная часть материаловедения

Роль материаловедения в процессе создания новых материалов для современной техники, технологии и энергооборудования.

Металловедение - составная часть материаловедения. Наука о взаимосвязи электронного строения, структуры металлов и сплавов с их составом, физическими, химическими, технологическими и другими свойствами.

Разнообразие свойств материалов является главным фактором, определяющим их широкое применение в технике. Материалы обладают отличающимися друг от друга свойствами, причем каждое зависит от особенностей внутреннего строения материала. В связи с этим материаловедение как наука занимается изучением строения материала в тесной связи с их составом и свойствами.

Основные свойства материалов можно подразделить на физические, механические, технологические и эксплуатационные. От физических и механических свойств зависят технологические и эксплуатационные свойства материалов. Среди механических свойств *прочность* занимает особое место, так как прежде всего от нее зависит *неразрушаемость* изделий под воздействием эксплуатационных нагрузок. Учение о прочности и разрушении является одной из важнейших составных частей материаловедения. Оно является теоретической основой для выбора подходящих конструкционных материалов различного целевого назначения, поиска рациональных способов формирования в них требуемых прочностных свойств, обеспечения надежности и долговечности энергетического оборудования.

Основными материалами, используемыми в энергетике, являются, и еще долго будут оставаться, *металлы* и их *сплавы*. Поэтому основной частью материаловедения является *металловедение*. Изучаются физические основы строения и свойств конструкционных материалов, приводятся широко используемые методы определения механических свойства материалов при различных видах нагружения, основы термической обработки, дадим характеристики основных групп конструкционных материалов.

Задачи изучения дисциплины: 1) Установление взаимосвязи свойств конструкционных материалов с их химическим составом и структурой, изучение механических свойств и структурных составляющих сплавов.

2) Знание свойств, которыми должен обладать материал промышленных установок и умение получать заданные свойства с помощью различных видов обработки - термической, термохимической, химико-термической.

3) Уяснить влияние условий эксплуатации промышленных установок на изменение свойств конструкционных материалов и причины изменения этих свойств.

4) Научиться выбирать конструкционные материалы для теплоэнергетического оборудования с учетом эксплуатационных свойств и экономических показателей, научиться работать с оборудованием, используемым для исследования структуры и свойств металлов и сплавов.

5) Иметь представление о современных методах обработки металлов, формирование диалектического мышления в процессе изучения дисциплины.

6) Умение самостоятельно пользоваться современной технической и справочной литературой, в том числе Internet -ресурсами, для выбора новых современных материалов с целью повышения надежности и долговечности энергетического оборудования.

7) Знание основ материаловедения необходимо специалисту, работающему в сфере эксплуатации современного энергетического оборудования.

Теоретическими основами металловедения являются такие науки, как физика, химия, кристаллография, физика твердого тела, физическая химия.

Металловедение - наука, изучающая строение и свойства металлов и их сплавов, устанавливающая связь между их составом, строением и свойствами

и разрабатывающая пути воздействия на их свойства. Данные свойства обусловлены особенностями строения металлов. Согласно теории металлического состояния, металл представляет собой вещество, состоящее из положительных ядер, вокруг которых по орбитали вращаются электроны.

На последнем уровне число электронов невелико и они слабо связаны с ядром. Эти электроны имеют возможность перемещаться по всему объему металла, т.е. принадлежать целой совокупности атомов. В 1873-1876 г Гиббс изложил основные законы фазового равновесия и, в частности, правило фаз, основываясь на законах термодинамики. Для решения практических задач знание фазового равновесия в той или иной системе необходимо, но не достаточно для определения состава и относительного количества фаз. Надо обязательно знать структуру сплавов, то есть атомное строение фаз, составляющих сплав, а также распределение, размер и форму кристаллов каждой фазы. Определение атомного строения фаз стало возможным после открытия Лауэ (1912 г), показавшего, что атомы в кристалле регулярно заполняют пространство, образуя пространственную дифракционную решетку, и что рентгеновские лучи имеют волновую природу. Дифракция рентгеновских лучей на такой решетке дает возможность исследовать строение кристаллов. В последнее время для структурного анализа, кроме рентгеновских лучей, используют электроны и нейтроны. Соответствующие методы исследования называются электронографией и нейтронографией. Электронная оптика позволила усовершенствовать микроскопию. В настоящее время на электронных микроскопах полезное максимальное увеличение доведено до 105 раз. В пятидесятых годах, когда началось исследование природы свойств металлических материалов, было показано, что большинство наиболее важных свойств, в том числе сопротивление пластической деформации и разрушению в различных условиях нагружения, зависит от особенностей тонкого кристаллического строения. Этот вывод способствовал привлечению физических теорий о строении реальных металлов для объяснения многих непонятных явлений и для конструирования сплавов с заданными механическими свойствами. Благодаря теории дислокаций, удалось получить достоверные сведения об изменениях в металлах при их пластической деформации. Особенно интенсивно развивается металловедение в последние десятилетия. Это объясняется потребностью в новых материалах для исследования космоса, развития электроники, атомной энергетики. Использование быстро развивающихся нанотехнологий способствует появлению новых энергосберегающих материалов.

Главной задачей материаловедения является создание материалов с заранее рассчитанными свойствами применительно к заданным параметрам и условиям работы. Большое внимание уделяется изучению металлов в экстремальных условиях (низкие и высокие температуры и давление). В огромном ряду материалов, с незапамятных времен известных человеку и широко используемых им в своей жизни и деятельности, металлы всегда занимали особое место. Причина этого - в особых свойствах металлов, выгодно

отличающих их от других материалов и делающих их во многих случаях незаменимыми.

Металлы – один из классов конструкционных материалов, характеризующийся определенным набором свойств.

Основные признаки металлов:

- наличие кристаллической решетки в твердом состоянии; - «металлический блеск» (высокая отражательная способность); - пластичность;
- высокая теплопроводность;
- высокая электропроводность;
- прочность.

Металлы можно разделить на две большие группы: черные и цветные.

Черные металлы имеют темно-серый цвет, большую плотность (кроме щелочноземельных), высокую температуру плавления, относительно высокую твердость и во многих случаях обладают полиморфизмом. Наиболее типичным металлом этой группы является железо.

Цветные металлы чаще всего имеют характерную окраску: красную, желтую, белую. Обладают большой пластичностью, малой твердостью, относительно низкой температурой плавления, для них характерно отсутствие полиморфизма. Наиболее типичным металлом этой группы является медь.

К черным металлам относится железо и сплавы на основе железа. К металлам семейства железа - железо, кобальт, никель (так называемые ферромагнетики) и близкий к ним по свойствам марганец. Кобальт, никель и марганец часто применяют как добавки к сплавам железа, а также в качестве основы для соответствующих сплавов, похожих по своим свойствам на высоколегированные стали.

Тугоплавкие металлы, температура плавления которых выше чем железа (то есть выше 1539°C). Применяют как добавки к легированным сталям, а также в качестве основы для соответствующих сплавов. Урановые металлы - актиниды, имеющие преимущественное применение в сплавах для атомной энергетики.

Редкоземельные металлы (РЗМ) - лантан, церий, неодим, празеодим и другие, объединяемые под названием лантаноидов, и сходные с ними по свойствам иттрий и скандий. Эти металлы обладают весьма близкими химическими, но различными физическими свойствами (температура плавления и другие). Их применяют как присадки к сплавам других элементов. свойствами

Щелочноземельные металлы в свободном металлическом состоянии не применяются, за исключением особых случаев, например, как теплоноситель в атомных реакторах.

Цветные металлы подразделяются на:

Легкие металлы - бериллий, магний, алюминий, обладающие малой плотностью.

Благородные металлы - серебро, золото, платина, палладий, иридий, родий, осмий, рутений. К ним может быть отнесена и «полублагородная» медь. Обладают высокой устойчивостью против коррозии.

Легкоплавкие металлы - цинк, кадмий, ртуть, олово, свинец, висмут, таллий, сурьма. Галлий и германий (элементы с ослабленными металлическими свойствами).

Для получения основных материалов востребованы те природные, синтетические или искусственные химические вещества (железные руды, оксиды, углеводороды и др.), которые обладают нужными свойствами или могут их приобрести в процессе технологической обработки. Материалы, используемые человеком, можно разделить на три основные группы:

- металлические материалы;
- неметаллические материалы;
- композиционные материалы.

Внутри каждой группы существует многообразие подгрупп в зависимости от структуры, агрегатного состояния и состава материалов.

Структура (строение) материала — это взаимное расположение и связь составных частей, или внутреннее устройство материала. Существуют несколько уровней структурной организации материалов: атомный, нано-, микро-, мезо- и макроуровни.

Состав — совокупность частей или структурных составляющих (атомов, веществ) материальной системы, образующих единое целое.

Свойства — качественная или количественная характеристика материалов, определяющая их общность или различие.

Основные свойства материалов: химические, физические, механические, технологические, эксплуатационные.

Механические свойства материалов. Механические свойства характеризуют способность материалов сопротивляться действию внешних сил. К основным механическим свойствам относятся прочность, твердость, ударная вязкость, упругость, пластичность, хрупкость и др.

Прочность— это способность материала сопротивляться разрушающему воздействию внешних сил.

Твердость — это способность материала сопротивляться внедрению в него другого, более твердого тела под действием нагрузки.

Вязкостью называется свойство материала сопротивляться разрушению под действием динамических нагрузок.

Упругость — это свойство материалов восстанавливать свои размеры и форму после прекращения действия нагрузки.

Пластичностью называется способность материалов изменять свои размеры и форму под действием внешних сил, не разрушаясь при этом.

Хрупкость— это свойство материалов разрушаться под действием внешних сил без остаточных деформаций.

Технологические свойства определяют способность материалов подвергаться различным видам обработки.

Литейные свойства характеризуются способностью металлов и сплавов в расплавленном состоянии хорошо заполнять полость литейной формы и точно воспроизводить ее очертания (жидкотекучесть), величиной уменьшения объема при затвердевании (усадкой), склонностью к образованию трещин и пор, склонностью к поглощению газов в расплавленном состоянии.

Ковкость — это способность металлов и сплавов подвергаться различным видам обработки давлением без разрушения.

Свариваемость определяется способностью материалов образовывать прочные сварные соединения.

Обрабатываемость резанием определяется способностью материалов поддаваться обработке режущим инструментом.

К *физическим свойствам* материалов относятся плотность, температура плавления, электропроводность, теплопроводность, магнитные свойства, коэффициент температурного расширения и др.

Плотностью называется отношение массы однородного материала к единице его объема.

Температура плавления— это такая температура, при которой металл переходит из твердого состояния в жидкое. Чем ниже температура плавления металла, тем легче протекают процессы его плавления, сварки и тем они дешевле.

Электропроводностью называется способность материала хорошо и без потерь на выделение тепла проводить электрический ток. Хорошей электропроводностью обладают металлы и их сплавы, особенно медь и алюминий. Большинство неметаллических материалов не способны проводить электрический ток, что также является важным свойством, используемом в электроизоляционных материалах.

Теплопроводность — это способность материала переносить теплоту от более нагретых частей тел к менее нагретым. Хорошей теплопроводностью характеризуются металлические материалы.

Магнитными свойствами - способностью хорошо намагничиваться обладают только железо, никель, кобальт и их сплавы.

Коэффициенты линейного и объемного расширения характеризуют способность материала расширяться при нагревании. Это свойство важно учитывать при строительстве мостов, прокладке железнодорожных и трамвайных путей и т.д.

Химические свойства характеризуют склонность материалов к взаимодействию с различными веществами и связаны со способностью материалов противостоять вредному действию этих веществ. Способность металлов и сплавов сопротивляться действию различных агрессивных сред называется *коррозионной стойкостью*, а аналогичная способность неметаллических материалов — *химической стойкостью*.

К *эксплуатационным (служебным) свойствам* относятся жаростойкость, жаропрочность, износостойкость, радиационная стойкость, коррозионная и химическая стойкость и др.

Жаростойкость характеризует способность металлического материала сопротивляться окислению в газовой среде при высокой температуре.

Жаропрочность характеризует способность материала сохранять механические свойства при высокой температуре.

Износостойкость — это способность материала сопротивляться разрушению его поверхностных слоев при трении.

Радиационная стойкость характеризует способность материала сопротивляться действию ядерного облучения.

11 Строение и свойства материалов.

Металлы и сплавы имеют *кристаллическое строение*. Атомы в занимаемом ими пространстве расположены строго упорядоченно, находясь в определенных местах на определенных расстояниях друг от друга. В пределах одного кристалла наблюдается повторяющаяся картина расположения атомов. Если соединить атомы воображаемыми линиями в трех взаимно перпендикулярных направлениях, то получится *пространственная кристаллическая решетка*. Ее наименьшим структурным образованием является *элементарная ячейка*, контур которой представляет какое-нибудь составленное из атомов геометрическое тело, например куб или шестигранную призму. Элементарные ячейки, примыкая друг к другу и многократно повторяясь, образуют более крупные твердые тела правильной геометрической формы — *кристаллы*.

Кристаллы, формирующиеся в процессе роста под воздействием окружающих кристаллов и имеющие поэтому неправильную геометрическую форму, называют *кристаллитами*. Кристаллиты в поликристаллическом теле, отделенные от других кристаллитов большеугловыми границами и обладающие определенной кристаллографической ориентировкой, называют *зернами*. Ориентировка ячеек в соседних зернах различна, а в пределах каждого зерна одинакова. Поэтому в кристаллической решетке зерен существует ближний и дальний порядки. Ближний порядок означает постоянство ближних атомов-соседей у каждого атома, а дальний — удаленных.

Наиболее простой геометрической формой кристаллической решетки металлов является *кубическая*. Эта форма решетки имеет две разновидности: *объемно-центрированную кубическую (ОЦК)* и *гранецентрированную кубическую (ГЦК)*. На рисунке 1, а, б показаны схемы этих решеток. У обоих типов рассматриваемых решеток основу ячеек составляют восемь атомов, образующих куб и находящихся в его вершинах. Остальные атомы находятся или в центре куба (один атом на пересечении диагоналей в решетке ОЦК), или в центре каждой из его граней (шесть атомов в решетке ГЦК). Кристаллические ОЦК-решетки имеют хром, ванадий, молибден и др. А ГЦК-решетки имеют алюминий, медь, никель и другие металлы. Характерными признаками кристаллической решетки являются *параметр решетки, координационное число и плотность упаковки атомов*. Параметром (или периодом)

кристаллической решетки а считают межатомное расстояние в ячейке (рисунок 1). Координационное число (к.ч.) определяет число ближайших соседей каждого атома. А под плотностью упаковки (п.у.) понимают число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку. Для решетки ОЦК п.у. = 2 (один атом в вершине куба, а второй в центре куба), к.ч. = 8 (например, для атома, расположенного в центре куба). Для решетки ГЦК п.у. = 4, к.ч. = 12. Параметр решетки a для ОЦК-решеток и ГЦК-решеток одинаков по всем трем направлениям в пространстве. Таким образом, ГЦК-решетка является более плотной, чем ОЦК-решетка.

От плотности упаковки кристаллической решетки зависит прочность металлов. Однако наиболее плотной из рассматриваемых кристаллических решеток является гексагональная плотноупакованная решетка (ГПУ). Схема этой решетки представлена на рисунке 1 в. Ячейка этой решетки представляет собой шестигранную призму с центрированными основаниями, между которыми на некотором расстоянии от центров трех граней расположены еще три атома. Характеристики решетки ГПУ: параметры решетки a и c ($c > a$); если $c/a = 1,633$, то к.ч. = 12, п.у. = 6. Решетку ГПУ имеют магний, цинк, бериллий и другие металлы. Параметры кристаллических решеток металлов составляют от 0,2 до 0,7 нм (1 нм = 10^{-9} м). В ячейках кристаллических решеток атомы касаются друг друга внешними слоями электронных оболочек.

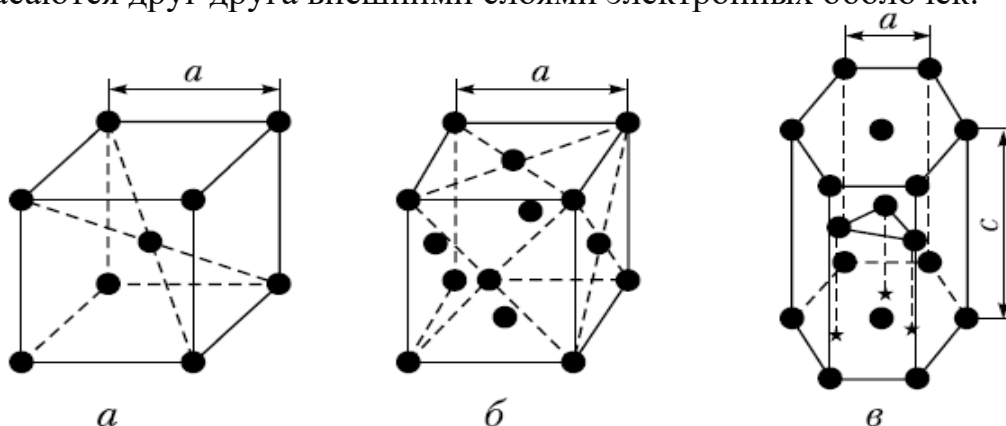


Рисунок 1 - Основные типы кристаллических решеток

Межатомные силы сцепления, обеспечивающие целостность кристаллической решетки, создаются электромагнитным взаимодействием, обусловленным наличием у атомов валентных электронов. У металлов, находящихся в твердом состоянии, валентные электроны, освобождаясь от своих атомов, движутся между атомами, которые становятся положительно заряженными ионами. Это объясняется тем, что внешние электроны металлов, в отличие от внешних электронов неметаллов, слабо связаны с ядром. Поэтому атомы металлов легко теряют внешние электроны, превращаясь в ионы. Освободившиеся электроны образуют так называемый электронный газ. Принадлежащие всему зерну свободные электроны, взаимодействуя с положительными ионами, обеспечивают целостность кристаллической

решетки. Такая межатомная связь в кристаллической решетке получила название *металлической*.

Металлическая связь может существовать как между одноименными атомами в чистых металлах, так и между разнородными — в сплавах. Металлическая межатомная связь не имеет направленного характера. Электроны электронного газа не связаны с отдельными ионами, а в одинаковой степени принадлежат всем ионам металла. Благодаря наличию электронного газа металлы обладают высокими электро- и теплопроводностью, а также металлическим блеском. Под действием электрического поля свободные электроны приобретают направленное движение, обеспечивающее протекание тока. Высокая теплопроводность металла обусловлена также участием свободных электронов (наряду с ионами) в передаче тепла. А характерный металлический блеск металлов обусловлен взаимодействием свободных электронов с электромагнитными световыми волнами.

Любое вещество может находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком, газообразном. Возможен переход из одного состояния в другое, если новое состояние в новых условиях является более устойчивым, обладает меньшим запасом энергии.

С изменением внешних условий свободная энергия изменяется по-разному для жидкого и кристаллического состояний. Характер изменения свободной энергии жидкого и твердого состояний с изменением температуры показан на рисунке 2.



Рисунок 2 - Изменение свободной энергии в зависимости от температуры

В соответствии с этой схемой выше температуры T_S вещество должно находиться в жидком состоянии, а ниже T_S — в твердом. При температуре равной T_S жидкая и твердая фаза обладают одинаковой энергией, металл в обоих состояниях находится в равновесии, поэтому две фазы могут

существовать одновременно бесконечно долго. Температура T_S – равновесная или теоретическая температура кристаллизации.

Для начала процесса кристаллизации необходимо, чтобы процесс был термодинамически выгоден системе и сопровождался уменьшением свободной энергии системы. Это возможно при охлаждении жидкости ниже температуры T_S . Температура, при которой практически начинается кристаллизации, называется фактической температурой кристаллизации.

Охлаждение жидкости ниже равновесной температуры кристаллизации называется *переохлаждением*, которое характеризуется *степенью переохлаждения* (ΔT):

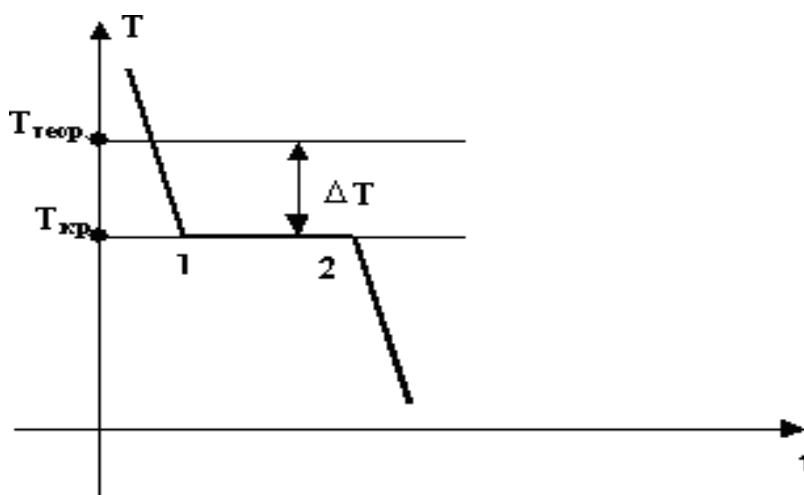
$$\Delta T = T_{\text{теор}} - T_{\text{ф}}.$$

Степень переохлаждения зависит от природы металла, от степени его загрязненности (чем чище металл, тем больше степень переохлаждения), от скорости охлаждения (чем выше скорость охлаждения, тем больше степень переохлаждения).

Рассмотрим переход металла из жидкого состояния в твердое.

При нагреве всех кристаллических тел наблюдается четкая граница перехода из твердого состояния в жидкое. Такая же граница существует при переходе из жидкого состояния в твердое.

Кристаллизация – это процесс образования участков кристаллической решетки в жидкой фазе и рост кристаллов из образовавшихся центров. Кристаллизация протекает в условиях, когда система переходит к термодинамически более устойчивому состоянию с минимумом свободной энергии. Процесс перехода металла из жидкого состояния в кристаллическое можно изобразить кривыми в координатах время – температура. Кривая охлаждения чистого металла представлена на рисунке 3.



$T_{\text{теор}}$ – теоретическая температура кристаллизации;

$T_{\text{кр}}$ – фактическая температура кристаллизации.

Рисунок 3 - Кривая охлаждения чистого металла

Процесс кристаллизации чистого металла: До точки 1 охлаждается металл в жидком состоянии, процесс сопровождается плавным понижением температуры. На участке 1–2 идет процесс кристаллизации, сопровождающийся выделением тепла, которое называется *скрытой теплотой кристаллизации*. Оно компенсирует рассеивание теплоты в пространство, и поэтому температура остается постоянной. После окончания кристаллизации в точке 2 температура снова начинает снижаться, металл охлаждается в твердом состоянии.

Механизм кристаллизации представлен на рисунке 4

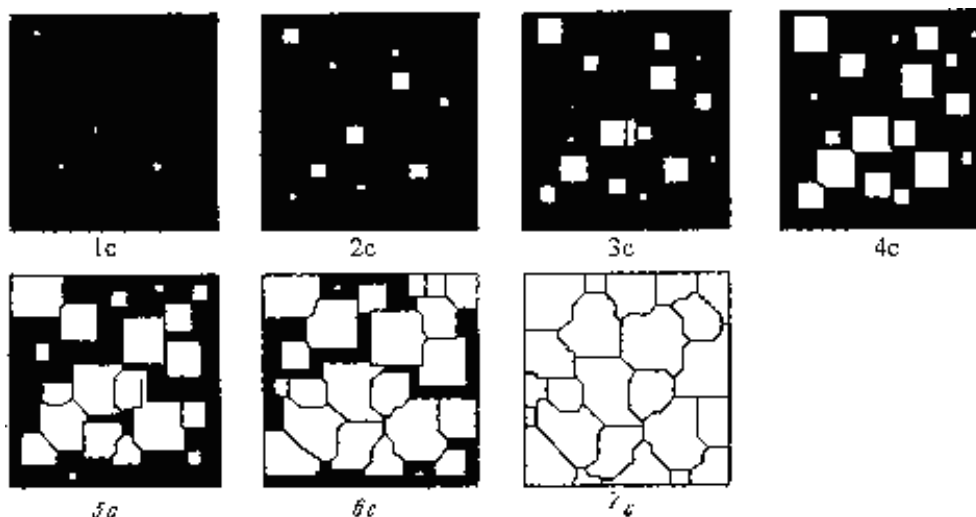


Рисунок 4 - Модель процесса кристаллизации

Центры кристаллизации образуются в исходной фазе независимо друг от друга в случайных местах. Сначала кристаллы имеют правильную форму, но по мере столкновения и срастания с другими кристаллами форма нарушается. Рост продолжается в направлениях, где есть свободный доступ питающей среды. После окончания кристаллизации имеем поликристаллическое тело. Качественная схема процесса кристаллизации может быть представлена количественно кинетической кривой (рисунок 5).

Процесс вначале ускоряется, пока столкновение кристаллов не начинает препятствовать их росту. Объем жидкой фазы, в которой образуются кристаллы, уменьшается. После кристаллизации 50 % объема металла скорость кристаллизации будет замедляться.

Таким образом, процесс кристаллизации состоит из образования центров кристаллизации и роста кристаллов из этих центров. В свою очередь, число центров кристаллизации (ч.ц.) и скорость роста кристаллов (с.р.) зависят от степени переохлаждения (рисунок 6).

Размеры образовавшихся кристаллов зависят от соотношения числа образовавшихся центров кристаллизации и скорости роста кристаллов при температуре кристаллизации.

При равновесной температуре кристаллизации T_S число образовавшихся центров кристаллизации и скорость их роста равняются нулю, поэтому

процесса кристаллизации не происходит. Если жидкость переохладить до температуры, соответствующей точке *a*, то образуются крупные зерна (число образовавшихся центров небольшое, а скорость роста – большая).

При переохладении до температуры соответствующей точке *b* – мелкое зерно (образуется большое число центров кристаллизации, а скорость их роста небольшая).

Если металл очень сильно переохладить, то число центров и скорость роста кристаллов равны нулю, жидкость не кристаллизуется, образуется аморфное тело. Для металлов, обладающих малой склонностью к переохладению, экспериментально обнаруживаются только восходящие ветви кривых.

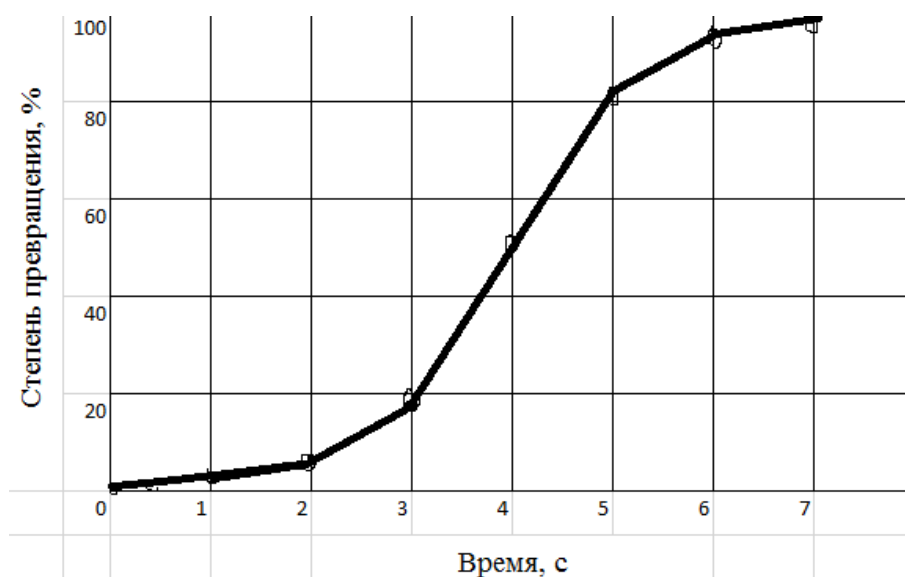


Рисунок 5 - Кинетическая кривая процесса кристаллизации

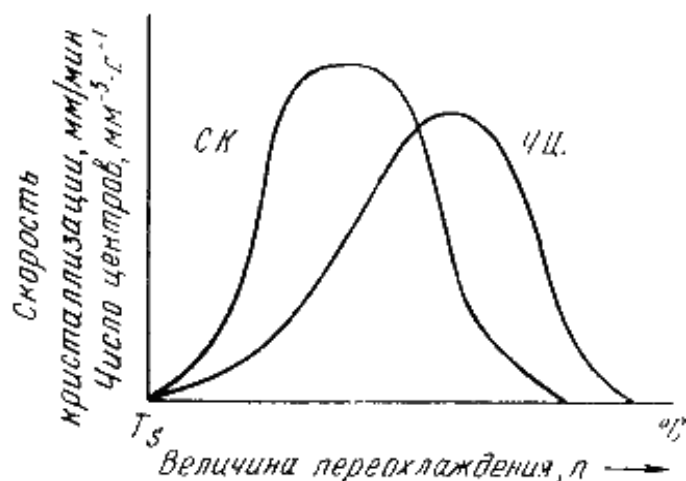


Рисунок 6- Зависимость числа центров кристаллизации (а) и скорости роста кристаллов (б) от степени переохладения

Условия получения мелкозернистой структуры. Оптимальными условиями для этого являются: максимальное число центров кристаллизации и малая скорость роста кристаллов.

Размер зерен при кристаллизации зависит и от числа частичек нерастворимых примесей, которые играют роль готовых центров кристаллизации – оксиды, нитриды, сульфиды.

Чем больше частичек, тем мельче зерна закристаллизовавшегося металла. Стенки изложниц имеют неровности, шероховатости, которые увеличивают скорость кристаллизации.

Полиморфизм. Некоторые металлы в зависимости от температуры могут существовать в различных кристаллических формах. Это явление называется *полиморфизм* или *аллотропия*, а различные кристаллические формы одного вещества называются *полиморфными модификациями*.

Процесс перехода от одной кристаллической формы к другой называется *полиморфным превращением*. Полиморфные превращения протекают при определенной температуре. Полиморфные модификации обозначают строчными греческими буквами α , β , γ , δ и т. д., причем, α соответствует модификации, существующей при наиболее низкой температуре. Полиморфизм характерен для железа, олова, кобальта, марганца, титана и некоторых других металлов. Важное значение имеет полиморфизм железа. На рисунке 7 изображена кривая охлаждения железа. Полиморфные превращения характеризуются горизонтальными участками на кривой охлаждения, так как при них происходит полная перекристаллизация металла. До 911°C устойчиво Fe- α , имеющее кубическую объемно-центрированную решетку. В интервале $911-1392^{\circ}\text{C}$ существует Fe- γ с кубической гранецентрированной кристаллической решеткой. При $1392-1539^{\circ}\text{C}$ вновь устойчиво Fe- α . Часто высокотемпературную модификацию Fe- α обозначают Fe- δ . Остановка на кривой охлаждения при 768°C связана не с полиморфным превращением, а с изменением магнитных свойств. До 768°C железо магнитно, а выше — немагнитно.

Дефекты кристаллического строения. Реальный металлический кристалл всегда имеет дефекты кристаллического строения. Они подразделяются на *точечные*, *линейные* и *поверхностные*. Точечные дефекты малы во всех трех измерениях. К точечным дефектам относятся вакансии, представляющие собой узлы кристаллической решетки, в которых отсутствуют атомы (рисунок 7, а), а также замещенные атомы примеси (рисунок 7, б) и внедренные атомы (рисунок 7, в), которые могут быть как примесными, так и атомами основного металла. Точечные дефекты вызывают местные искажения кристаллической решетки, которые затухают достаточно быстро по мере удаления от дефекта.

Линейные дефекты имеют малые размеры в двух измерениях и большую протяженность в третьем. Эти дефекты называют дислокациями. Краевая дислокация (рисунок 8) представляет собой искажение кристаллической решетки, вызванное наличием «лишней» атомной полуплоскости.

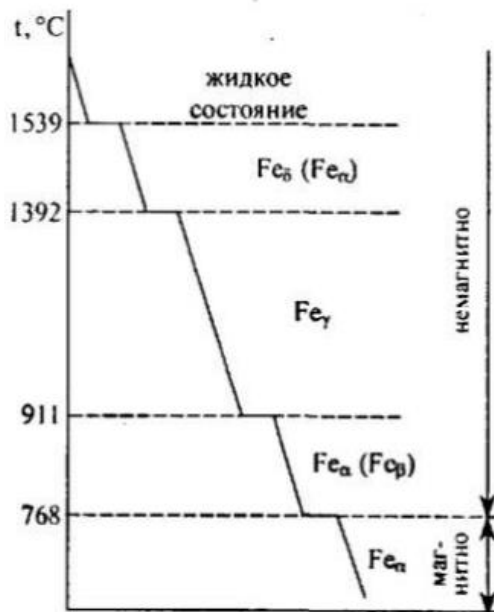


Рисунок 7 - Кривая охлаждения железа

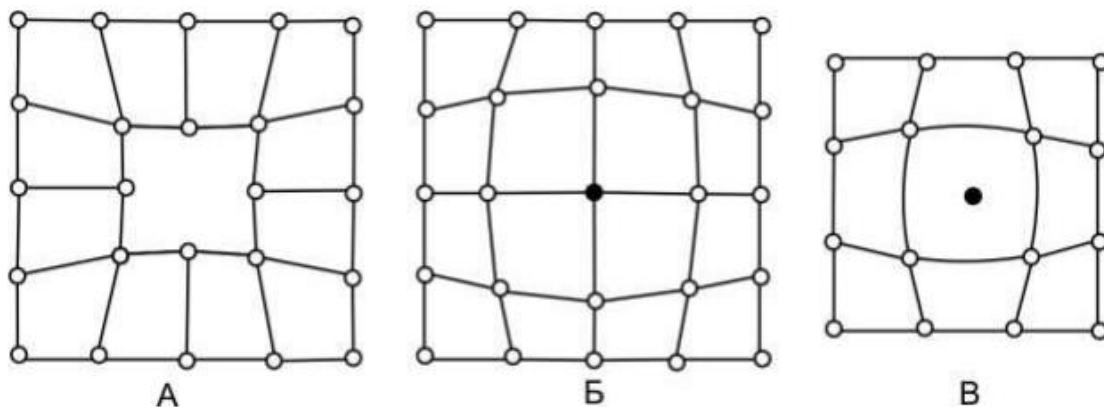


Рисунок 8 - Схемы точечных дефектов в кристаллах

Поверхностные дефекты малы только в одном измерении. К ним относятся, например, границы между отдельными зёрнами или группами зёрен.

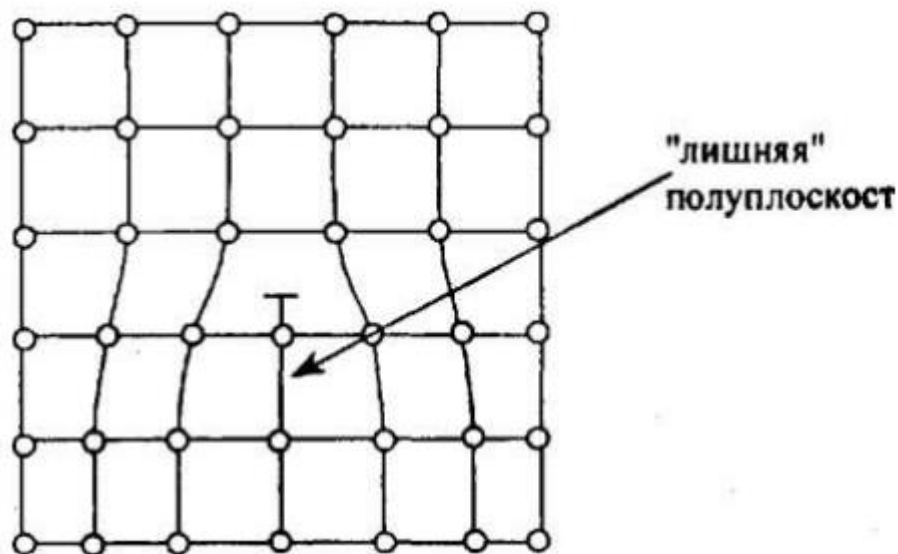


Рисунок 9 - Дислокации в кристаллических решетках

12 Классификация конструкционных материалов.

Классификация конструкционных материалов. При выборе материала для той или иной детали или конструкции теплоэнергетического оборудования учитывают экономическую целесообразность его применения (соответствие цены и качества), сохранение конструктивных критериев (требуемые долговечность, прочность, надежность) и возможность переработки в изделие (технологические критерии – обрабатываемость резанием, свариваемость, ковкость и т.п.). Материалы делятся на *металлические, неметаллические и композиционные* (рисунок 10).

Металлические материалы. К ним относятся все металлы и их сплавы. Среди них можно выделить несколько групп, отличающихся друг от друга по свойствам:

- 1) *Черные металлы.* Это железо и сплавы на его основе – стали и чугуны.
- 2) *Цветные металлы.* В эту группу входят металлы и их сплавы такие, как медь, алюминий, титан, никель и др.
- 3) *Благородные металлы.* К ним относятся золото, серебро, платина.
- 4) *Редкоземельные металлы.* Это лантаноиды, скандий, иттрий, и актиноиды.



Рисунок 10 - Схема классификации конструкционных материалов

Неметаллические материалы. Среди них также можно выделить несколько групп: - *пластмассы.* Это материалы на основе высокомолекулярных соединений – полимеров, как правило, с наполнителями; - *керамические материалы (керамика).* Основой этих материалов являются порошки тугоплавких соединений типа карбидов, боридов, нитридов и оксидов. Например: TiC, SiC, Cr₇C₃, CrB, Ni₃B, TiB₂, BN, TiN, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂;

- *металлокерамические материалы (металлокерамика).* В этих материалах основой является керамика, в которую добавляется некоторое количество металла, являющегося связкой и обеспечивающего такие свойства, как пластичность и вязкость;

- *стекло,* оно представляет собой систему, состоящую из оксидов различных элементов, в первую очередь оксида кремния SiO₂;

- *резина,* это материалы на основе каучука - углеродводородного полимера с добавлением серы и других элементов;

- *дерево,* сложная органическая ткань древесных растений.

Композиционные материалы. Они представляют собой композиции, полученные искусственным путем из двух и более разнородных материалов, сильно отличающихся друг от друга по свойствам. В результате композиция существенно отличается по свойствам от составляющих компонентов, т.е. получаемый материал имеет новый комплекс свойств. В состав композиционных материалов могут входить как металлические, так и неметаллические составляющие. Наиболее широко применяются металлические материалы. Однако наибольшие темпы роста производства у композиционных материалов.

Механические свойства материалов. Механические свойства определяют способность металлов сопротивляться воздействию внешних сил. Они зависят от химического состава металлов, их структуры, способа технологической обработки и других факторов. Зная механические свойства,

можно судить о поведении металла при обработке и в процессе работы конкретных механизмов. По характеру действия на металл различают три вида нагрузок: *статические* – действующие постоянно или медленно возрастающие: *динамические* – действующие мгновенно, принимающие характер удара: *циклические* или *знакопеременные*, изменяющиеся или по величине, или по направлению, или одновременно и по величине, и по направлению.

Характеристики прочности и пластичности металлов обычно определяют при испытаниях на статическое растяжение. При этом испытуемый образец закрепляют в захватах разрывной машины и деформируют при плавно возрастающей (статической) нагрузке.

Чтобы исключить влияние размеров образца, испытание проводят на стандартных образцах с определенным соотношением между расчетной длиной l_0 и площадью поперечного сечения F_0 . Наиболее широко применяются образцы круглого сечения (рисунке 11).

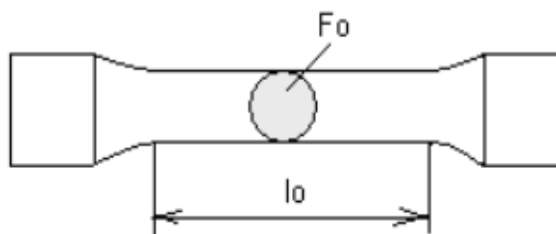


Рисунок 11- Стандартный образец для испытания на растяжение

По результатам испытаний строят диаграммы растяжения образца в координатах «нагрузка – деформация» (рисунок 12) или «напряжение – деформация».

На диаграмме по кривой растяжения определяют следующие характеристики механических свойств металла: *предел упругости* σ_y – максимальное напряжение, до которого образец испытывает только упругую деформацию:

$$\sigma_y = P_y / F_0, \text{ МПа.}$$

Если напряжения меньше σ_y , металл работает в области упругой деформации. У большинства металлов пределы пропорциональности и упругости близки по величине, поэтому в основном указывают предел упругости: $\sigma_y \approx \sigma_{0,02}$

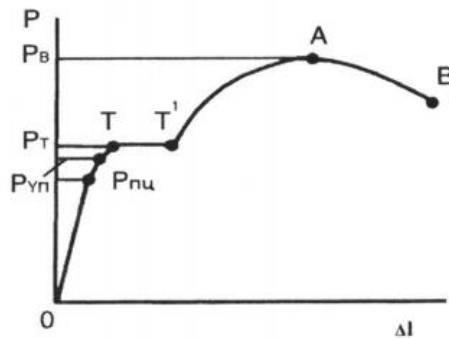


Рисунок 12- Диаграмма растяжения образца из низкоуглеродистой стали

Предел текучести σ_m – это напряжение, при котором происходит увеличение деформации при постоянной нагрузке.

$$\sigma_T = P_T / F_0, \text{ МПа.}$$

Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ – это напряжение, при котором остаточная деформация равна 0,2% от начальной длины.

Предел прочности (временное сопротивление разрыву) σ_B – это напряжение максимальной нагрузки, которую выдерживает образец до разрушения:

$$\sigma_B = P_B / F_0, \text{ МПа.}$$

Дальнейшее увеличение нагрузки приводит к разрушению образца. Кроме характеристик прочности, определяют также характеристики пластичности. Основными характеристиками пластичности металлов являются относительное удлинение и относительное сужение.

Относительное удлинение (δ) измеряется в процентах и определяется по формуле:

$$\delta = \frac{l_l - l_0}{l_0} * 100\%$$

где l_0 и l_k – начальная и конечная длины образца до и после разрыва. *Относительное сужение (Ψ)* также измеряется в процентах и определяется по формуле:

$$\Psi = \frac{F_0 - F_k}{F_0} * 100\%$$

где F_0 и F_k – начальная и конечная площади поперечного сечения образца до и после испытания (разрушения).

Испытание на твёрдость – один из основных методов оценки качества изделия. Наибольшее распространение на практике получили методы измерения твёрдости по Бринеллю, Роквеллу, Виккерсу и метод измерения микротвёрдости.

Твёрдость по Бринеллю (НВ) определяют вдавливанием в поверхность металла стального закаленного шарика диаметром 2,5; 5 и 10 мм (рисунок 14). Прикладываемая нагрузка задается в зависимости от вида испытуемого материала и размера образца. Число твёрдости НВ определяют отношением нагрузки (Р) к площади сферической поверхности отпечатка (F):

$$HB = \frac{P}{F}$$

Если вычислить поверхность отпечатка, имеющего форму шарового сегмента, то НВ определится формулой

$$HB = \frac{2P}{\pi D \cdot (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

где Р – приложенная нагрузка, кгс;

D – диаметр шарика, мм;

d – диаметр отпечатка, мм.

Обычно расчёты не производят, а пользуются готовыми стандартными таблицами, с помощью которых по диаметру полученного отпечатка (лунки) определяют число твёрдости НВ.

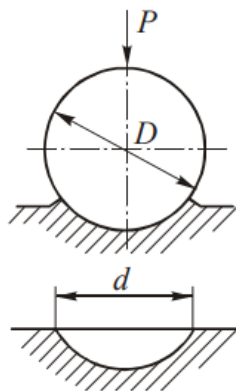


Рисунок 13- Схема измерения твердости по Бринеллю

Твёрдость по Роквеллу определяют вдавливанием в поверхность алмазного конуса с углом при вершине 120° или стального закаленного шарика (D = 1,6 мм). Конус применяют для металлов с твёрдостью 10 больше 230 НВ, а шарик – для металлов с твердостью меньше этой величины. Твёрдость определяется по глубине впадины (рисунок 13).

Твёрдость по Роквеллу, в зависимости от твёрдости испытуемых материалов обозначают HRA, HRB, HRC.

Шкала С служит для испытания твердых материалов, имеющих твердость по Бринеллю от 230 до 700 кгс/мм², например, закаленной стали. Алмазный конус вдавливают под нагрузкой 150 кгс. Интервал измерения твердости по шкале С – от 22 до 68 единиц, твердость обозначается HRC.

Шкала А используется при испытании очень твердых материалов, например, твердых сплавов или тонких поверхностных слоев (0,5...1,0 мм). Применяют тот же алмазный конус, но вдавливают под нагрузкой в 60 кгс.

Значение твердости определяют по шкале С, но обозначают HRA. Интервал измерения твердости по этой шкале от 70 до 85 единиц.

Шкала В предназначена для испытания мягких материалов, имеющих твердость по Бринеллю от 60 до 230 кгс/мм², например, бронзы. Стальной шарик диаметром 1,59 мм вдавливаются под нагрузкой в 100 кгс. Твердость измеряется в пределах от 25 до 100 единиц шкалы В и обозначается HRB. Преимуществами способа измерения твердости по Роквеллу являются быстрота измерений, возможность измерять твердость закаленных сталей и других очень твердых материалов, а также тонких изделий, покрытий и слоёв толщиной до 0,4 – 0,7 мм.

Твёрдость по Виккерсу определяют вдавливанием в поверхность алмазной четырехгранной пирамиды с углом между противоположными гранями $\alpha = 136^\circ$. Нагрузка от 5 до 100 кг. Измеряются обе диагонали отпечатка алмазной пирамиды. Используются таблицы для определения числа твердости по среднеарифметической длине диагоналей.

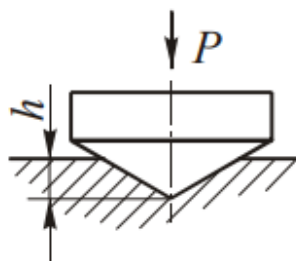


Рисунок 14- Схема измерения твердости по Роквеллу

Преимущества метода Виккерса: можно измерять твердость как мягких, так и особо твердых металлов и сплавов; можно измерять твердость поверхностных слоёв после закалки, наклёпа, цементации, азотирования, а также твердость покрытий; высокая точность метода.

Метод измерения микротвердости предназначен для определения твердости структурных составляющих и фаз в металлах, а также очень тонких поверхностных слоёв и покрытий толщиной в сотые доли миллиметра. Метод измерения микротвердости аналогичен методу Виккерса. Различие в том, что четырехгранная пирамида в первом методе имеет меньшие размеры, и используются меньшие нагрузки: от 5 до 500 г. Прибор для измерения микротвердости имеет обозначение ПМТ – 3.

К современным методам оценки сопротивления материала вдавливанию относится *наноиндентирование*, когда с помощью трехгранной или четырехгранной алмазной пирамиды, внедряемой в испытуемый образец с нагрузкой от 0,01 Н до 0,3 Н, строится диаграмма нагружения и снятия нагрузки, позволяющая оценить характеристики мельчайших структурных составляющих – наноразмерных объектов.

Факторы, которые определяют работу конструкционных материалов:

- 1) *Статические, циклические и ударные нагрузки.*

2) Низкие и высокие температуры.

3) Контакт с различными средами.

Эти факторы определяют требования к конструкционным материалам, основные из которых – эксплуатационные, технологические, экономические.

Эксплуатационные требования имеют первостепенное значение. Для того чтобы обеспечить работоспособность конкретного оборудования и приборов, конструкционный материал должен иметь высокую конструкционную прочность. Конструкционной прочностью называется комплекс механических свойств, обеспечивающих надёжную и длительную работу материала в условиях эксплуатации. Требуемые характеристики механических свойств материала для конкретного изделия зависят не только от силовых факторов, но и воздействия на него рабочей среды и температуры.

Рабочая среда – жидкая, газообразная, ионизированная, радиационная, как правило, оказывает отрицательное влияние на механические свойства материала прочности, надёжности и долговечности.

При *циклических нагрузках*: предел выносливости σ_R (при симметричном круговом изгибе σ_{-1}). Чем больше прочность материала, тем большие допустимые рабочие напряжения и тем самым меньшие размеры и масса детали, однако повышение уровня прочности материала и, как следствие, рабочих напряжений сопровождается увеличением упругих деформаций:

$$\varepsilon_{\text{упр}} = \sigma_{\text{упр}}/E,$$

где E – модуль нормальной упругости (модуль Юнга), характеристика жёсткости металла.

Именно критерии жёсткости, а не прочности обуславливают размеры станин станков, корпусов редукторов и других деталей, от которых требуется сохранение точных размеров и формы. Однако эти параметры определены на лабораторных образцах, без учёта реальных условий эксплуатации конкретной детали. Необходимо учитывать то, что в условиях эксплуатации действуют факторы, дополнительно снижающие их пластичность, вязкость и увеличивающие опасность хрупкого разрушения: концентраторы напряжений (надрезы), понижение температуры, динамические нагрузки, увеличение размеров деталей (масштабный фактор).

Для того чтобы избежать внезапных поломок в условиях эксплуатации, необходимо учитывать *трещиностойкость*. Трещиностойкость – группа параметров надёжности, характеризующих способность материала тормозить развитие трещины. Трещины являются острыми концентраторами напряжений, местные (локальные) напряжения в вершине которых могут во много раз превышать средние расчётные напряжения.

Для трещины длиной l и радиусом r напряжения в вершине:

$$\sigma_y^{\text{max}} = \sigma_{\text{ср}} 2\sqrt{l/r}.$$

Концентрация напряжений тем больше, чем длиннее трещина и острее её вершина. Для пластичных материалов опасность таких дефектов не велика. Хрупкие материалы чувствительны к надрезам.

Долговечность – свойство материала сопротивляться развитию постепенного разрушения (*постепенного отказа*), обеспечивая работоспособность деталей в течение заданного времени (ресурса).

Постепенный отказ – потеря материалом работоспособности, при наступлении которой детали заменяют без угрозы аварийных последствий. Причины потери работоспособности, т.е. постепенного отказа: развитие процессов усталости; изнашивание; ползучести; коррозии; радиационного разбухания и пр.

Процессы постепенного накопления повреждений в материале под действием циклических нагрузок, приводящие к изменению его свойств, образованию трещин, их развитию и разрушению, называют *усталостью*, а свойства противостоять усталости – *выносливостью*.

Разрушение от усталости по сравнению с разрушением от статической нагрузки имеет ряд особенностей:

1) Оно происходит при напряжениях, меньших, чем при статической нагрузке.

2) Разрушение начинается на поверхности локально.

3) Разрушение протекает в несколько стадий и имеет характерное строение излома.

4) Очаг зарождения трещины.

5) Зону усталости. В этой зоне видны характерные бороздки, которые имеют конфигурацию колец, что свидетельствует о скачкообразном продвижении трещины усталости.

6) Зону долома.

Критерии выносливости:

Живучесть – определяемая скоростью роста трещины усталости. При высокой живучести можно своевременно путём дефектоскопии обнаружить трещину, заменить деталь и обеспечить безаварийную работу.

Износостойкость – свойство материала оказывать в определённых условиях трения сопротивление изнашиванию.

Износ – процесс постепенного разрушения поверхностных слоёв материала путём отделения его частиц под влиянием сил трения. Его определяют по изменению размеров, объёма или массы. Существует три периода износа:

- начальный, период приработки;
- период установившегося (нормального) износа;
- период катастрофического износа.

Материал, устойчивый к изнашиванию в одних условиях, может катастрофически быстро разрушаться в других. Эта задача решается рациональным выбором материала трущихся пар и способа его обработки.

Ползучесть определяется скоростью развития пластической деформации материала при постоянном напряжении и при высоких температурах.

13 Структурные составляющие сплавов.

Основные понятия в теории сплавов. Чистые металлы обычно имеют низкую прочность и невысокие технологические свойства, поэтому обычно применяют сплавы. Медь и алюминий в чистом виде используются как проводники тока, вольфрам - для изготовления нитей накаливания в электролампах, германий и кремний для изготовления полупроводников. По сравнению с чистыми металлами сплавы обладают более высоким уровнем механических, технологических, эксплуатационных и других свойств.

Сплав - сложное вещество, получаемое сплавлением или спеканием двух или нескольких простых веществ, называемых *компонентами*. При сплавлении компоненты доводят до плавления, а при спекании их порошки смешивают и подвергают давлению при высокой температуре. Возможны другие способы приготовления сплавов: электролиз, возгонка. Сплав, приготовленный преимущественно из металлических компонентов (более 50%), обладает металлическими свойствами, называется *металлическим сплавом*. Компонентами в металлических сплавах могут быть не только металлы, но и неметаллы С, N, Si и др.

В зависимости от физико-механического взаимодействия компонентов в сплавах образуются различные фазы.

Фаза f - однородная часть сплава, отделенная от других частей (фаз) поверхностью раздела, при переходе через которую структура вещества или химический состав изменяется скачком. Сплав имеет более сложное строение, чем его компоненты. Особенности структуры сплава зависят от характера взаимодействия компонентов. Составляющие сплав компоненты могут вступать в химическое взаимодействие, образуя химическое соединение, или взаимно растворяться друг в друге, образуя *растворы*.

Сплавы представляют собой *механическую смесь* зерен веществ, образующих сплав. Механическая смесь двух компонентов А и В образуется тогда, когда они не способны к взаимному растворению в твердом состоянии и не образуют химическое соединение. При этом сплав представляет собой смесь двух типов кристаллов - веществ А и В, отчетливо видимых на микроструктуре (рисунок 16).

Характер взаимодействия компонентов при сплавлении зависит от их

- положения в таблице Менделеева;
- особенностей строения электронных оболочек их атомов;
- типов и параметров их кристаллических решеток;
- соотношения их температур плавления и других факторов;

В зависимости от преобладания тех или иных факторов компоненты могут образовать *смеси, растворы, химические соединения*.

Сплавы механические смеси состоят из зерен компонентов, сохраняющих присущие им типы кристаллических решеток и физико-механические свойства (рисунок 15 г). Образуются между элементами значительно различающимися по свойствам и строению. Сплав состоит из

кристаллов входящих в него компонентов. В сплавах сохраняются кристаллические решетки компонентов.

Сплавы химические соединения (рисунок 15 в) образуются между элементами, сильно различающиеся по строению и свойствам, если сила взаимодействия между разнородными атомами больше, чем между однородными. Например, имеет важное значение в железоуглеродистых сплавах Fe_3C .

Многие химические соединения, образующиеся в металлических сплавах, не подчиняются закону валентности и не имеют постоянного состава. Такие соединения металлов с другими называются интерметаллическими или интерметаллидами: Fe_2Mo , Ni_3Ti , Ni_3Al .

Сплавы твердые растворы образуются при растворении компонентов друг в друге. Образующийся при этом твердый раствор состоит из зерен, кристаллическая решетка которых построена из атомов обоих компонентов. Если атомы растворимого компонента замещают в узлах кристаллической решетки атомы компонента-растворителя, то образующийся раствор называют *твердым раствором замещения*.

Большинство металлов в жидком состоянии растворяются один в другом в любых соотношениях. Только некоторые металлы не растворяются друг в друге в жидком состоянии или растворяются, но ограниченно, образуя ограниченные жидкие растворы. Металлы, которые не растворимы в жидком состоянии, сильно различаются размерами атомов и температурами плавления, например, медь и свинец, железо и свинец.

Компоненты K - вещества, образующие систему. Чистый металл является простой однокомпонентной системой, сплав из двух металлов – двухкомпонентной и т.д. Химические соединения можно рассматривать как компоненты лишь в том случае, если они не диссоциируют на составные части в исследуемых интервалах температур.

Вариантность (C) (число степеней свободы) - это число внутренних и внешних факторов (температура, давление, концентрация), которые можно изменять без изменения числа фаз в системе.

Если *вариантность* $C = 1$ (*моновариантная система*), то возможно изменение одного из факторов в некоторых пределах, без изменения числа фаз.

Если *вариантность* $C = 0$ (*нонвариантная система*), то внешние факторы изменять нельзя без изменения числа фаз в системе.

Правило фаз (правило Гиббса) представляет собой математическое выражение условия равновесия системы, т.е. уравнение правила фаз показывает количественную зависимость между числом степеней свободы системы C и числом компонентов K и фаз f :

$$C = k - f + n,$$

n – число внешних факторов.

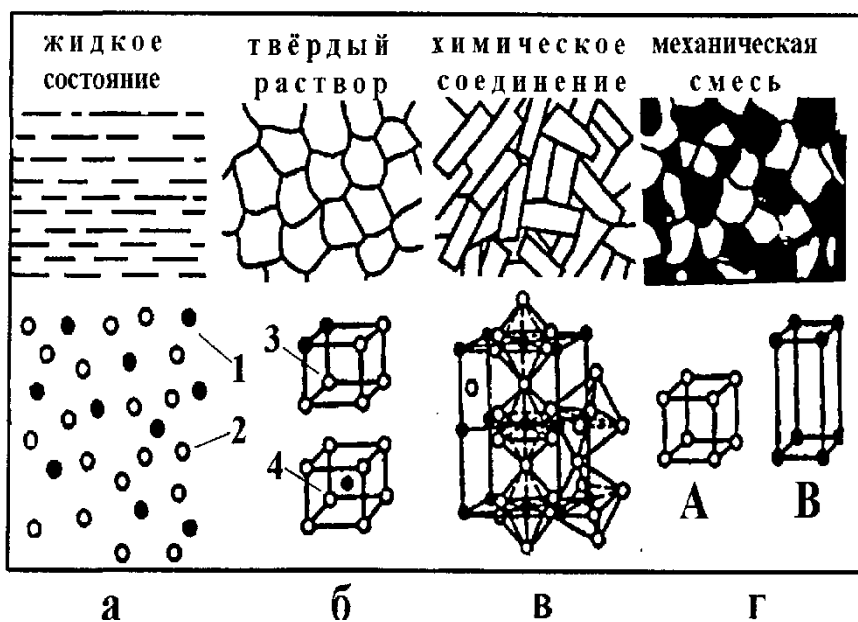


Рисунок 15 - Однородный жидкий раствор - а; твердый раствор - б; химическое соединение - в; г- механическая смесь.

Число степеней свободы обусловлено числом независимых внешних и внутренних факторов (температурой, давлением, концентрацией элементов), которое можно изменять без изменения числа фаз в системе. Независимыми внешними факторами могут быть температура и давление. Если считать переменными фактором только температуру, а давление принять неизменным, то:

$$C = k - f + 1,$$

где C - число степеней свободы;

k - число компонентов;

f - число фаз;

1 - учитывает возможность изменения температуры.

Диаграмма состояния. Кристаллизация сплавов подчиняется тем же закономерностям, что и кристаллизация чистых металлов. Необходимым условием является стремление системы в состояние с минимумом свободной энергии. Диаграммы состояния показывают устойчивые состояния, т.е. состояния, которые при данных условиях обладают минимумом свободной энергии, и поэтому ее также называют *диаграммой равновесия*, так как она показывает, какие при данных условиях существуют равновесные фазы.

Для построения диаграмм состояния двойных сплавов применяют координатные оси, изображенные на рисунке 16.

Ось абсцисс представляет собой ось концентраций и изображается в виде отрезка, длину которого принимают за 100%. Концы этого отрезка соответствуют чистым компонентам, т.е. 100% А и 100% В, если сплавы составляют компоненты А и В. Любая точка, помещенная на отрезке, делит его на части, количественно определяющие химический состав сплава. Обычно на ось концентраций наносят количество одного из компонентов, так как

количество другого легко определяется по разности от 100%. Ось ординат представляет собой ось температур.

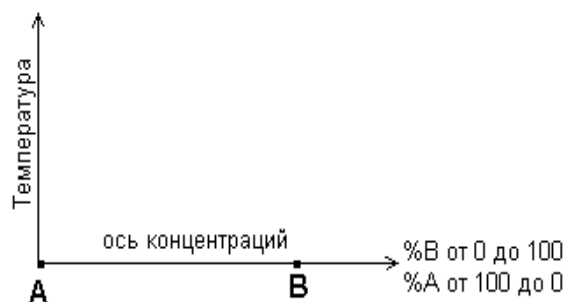


Рисунок 16 - Координатные оси для построения диаграмм состояния

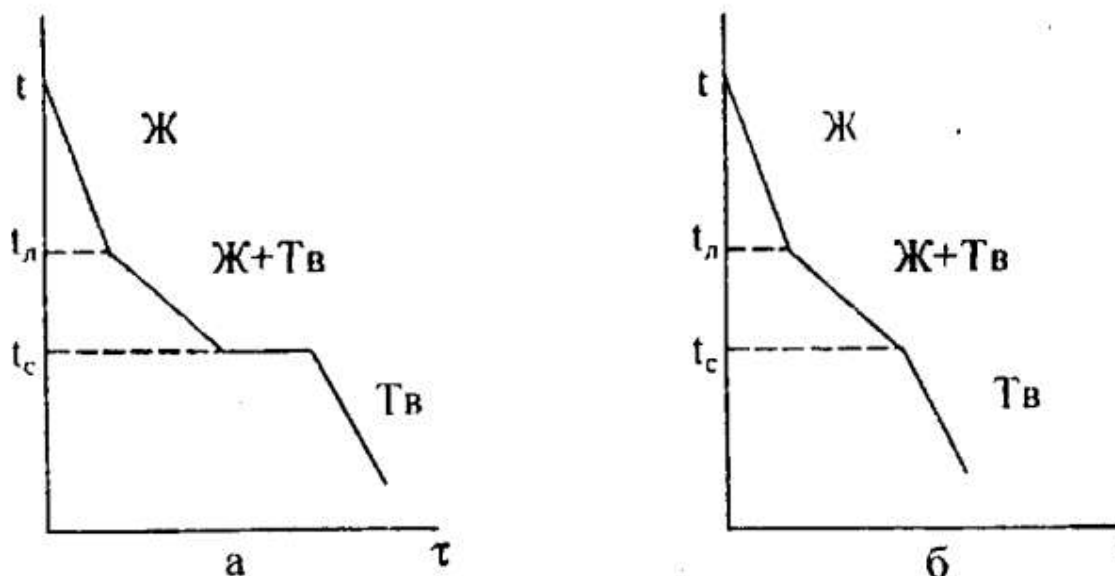
Диаграмма состояния показывает строение сплава в зависимости от соотношения компонентов и от температуры. Она строится экспериментально по кривым охлаждения сплавов (рисунок 17). В отличие от чистых металлов сплавы кристаллизуются не при постоянной температуре, а в интервале температур. Поэтому на кривых охлаждения сплавов имеется две критические точки. В верхней критической точке, называемой точкой *ликвидус* (t_l), начинается кристаллизация. В нижней критической точке, которая называется точкой *солидус* (t_c), кристаллизация завершается.

Кривая охлаждения механической смеси (рисунке 17, а) отличается от кривой охлаждения твердого раствора (рисунке 17, б) наличием горизонтального участка. На этом участке происходит кристаллизация эвтектики. *Эвтектикой* называют механическую смесь двух фаз, одновременно кристаллизовавшихся из жидкого сплава. Эвтектика имеет определенный химический состав и образуется при постоянной температуре.

Диаграмму состояния строят в координатах температура-концентрация. Линии диаграммы разграничивают области одинаковых фазовых состояний. Вид диаграммы зависит от того, как взаимодействуют между собой компоненты. Для построения диаграммы состояния используют большое количество кривых охлаждения для сплавов различных концентраций. При построении диаграммы критические точки переносятся с кривых охлаждения на диаграмму и соединяются линией. В получившихся на диаграмме областях записывают фазы или структурные составляющие. Линия диаграммы состояния, на которой при охлаждении начинается кристаллизация сплава называется *линией ликвидус*, а линия, на которой кристаллизация завершается — *линией солидус*.

Виды диаграмм состояния. Диаграмма состояния сплавов, образующих механические смеси (рисунок 18), характеризуется отсутствием растворения компонентов в твердом состоянии. Поэтому в этом сплаве возможно образование трех фаз: жидкого сплава Ж, кристаллов А и кристаллов В. Линия АСВ диаграммы является *линией ликвидус*: на участке АС при охлаждении начинается кристаллизация компонента А, а на участке СВ — компонента В. Линия DCB является *линией солидус*, на ней завершается кристаллизация А или

В и при постоянной температуре происходит кристаллизация эвтектики Э. Сплавы, концентрация которых соответствует точке С диаграммы, называются *эвтектическими*, их структура представляет собой чистую эвтектику. Сплавы, расположенные на диаграмме левее эвтектического, называются *доэвтектическими*, их структура состоит из зерен А и эвтектики. Те сплавы, которые на диаграмме расположены правее эвтектического, называются *заэвтектическими*, их структура представляет собой зерна В, окруженные эвтектикой.



а - механической смеси; б - твердого раствора.
Рисунок 17-Кривые охлаждения сплавов

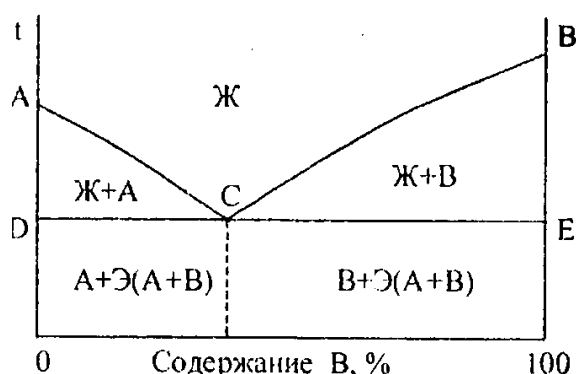


Рисунок 18 - Диаграмма состояния сплавов, образующих механические смеси

Диаграмма состояния сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии изображена на рисунке 19. Для этого сплава возможно образование двух фаз: жидкого сплава и твердого раствора а. На

диаграмме имеется всего две линии, верхняя является линией ликвидус, а нижняя — линией солидус.

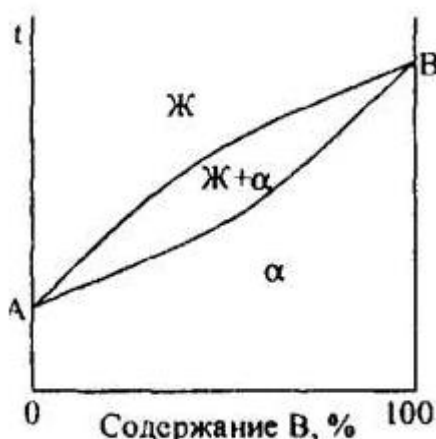


Рисунок 19 - Диаграмма состояния сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Диаграмма состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии показана на рисунке 20. В этом сплаве могут существовать три фазы — жидкий сплав, твердый раствор α компонента В в компоненте А и твердый раствор β компонента А в компоненте В. Данная диаграмма содержит в себе элементы двух предыдущих. Линия АСВ является линией ликвидус, линия АDCEВ — линией солидус. Здесь также образуется эвтектика, имеются эвтектический, доэвтектический и заэвтектический сплавы. По линиям FD и EG происходит выделение вторичных кристаллов α_{II} и β_{II} (вследствие уменьшения растворимости с понижением температуры). Процесс выделения вторичных кристаллов из твердой фазы называется вторичной кристаллизацией.

Правило отрезков (правило рычага) позволяет определить химический состав фаз, находящихся в равновесии и соотношение между этими фазами. Рассмотрим охлаждение двухкомпонентного сплава, содержащего 25 % В + 75 % А, рисунок 21.

Чтобы определить химический состав в любой точке a двухфазной области, необходимо через выбранную точку a провести горизонталь до пересечения с ближайшими сплошными линиями диаграммы состояния. Такая горизонталь называется *конода*. Точка пересечения коноды с линией ликвидуса (AmB) b характеризует состав жидкой фазы; точка пересечения с линией солидуса (AnB) c характеризует состав твердой фазы; т.е. в точке a в термодинамическом равновесии сосуществуют жидкость, содержащая примерно 10 % В + 90 % А, и твердая фаза, содержащая 45% В+55% А.

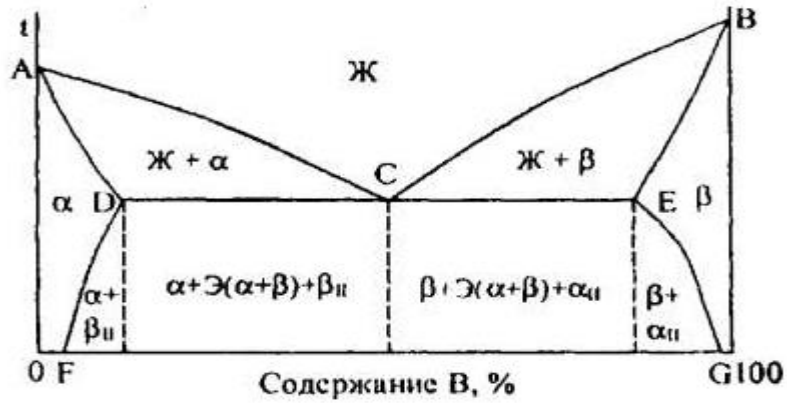


Рисунок 20 - Диаграмма состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

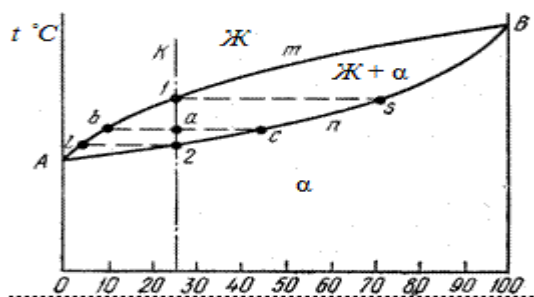


Рисунок 21- Построение конод для применения правила отрезков

Относительное содержание жидкой и твердой фаз характеризуется противоположащими к ним отрезками: жидкая характеризуется отрезком ac , а твердая – ba , поэтому отношение жидкой к твердой фазе выражается дробью:

$$\frac{ж}{тв} = \frac{ac}{ba}.$$

Отрезок bc характеризует все 100 % сплава, поэтому доля жидкой фазы равна:

$$\frac{ж}{(ж+тв)} = \frac{ac}{bc},$$

а твердой

$$- \frac{тв}{(ж+тв)} = \frac{ba}{bc}.$$

Из правила отрезков также следует, что по мере охлаждения химический состав твердой и жидкой фазы непрерывно изменяются. Так, например, в точке 1, отвечающей началу кристаллизации, в равновесии находятся жидкая фаза, содержащая примерно 25 % B + 75 % A, и зародыши твердой фазы, содержащие 70 % B + 30 % A; а в точке 2, отвечающей окончанию кристаллизации, в равновесии находятся остатки жидкой фазы, содержащие 5 % B + 95 % A, и твердая фаза, содержащая примерно 25 % B + 75 % A.

Таким образом, первые порции образующейся твердой фазы обогащены более тугоплавким компонентом. Однако при очень медленном охлаждении

процессы диффузии в жидкой и твердой фазах (объемная диффузия), а также процессы взаимной диффузии между ними (межфазная диффузия) успевают за процессом кристаллизации, поэтому состав кристаллов по всему объему затвердевшего сплава выравнивается.

По диаграмме состояния можно определить температуры фазовых превращений, изменение фазового состава, приблизительно, свойства сплава, виды обработки, которые можно применять для сплава.

14 Основные виды диаграмм состояния. Диаграммы состояния двухкомпонентных сплавов

Вид диаграммы состояния определяется характером взаимодействий, которые возникают между компонентами в твердом и жидком состояниях. Предполагается, что в жидком состоянии существует неограниченная растворимость, т.е. однородная фаза (обозначается L) существует при любом соотношении компонентов.

Диаграмма состояния для сплавов, образующих механические смеси из чистых компонентов (I рода)

Оба компонента в жидком состоянии неограниченно растворимы, а в твердом состоянии нерастворимы и не образуют химических соединений.

Компоненты: вещества А и В ($k = 2$). *Фазы:* жидкость L, кристаллы А и кристаллы В (максимальное - количество фаз в системе $f = 3$).

Общий вид диаграммы состояния показан на рисунке 22. Линия ACB является линией ликвидус (начало кристаллизации), линия DCE - линией солидус (конец кристаллизации). На линии AC начинают (при охлаждении) выделяться кристаллы А, а на линии CB - кристаллы В. На линии DCE из жидкости концентрации С одновременно выделяются кристаллы А и В. Если взять какой-нибудь сплав, например, сплав I, то кривая охлаждения для него будет иметь вид, показанный на рисунке 23

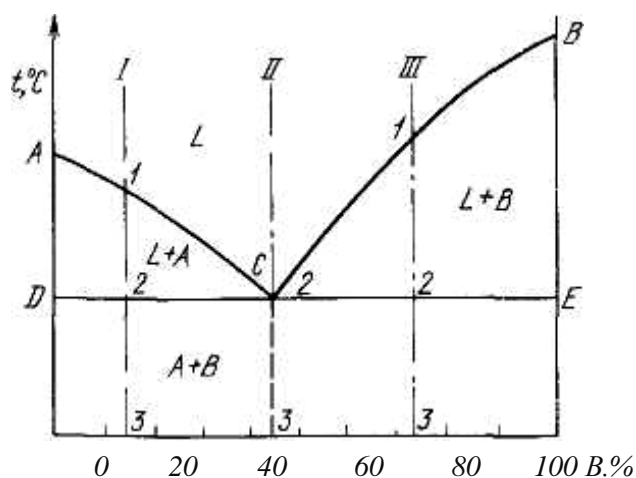


Рисунок 22 Диаграмма состояния для сплавов

На этой кривой участок 0—1 соответствует охлаждению жидкого сплава, участок 1—2 — выделению кристаллов А, участок 2—2' — совместному выделению кристаллов А и В и участок 2'—3 — охлаждению твердого тела.

На рисунке 23 схематически показано строение сплава в разные моменты кристаллизации. Из жидкости (рисунок 23 а) выделяются кристаллы А, затем оставшаяся жидкость кристаллизуется с одновременным выделением кристаллов А и В (механическая смесь кристаллов А+В). Правый крайний рисунок показывает структуру уже закристаллизовавшегося металла, в котором находятся кристаллы А и механическая смесь кристаллов А+В. Механическая смесь двух (или более) видов кристаллов, одновременно кристаллизовавшихся из жидкости, называется *эвтектикой*.

Кривая охлаждения сплава эвтектической концентрации показана на рисунке 23 б. На кривой охлаждения отрезок 0—2 соответствует охлаждению жидкого сплава, отрезок 2—2'- кристаллизации эвтектики, 2'—3 — охлаждению закристаллизовавшегося сплава.

На диаграмме состояния (рисунок 22) показаны области существования различных фаз. Ниже эвтектической горизонтали DCE находятся две фазы — кристаллы А и В. Левее эвтектической концентрации из жидкости выделяются вначале кристаллы А, а затем эвтектика. Поэтому структурное состояние доэвтектического сплава можно обозначить через А + эвтектика (А+В) и заэвтектического — В + эвтектика (А+В), хотя и в том и в другом случае в сплаве две фазы. А и В.

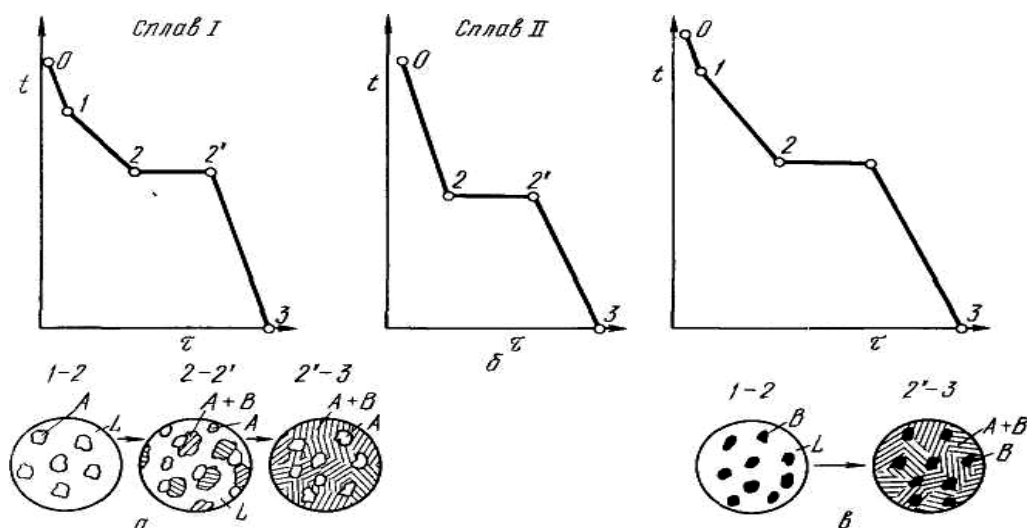


Рисунок 23 Кривые охлаждения сплавов;

а - доэвтектического; б - эвтектического; в - заэвтектического

Диаграмма состояния для сплавов с неограниченной растворимостью в твердом состоянии (II рода)

Оба компонента неограниченно растворимы в жидком и твердом состояниях и не образуют химических соединений.

Компоненты: А, В. *Фазы:* L, α.

Если два компонента неограниченно растворяются в жидком и твердом состояниях, то возможно существование только двух фаз - жидкого раствора L и твердого раствора α. Следовательно, трех фаз быть не может, кристаллизация при постоянной температуре не наблюдается, и горизонтальной линии на диаграмме нет.

Диаграмма, изображенная на рисунке 24, состоит из трех областей: *жидкость*, *жидкость + твердый раствор α* и *твердый раствор α*.

Линия AmB является линией ликвидус, а линия AnB - линией солидус. Процесс кристаллизации изображается кривой охлаждения сплава (рисунок 24 справа).

Точка 1 соответствует началу кристаллизации, точка 2 - концу. Между точками 1 и 2 (т. е. между линиями ликвидус и солидус) сплав находится в двухфазном состоянии. При двух компонентах и двух фазах система моновариантна ($s = k - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$), т. е. если изменяется температура, то изменяется и концентрация компонентов в фазах; каждой температуре соответствуют строго определенные составы фаз.

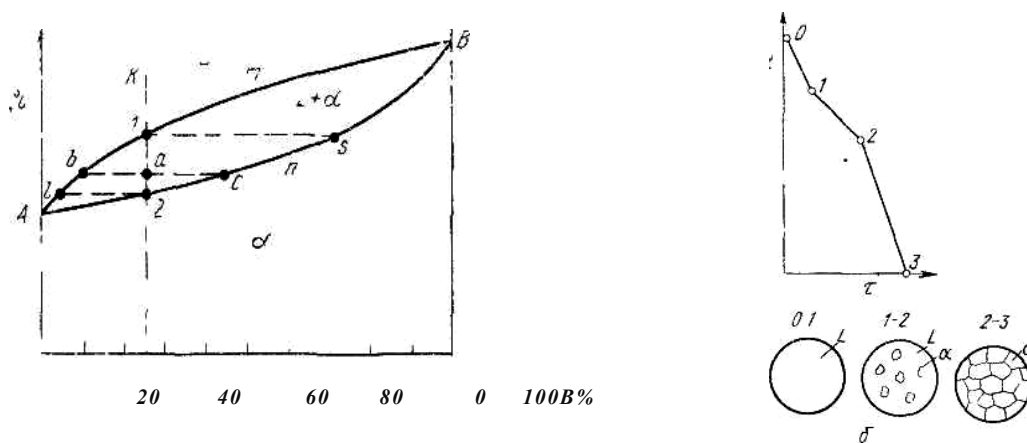


Рисунок 24. Диаграмма состояния (неограниченная растворимость в твердом состоянии) и кривая охлаждения

Пользуясь диаграммой состояния можно для любого сплава при любой температуре определить не только число фаз, но и их состав и количественное соотношение. Для этого используется *правило отрезков*.

Состав жидкой фазы изменяется по линии ликвидуса, а состав твердой фазы - по линии солидуса. Концентрация и количество фаз у сплава, лежащего между линиями солидус и ликвидус, определяются *правилом отрезков*.

Сплав К в точке **a** состоит из жидкой и твердой фаз. Состав жидкой фазы определится проекцией точки **b**, лежащей на линии ликвидус. Состав твердой фазы определится проекцией точки **c**, лежащей на линии солидус.

Количество всего сплава (Q_{bc}) определяется отрезком **bc**.

Отрезок, прилегающий к линии ликвидус **ab**, определяет количество твердой фазы.

Отрезок, прилегающий к линии солидус (или к оси компонента) **ac**, определяет количество жидкой фазы.

Количество жидкой и твердой фаз определяется из следующих соотношений:

$$\text{количество твердой фазы } Q_{(тв.ф)} = \frac{ab}{bc} 100\% ,$$

$$\text{количество жидкой фазы } Q_{(ж.ф)} = \frac{ac}{bc} 100\% .$$

Во всем интервале кристаллизации (от точки 1 до точки 2) из жидкого сплава, имеющего исходную концентрацию К, выделяются кристаллы, более богатые компонентом В. Состав первых кристаллов определится проекцией **s**. Закончиться кристаллизация сплава К должна в точке **2**, когда последняя капля жидкости, имеющая состав ℓ , затвердеет. Отрезок, показывающий количество твердой фазы, равнялся нулю в точке 1, когда только началась кристаллизация, и количеству всего сплава в точке 2, когда кристаллизация закончилась. Состав жидкости изменяется по кривой 1 - ℓ , а состав кристаллов — по кривой **s** - 2, и в момент окончания кристаллизации состав кристаллов такой же, как и состав исходной жидкости.

15 Железо и его сплавы

Диаграмма состояния железоуглеродистых сплавов дает представление о строении основных конструкционных сплавов — сталей и чугунов.

Компоненты, фазы и структурные составляющие сплавов железа с углеродом. Железо— пластичный металл серебристо-белого цвета с невысокой твердостью (НВ 80). Температура плавления — 1539°C, плотность 7,83 г/см³. Имеет полиморфные модификации. С углеродом железо образует химическое соединение и твердые растворы.

Ферритом называется твердый раствор углерода в α -железе. Содержание углерода в феррите очень невелико — максимальное 0,02% при температуре 727°C. Благодаря столь малому содержанию углерода свойства феррита совпадают со свойствами железа (низкая твердость и высокая пластичность).

Твердый раствор углерода в высокотемпературной модификации Fe- α (т.е. в Fe- δ) часто называют δ - ферритом или высокотемпературным ферритом.

Аустенит — это твердый раствор углерода в γ - железе. Максимальное содержание углерода в аустените составляет 2,14% (при температуре 1147°C). Имеет твердость HB 220.

Цементит — это химическое соединение железа с углеродом (карбид железа) Fe₃C. В нем содержится 6,67 % углерода (по массе). Имеет сложную ромбическую кристаллическую решетку. Характеризуется очень высокой твердостью (HB 800), крайне низкой пластичностью и хрупкостью.

Перлит— это механическая смесь феррита с цементитом. Содержит 0,8% углерода, образуется из аустенита при температуре 727°C. Имеет пластинчатое строение, т.е. его зерна состоят из чередующихся пластинок феррита и цементита. Перлит является эвтектоидом.

Эвтектоид— это механическая смесь двух фаз, образующаяся из твердого раствора (а не из жидкого сплава, как эвтектика).

Ледебурит представляет собой эвтектическую смесь аустенита с цементитом. Содержит 4,3% углерода, образуется из жидкого сплава при температуре 1147°C. При температуре 727°C аустенит, входящий в состав ледебурита, превращается в перлит, и ниже этой температуры ледебурит представляет собой механическую смесь перлита с цементитом. Фаза цементита имеет пять структурных форм: цементит первичный, образующийся из жидкого сплава; цементит вторичный, образующийся из аустенита; цементит третичный, образующийся из феррита; цементит ледебурита; цементит перлита.

Диаграмма Fe-Fe₃C. На рисунке 22 приведена диаграмма состояния сплавов железа с цементитом. На горизонтальной оси концентраций отложено содержание углерода от 0 до 6,67%. Левая вертикальная ось соответствует 100% содержанию железа. На ней отложены температура плавления железа и температуры его полиморфных превращений. Правая вертикальная ось (6,67% углерода) соответствует 100% содержанию цементита. Буквенное обозначение точек диаграммы принято согласно международному стандарту и изменению не подлежит.

Диаграмма состояния Fe-Fe₃C

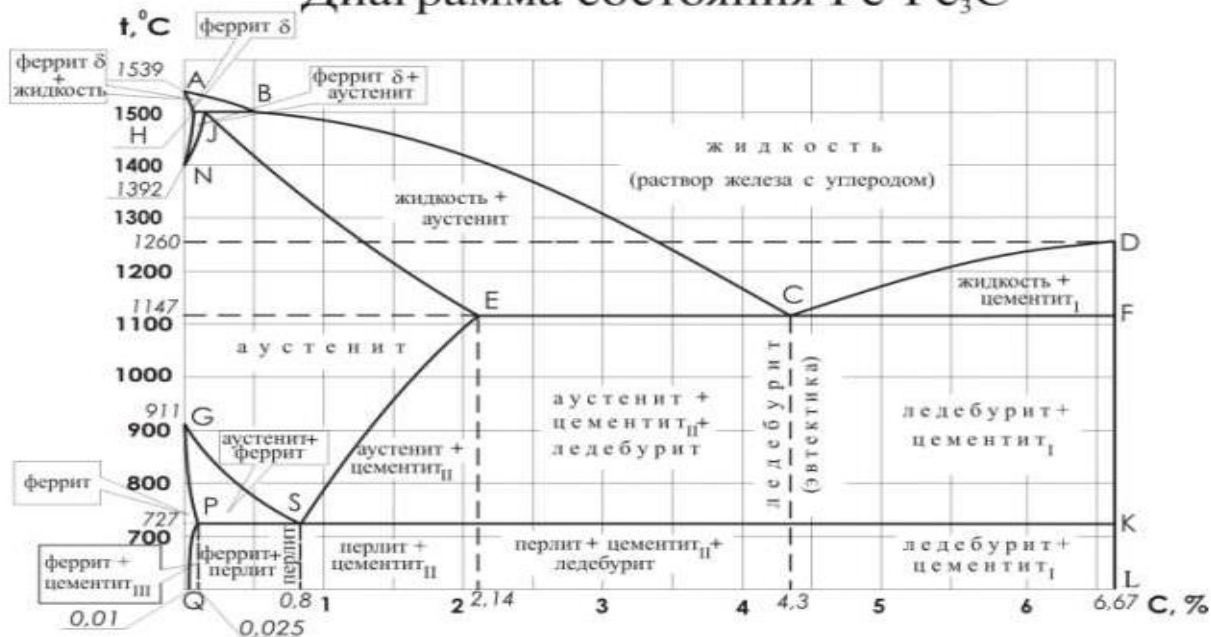


Рисунок 25 - Диаграмма состояния «железо-углерод»

Железоуглеродистые сплавы, в зависимости от содержания углерода, делятся на техническое железо (до 0,02% С), сталь (от 0,02 до 2,14 % С) и чугун (от 2,14 до 6,67% С). Сталь, содержащая до 0,8% С называется *доэвтектоидной*, 0,8% С — *эвтектоидной* и свыше 0,8% С — *заэвтектоидной*. Чугун, содержащий от 2,14 до 4,3% С, называется *доэвтекктическим*, ровно 4,3% — *эвтекктическим* и от 4,3 до 6,67% С — *заэвтекктическим*.

Структура технического железа представляет собой зерна феррита или феррит с небольшим количеством третичного цементита. Обязательной структурной составляющей стали является перлит. Структура доэвтектоидной стали, состоит из равномерно распределенных зерен феррита и перлита.

Эвтектоидная сталь состоит только из перлита. Структура *заэвтектоидной* стали представляет собой зерна перлита, окруженные сплошной или прерывистой сеткой вторичного цементита. Для чугуна характерно наличие ледебурита в структуре.

Структура *доэвтекктического* чугуна состоит из перлита, вторичного цементита и ледебурита; *эвтекктического* — из ледебурита; *заэвтекктического* — из ледебурита и первичного цементита.

Значение диаграммы «железо – цементит» состоит в том, что она позволяет объяснить зависимость структуры и, соответственно, свойств сталей и чугунов от содержания углерода и определить режимы термической обработки для изменения свойств сталей.

Сталью называется сплав железа с углеродом, в котором углерода содержится не более 2,14%. Это теоретическое определение. На практике в сталях, как правило, не содержится углерода более 1,5%.

Влияние углерода и примесей на свойства стали. Углерод существенно

влияет на свойства стали даже при незначительном изменении ее содержания. В стали имеются две фазы — *феррит* и *цементит* (частично в виде перлита). Количество цементита возрастает прямо пропорционально содержанию углерода. Феррит характеризуется высокой пластичностью и низкой твердостью, а цементит, напротив, очень низкой пластичностью и высокой твердостью. Поэтому с повышением содержания углерода до 1,2% снижаются пластичность и вязкость стали и повышаются твердость и прочность. Повышение содержания углерода влияет и на технологические свойства стали. Ковкость, свариваемость и обрабатываемость резанием ухудшаются, но литейные свойства улучшаются.

Кроме железа и углерода, в стали всегда присутствуют *постоянные примеси*. Наличие примесей объясняется технологическими особенностями производства стали (марганец, кремний) и невозможностью полного удаления примесей, попавших в сталь из железной руды (сера, фосфор, кислород, водород, азот). Возможны также случайные примеси (хром, никель, медь и др.).

Марганец и кремний вводят в любую сталь для раскисления, т.е. для удаления вредных примесей оксида железа FeO. Марганец также устраняет вредные сернистые соединения железа. При этом содержание марганца обычно не превышает 0,8%, а кремния — 0,4%. Марганец повышает прочность, а кремний упругость стали.

Фосфор растворяется в феррите, сильно искажает кристаллическую решетку, снижая при этом пластичность и вязкость, но повышая прочность. Вредное влияние фосфора заключается в том, что он сильно повышает температуру перехода стали в хрупкое состояние, т.е. вызывает ее хладноломкость. Вредность фосфора усугубляется тем, что он может распределяться в стали неравномерно. Поэтому содержания фосфора в стали ограничивается величиной 0,045%.

Сера также является вредной примесью. Она нерастворима в железе и образует с ним сульфид железа FeS, который образует с железом легкоплавкую эвтектику. Эвтектика располагается по границам зерен и делает сталь хрупкой при высоких температурах. Это явление называется *красноломкостью*. Количество серы в стали ограничивается 0,05%.

Водород, азот и кислород содержатся в стали в небольших количествах. Они являются вредными примесями, ухудшающими свойства стали.

Классификация сталей. По химическому составу стали могут быть *углеродистыми*, содержащими железо, углерод и примеси и *легированными*, содержащими дополнительно легирующие элементы, введенные в сталь с целью изменения ее свойств.

По содержанию углерода стали делятся на *низкоуглеродистые* (до 0,25% C), *среднеуглеродистые* (0,25 - 0,7% C) и *высокоуглеродистые* (более 0,7% C).

По назначению различают стали *конструкционные*, идущие на изготовление деталей машин, конструкций и сооружений; *инструментальные*, идущие на изготовление различного инструмента, а также стали *специального назначения* с особыми свойствами: *нержавеющие, жаростойкие,*

жаропрочные, износостойкие, с особыми электрическими и магнитными свойствами и др.

По показателям качества стали классифицируются на обыкновенного качества, качественные, высококачественные и особо высококачественные. Качество стали характеризуется совокупностью свойств, определяемых процессом производства, химическим составом, содержанием газов и вредных примесей (серы и фосфора). Стали обыкновенного качества должны содержать не более 0,045% P и 0,05% S; качественные — не более 0,035% P и 0,04% S; высококачественные — не более 0,025% P и 0,025% S и особовысококачественные — не более 0,025% P и 0,015% S. Углеродистые конструкционные стали могут быть только обыкновенного качества и качественными.

Углеродистые стали обыкновенного качества в зависимости от назначения и гарантируемых свойств делятся на три группы: А, Б и В.

Стали группы А имеют гарантируемые механические свойства. Они используются в состоянии поставки без горячей обработки или сварки. Эти стали маркируются буквами Ст и цифрами, обозначающими порядковый номер марки. Выпускается семь марок сталей группы А: Ст0, Ст1, Ст2, Ст6. Чем выше номер марки, тем больше содержание углерода и, соответственно, выше прочность и ниже пластичность.

Стали группы Б имеют гарантируемый химический состав. Эти стали подвергаются горячей обработке. При этом их механические свойства не сохраняются, а химический состав важен для определения режима обработки. Маркируются они так же, как стали группы А, но перед буквами Ст ставится буква Б. Чем выше номер марки, тем больше содержание в стали углерода, марганца и кремния.

Стали группы В имеют гарантируемые механические свойства и химический состав. Эти стали используются для сварки, так как для выбора режима сварки надо знать химический состав, а механические свойства частей изделий, не подвергшихся тепловому воздействию, остаются без изменений. В марках сталей этой группы на первое место ставится буква В. При этом механические свойства соответствуют свойствам аналогичной марки из группы А, а химический состав — составу аналогичной марки из группы Б.

Качественные конструкционные углеродистые стали маркируются цифрами 08, 10, 15, 20, 25, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, которые обозначают среднее содержание углерода в сотых долях процента. Эти стали отличаются от сталей обыкновенного качества большей прочностью, пластичностью и ударной вязкостью. Если для сталей обыкновенного качества максимальная прочность составляет 700 МПа, то для качественной она достигает 1100 МПа.

Чугуны. Чугуном называют сплав железа с углеродом, содержащий от 2,14 до 6,67% углерода. Но это теоретическое определение. На практике содержание углерода в чугунах находится в пределах 2,5-4,5%. В качестве примесей чугун содержит Si, Mn, S и P.

Классификация чугунов. В зависимости от того, в какой форме содержится углерод в чугунах, различают следующие их виды. В *белом* чугуне весь углерод находится в *связанном* состоянии в виде цементита. Структура белого чугуна соответствует диаграмме Fe-Fe₃C. В *сером* чугуне большая часть углерода находится в виде *графита*, включения которого имеют *пластинчатую* форму. В *высокопрочном* чугуне графитные включения имеют *шаровидную* форму, а в *ковком* — *хлопьевидную*. Содержание углерода в виде цементита в сером, высокопрочном и ковком чугунах может составлять не более 0,8%.

Белый чугун обладает высокой твердостью, хрупкостью и очень плохо обрабатывается. Поэтому для изготовления изделий он не используется и применяется как передельный чугун, т.е. идет на производство стали. Для деталей с высокой износостойкостью используется чугун с отбеленной поверхностью, в котором основная масса металла имеет структуру серого чугуна, а поверхностный слой — белого чугуна. Машиностроительными чугунами, идущими на изготовление деталей, являются серый, высокопрочный и ковкий чугуны. Детали из них изготавливаются литьем, так как чугуны имеют очень хорошие литейные свойства. Благодаря графитным включениям эти чугуны хорошо обрабатываются, имеют высокую износостойкость, гасят колебания и вибрации. Но графитные включения уменьшают прочность.

Серый чугун имеет пластинчатые графитные включения. Получают серый чугун путем первичной кристаллизации из жидкого сплава. На графитизацию (процесс выделения графита) влияют скорость охлаждения и химический состав чугуна. При быстром охлаждении графитизации не происходит, и получается белый чугун. По мере уменьшения скорости охлаждения получают, соответственно, перлитный, феррито-перлитный и ферритный серые чугуны. Способствуют графитизации углерод и кремний. Кремния содержится в чугуне от 0,5 до 5%. Иногда его вводят специально. Марганец и сера препятствуют графитизации. Кроме того, сера ухудшает механические и литейные свойства. Фосфор не влияет на графитизацию, но улучшает литейные свойства.

Механические свойства серого чугуна зависят от количества и размера графитных включений. По сравнению с металлической основой графит имеет низкую прочность. Поэтому графитные включения можно считать нарушениями сплошности, ослабляющими металлическую основу. Так как пластинчатые включения наиболее сильно ослабляют металлическую основу, серый чугун имеет наиболее низкие характеристики как прочности, так и пластичности среди всех машиностроительных чугунов. Уменьшение размера графитных включений улучшает механические свойства. Измельчению графитных включений способствует кремний.

Маркируется серый чугун буквами СЧ и числом, показывающим предел прочности в десятых долях мега паскаля. Имеются следующие марки серых чугунов: СЧ 10, СЧ 15, СЧ 20, СЧ 45.

Высокопрочный чугун имеет шаровидные графитные включения. Получают высокопрочный чугун добавкой в жидкий чугун небольшого количества щелочных или щелочноземельных металлов, которые округляют графитные включения в чугуне, что объясняется увеличением поверхностного натяжения графита. Чаще всего для этой цели применяют магний в количестве 0,03-0,07%. По содержанию других элементов высокопрочный чугун не отличается от серого. Шаровидные графитные включения в наименьшей степени ослабляют металлическую основу. Именно поэтому высокопрочный чугун имеет более высокие механические свойства, чем серый. При этом он сохраняет хорошие литейные свойства, обрабатываемость резанием, способность гасить вибрации и т.д. Маркируется высокопрочный чугун буквами ВЧ и цифрами, показывающими предел прочности в десятых долях мега паскаля. Например, чугун ВЧ 60 имеет предел прочности 600 МПа. Существуют следующие марки высокопрочных чугунов: ВЧ 35, ВЧ 40, ВЧ 45, ВЧ-50, ВЧ 60, ВЧ 70, ВЧ S0, ВЧ 100. Применяются высокопрочные чугуны для изготовления ответственных деталей — зубчатых колес, валов и др.

Ковкий чугун имеет хлопьевидные графитные включения. Его получают из белого чугуна путем графитизирующего отжига, который заключается в длительной (до 2 суток) выдержке при температуре 950-970°C. Если после этого чугун охладить, то получается ковкий перлитный чугун, металлическая основа которого состоит из перлита и небольшого количества (до 20%) феррита. Такой чугун называют также *светлосердечным*. Если в области эвтектоидного превращения (720-760°C) проводить очень медленное охлаждение или даже дать выдержку, то получится ковкий ферритный чугун, металлическая основа которого состоит из феррита и очень небольшого количества перлита (до 10%). Этот чугун называют *черносердечным*, так как он содержит сравнительно много графита. Маркируется ковкий чугун буквами КЧ и двумя числами, показывающими предел прочности в десятых долях мега паскаля и относительное удлинение в %. Так, чугун КЧ 45-7 имеет $\sigma_v = 450$ МПа и $\delta = 7\%$. Ферритные ковкие чугуны (КЧ 33-8, КЧ 37"-12) имеют более высокую пластичность, а перлитные (КЧ 50-4, КЧ 60-3) более высокую прочность. Применяют ковкий чугун для деталей небольшого сечения, работающих при ударных и вибрационных нагрузках.

16 Конструкционные материалы из цветных металлов.

Медь — металл красно-розового цвета. Плотность меди 8.94 г/см³, температура плавления — 1083°C. Кристаллизуется в кубической гранцентрированной решетке и полиморфных превращений не имеет. Характеризуется невысокими прочностью ($\sigma = 150-250$ МПа) и твердостью (НВ 60) и хорошей пластичностью ($\delta = 25\%$ в литом состоянии и $\delta = 50\%$ в горячедеформированном).

Обладает высокой электропроводностью, теплопроводностью, коррозионной стойкостью в пресной и морской воде. Благодаря высокой

электропроводности, около половины производимой меди используется в электро- и радиопромышленности. Как конструкционный материал медь не используется из-за высокой стоимости и низких механических свойств.

Производство меди. Для получения меди применяют медные руды (содержание меди – 1...6 %), а также отходы меди и ее сплавов.

Медь в природе находится в виде сернистых соединений CuS , Cu_2S , оксидов CuO , Cu_2O , гидрокарбонатов $Cu(OH)_2$, углекислых соединений $CuCO_3$ в составе сульфидных руд и самородной металлической меди.

Наиболее распространенные руды – медный колчедан и медный блеск, содержащие 1...2 % меди. 90 % первичной меди получают *пирометаллургическим* способом, 10% — *гидрометаллургическим*.

Гидрометаллургический способ – получение меди путём её выщелачивания слабым раствором серной кислоты и последующего выделения металлической меди из раствора. Метод используют при переработке бедных руд, он не позволяет извлекать попутно с медью драгоценные металлы.

Получение меди *пирометаллургическим способом* состоит из обогащения, обжига, плавки на штейн, продувки в конвертере, рафинирования.

Обогащение медных руд производится методом флотации и окислительного обжига.

Метод флотации основан на использовании различной смачиваемости медь содержащих частиц и пустой породы. Сущность флотации состоит в избирательном прилипании некоторых минеральных частиц, взвешенных в водной среде, к поверхности пузырьков воздуха, с помощью которых эти минеральные частицы поднимаются на поверхность. Метод позволяет получать медный порошкообразный концентрат, содержащий 10...35 % меди.

Медные руды и концентраты, содержащие большие количества серы, подвергаются *окислительному обжигу*. В процессе нагрева концентрата или руды до 700...800 °С в присутствии кислорода воздуха сульфиды окисляются и содержание серы снижается почти вдвое против исходного. Обжигают только бедные (с содержанием меди 8...25 %) концентраты, а богатые (25...35 % меди) плавят без обжига.

После обжига руда и медный концентрат подвергаются *плавке на штейн*, представляющий собой сплав, содержащий сульфиды меди и железа Cu_2S , FeS . Штейн содержит 20...50 % меди, 20...40 % железа, 22...25 % серы, около 8 % кислорода и примеси никеля, цинка, свинца, золота, серебра. В зависимости от химического состава руды и ее физического состояния, штейн получают либо в шахтных печах, если сырьем служит кусковая медная руда, содержащая много серы, либо в отражательных печах, если исходным продуктом является порошкообразный флотационный концентрат. Чаще всего плавка производится в пламенных отражательных печах. Температура в зоне плавки — 1450 °С.

Полученный медный штейн, в целях окисления сульфидов и железа, подвергают продувке сжатым воздухом в горизонтальных конвертерах с боковым дутьём. Образующиеся окислы переводят в шлак, а серу – в SO_2 . Тепло в конвертере выделяется за счёт протекания химических реакций без

подачи топлива. Температура в конвертере составляет 1200...1300 °С. Таким образом, в конвертере получают *черновую медь*, содержащую 98,4...99,4 % меди, 0,01...0,04 % железа, 0,02...0,1 % серы и небольшое количество никеля, олова, сурьмы, серебра, золота. Эту медь сливают в ковш и разливают в стальные изложницы или на разливочной машине.

Черновую медь рафинируют для удаления вредных примесей, проводят *огневое*, а затем *электролитическое рафинирование*. Сущность *огневого рафинирования* черновой меди заключается в окислении примесей, имеющих большее сродство к кислороду, чем медь, удалении их с газами и переводе в шлак. После *огневого рафинирования* получают медь чистотой 99...99,5 %. Её разливают в изложницы и получают чушки для дальнейшей выплавки сплавов (бронзы и латуни) или слитки для электролитического рафинирования.

Электролитическое рафинирование проводят для получения чистой от примесей меди (99,95 % *Cu*). Электролиз осуществляют в ваннах, где анод изготавливают из меди *огневого рафинирования*, а катод – из тонких листов чистой меди. Электролитом служит водный раствор $CuSO_4$ (10...16 %) и H_2SO_4 (10...16 %). При пропускании постоянного тока анод растворяется, медь переходит в раствор, а на катодах разряжаются ионы меди, осаждаясь на них слоем чистой меди. Примеси осаждаются на дно ванны в виде шлама, который идёт на переработку в целях извлечения металлов: серебра, сурьмы, селена, теллура, золота и др... Катоды выгружают через 5...12 дней, когда их масса достигнет 60...90 кг. Их тщательно промывают, а затем переплавляют в электропечах.

Медь по чистоте подразделяется на марки: М0 (99,95 % *Cu*), М1 (99,9 %), М2 (99,7 %), М3 (99,5 %), М4 (99 %).

Маркируется буквой М и цифрами, зависящими от содержания примесей. Медь марок М00 (0,01 % примесей), М0 (0,5%) и М1 (0,1%) используется для изготовления проводников электрического тока, медь М2 (0,3%) — для производства высококачественных сплавов меди, М3 (0,5%) — для сплавов обыкновенного качества.

Основные сплавы меди — *латуни* и *бронзы*. *Латунями* называют сплавы меди с цинком. Цинк повышает прочность и пластичность сплава, но до определенных пределов. Наибольшей пластичностью обладают латуни, содержащие 30% цинка, а наибольшей прочностью — 45%. Поэтому более 45% цинка в латунях содержаться не может. Кроме того, цинк удешевляет сплав, так как он дешевле меди. Латуни характеризуются высокой электропроводностью и теплопроводностью, коррозионной стойкостью, хорошо обрабатываются резанием. По технологическому признаку латуни делятся на деформируемые и литейные. По химическому составу латуни делятся на простые (двойные), в которых присутствуют только медь и цинк, и сложные (многокомпонентные), в которые для улучшения различных свойств добавлены другие элементы. Наиболее распространены добавки алюминия, олова, кремния, никеля и др.

Латуни маркируются буквой *Л*. В деформируемых латунях указывается содержание меди и легирующих элементов, которые обозначаются соответствующими буквами (О — олово, А — алюминий, К — кремний, Н — никель, Мц — марганец, Ж — железо и т.д.). Содержание элементов дается в % после всех буквенных обозначений. Например, латунь Л63 содержит 63% меди и 37% цинка. Латунь ЛАЖ 60-1-1 содержит 60% меди, 1% алюминия, 1% железа и 38% цинка. В марках литейных латуней указывается содержание цинка, а количество легирующих элементов (в %) ставится после букв их обозначающих. Например, литейная латунь ЛЦ40Мц3А содержит 40% цинка, 3% марганца, менее 1% алюминия и 56% меди.

Бронзами называются сплавы меди с оловом, алюминием, свинцом и другими элементами, среди которых цинк не является основным. Бронзы обладают высокой коррозионной стойкостью, хорошими литейными свойствами, хорошо обрабатываются давлением и резанием. По названию основного легирующего элемента бронзы делятся на оловянные, алюминиевые, кремнистые, бериллиевые, свинцовые и др. По технологическому признаку бронзы делят на деформируемые и литейные. Маркируются бронзы буквами Бр, за которыми показывается содержание легирующих элементов в %. Обозначения легирующих элементов и отличия в марках деформируемых и литейных сплавов у бронз такие же, как у латуней. Например, деформируемая бронза БрОФ6,5-0,4 содержит 6,5% олова и 0,4% фосфора, а литейная бронза БрОЗЦ7С5Н — 3% олова, 7% цинка, 5% свинца, менее 1% никеля. Особенно широкое применение имеют оловянные бронзы. Деформируемые оловянные бронзы обладают высокой пластичностью и упругостью. Из них изготавливают прутки, трубы, ленты. Литейные оловянные бронзы имеют хорошие литейные свойства, высокую коррозионную стойкость. Из них изготавливают арматуру, работающую в условиях пресной и морской воды. Олово — относительно дорогой металл, поэтому его стремятся частично или полностью заменить в составе бронз другими. Алюминиевые бронзы (БрА7, БрАЖН 10-4-4) обладают более высокими механическими свойствами и коррозионной стойкостью по сравнению с оловянными. Кремнистые бронзы (БрКМц3-1) имеют хорошую упругость и поэтому используются для изготовления пружинящих деталей. Свинцовые бронзы (БрСЗО) обладают высокими антифрикционными свойствами и применяются в подшипниках скольжения. Бериллиевые бронзы (БрБ2) отличаются высокой твердостью, прочностью, упругостью и износостойкостью.

Производство алюминия. Алюминий относится к группе *легких цветных металлов* и является самым распространенным металлом в земной коре. Он встречается преимущественно в виде соединений с кислородом и кремнием — *алюмосиликатов*. Добывают алюминий из горных пород с высоким содержанием глинозема (бокситов, каолина, нефелина, алунинов). Качество руд определяется содержанием в них глинозема Al_2O_3 .

Основным сырьем для получения алюминия являются *бокситы*, в которых алюминий содержится в виде гидроксидов

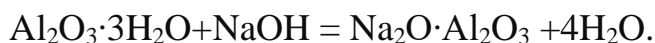
алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Химический состав бокситов весьма сложный: 30...60 % Al_2O_3 ; 3...13 % SiO_2 ; 15...30 % Fe_2O_3 ; 2...4 % TiO_2 и 10...15 % гидратной влаги. Доля глинозема в бокситах достигает 60 %.

Экономически эффективной является также переработка *нефелинов* $(\text{Na,K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, несмотря на меньшее содержание в них Al_2O_3 (27,3...29,3 %). Из нефелинов, помимо алюминия, получают кальцинированную соду, поташ и цемент.

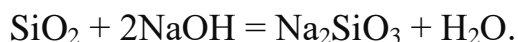
Технологический процесс производства алюминия состоит из трех этапов: *извлечение глинозема из алюминиевых руд, электролиз расплавленного глинозема с получением первичного алюминия и его рафинирование*. Промышленным способом получения металлического алюминия является электролитическое разложение оксида Al_2O_3 , растворенного в расплавленном криолите Na_3AlF_6 .

Глинозем из бокситов получают, главным образом, щелочным способом. Вначале производят подготовку бокситов, для чего их дробят до кусков размером 20...30 мм на молотковых дробилках. Затем куски измельчают на трубных мельницах (мокрый помол). В мельницы добавляют едкую щелочь и 3...4% извести. Добавка извести создает лучшие условия для извлечения Al_2O_3 .

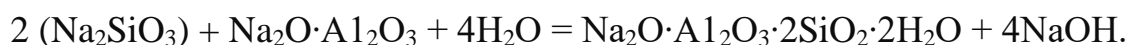
Полученную в мельницах сырую пульпу направляют в автоклавы для выщелачивания боксита. В автоклавах во время перемешивания пульпы при температурах 100...240°C происходит химическое разложение боксита при его взаимодействии с водным раствором щелочи:



Таким образом, гидроксиды алюминия образуют раствор алюмината натрия; реакция протекает вправо. Кремнезем в автоклавах образует силикат натрия по реакции:



Силикат взаимодействует с алюминатом натрия, что приводит к образованию нерастворимого сложного соединения:

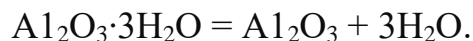


Полученный натриевый алюмосиликат (пермутит) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выпадает в осадок. Оксиды железа и титана также переходят в осадок, придавая ему красный цвет. Поэтому осадок называют красным шламом.

Пульпа поступает для разбавления в специальные мешалки, а затем для отделения алюминатного раствора от красного шлама в сгустители. Слитый из сгустителей алюминатный раствор подвергается фильтрации (осветлению) и отправляется на разложение (декомпозицию). Раствор разбавляют, охлаждают до 50...55 °С, вводят в качестве затравки порцию $\text{Al}(\text{OH})_3$ и полученную пульпу перемешивают. Декомпозицию проводят в декомпозиерах с воздушным перемешиванием. Далее полученный раствор отправляют на выпаривание,

которое ведется в многокорпусных батареях с выпарными аппаратами пленочного типа.

Завершающим этапом получения глинозема является обезвоживание гидроксида алюминия по реакции:



Эту реакцию проводят в трубчатых печах при температурах 200...1200°C. При получении глинозема данным способом удастся извлечь до 90 % Al_2O_3 . Переработка бокситов *спеканием* применяется при содержании в них 6...20 % SiO_2 . Способ дает возможность извлечь около 82 % Al_2O_3 . Иногда используют комбинированные схемы – щелочной способ и спекание. Благодаря этому достигается более полное извлечение глинозема.

Для извлечения алюминия из глинозема необходимо предварительно получить криолит. При производстве криолита используют исходные материалы: обогащенный плавиковый шпат, серную кислоту, гидроксид алюминия и кальцинированную соду. Прежде всего из плавикового шпата получают фтористый водород, а затем и плавиковую кислоту. При введении в раствор плавиковой кислоты гидроксида алюминия протекает реакция:



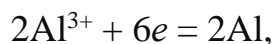
Полученную фторалюминиевую кислоту нейтрализуют содой, в результате чего получается криолит:



Выпавший в осадок криолит фильтруют и просушивают в специальных барабанах. Расплавленный криолит служит средой для растворения и электролиза глинозема. Электролиз осуществляют в ванне (электролизере), имеющей стальной кожух прямоугольной формы. Ванна имеет стены и подину, изготовленные из угольных (графитовых) блоков, теплоизолированных шамотным кирпичем. В футеровку подины вмонтированы стальные катодные шины, благодаря чему угольный корпус ванны является катодом электролизера. Анодами служат вертикально расположенные графитовые электроды, погруженные в расплав.

При электролизе аноды постепенно сгорают и перемещаются вниз. На дне ванны находится расплавленный алюминий, сверху – электролит. Подводимый к электролизеру постоянный ток равен 70...75 кА, напряжение составляет 4,0...4,5 В. Прогрев ванны до 1000 °С обеспечивается теплотой, выделяющейся при прохождении тока через электролит. Глинозем, расходуемый в процессе электролиза, периодически загружается в ванну сверху.

При высокой температуре глинозем Al_2O_3 , растворенный в электролите, диссоциирует на ионы: $\text{Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$. На поверхности угольной подины, являющейся катодом, ионы восстанавливаются до металла:



образуя металлический алюминий, собирающийся на дне ванны под слоем электролита. Жидкий алюминий скапливается на подине электролизера и

периодически удаляется с помощью вакуумных ковшей. На аноде разряжаются ионы O^{2-} , окисляющие углерод анода, до удаляемых из ванны CO и CO_2 .

Первичный алюминий, полученный в электролизной ванне, загрязнен примесями Si, Fe, неметаллическими включениями (Al_2O_3 , C) а также газами, преимущественно водородом. Для очистки алюминия его подвергают рафинированию либо хлорированием, либо электролитическим способом.

Рафинирование алюминия. Алюминий, извлекаемый из электролизных ванн, называют алюминием-сырцом. Он содержит металлические (Fe, Si, Cu, Zn и др.) и неметаллические примеси, а также газы (водород, кислород, азот, оксиды углерода, сернистый газ). Неметаллические примеси – это механически увлеченные частицы глинозема, электролит, частицы футеровки и др.

Для очистки от механически захваченных примесей, растворенных газов, а также от Na, Ca и Mg алюминий подвергают хлорированию. Для этого в вакуум-ковш вводят трубку, через которую в течение 10-15 мин подают газообразный хлор, причем для увеличения поверхности соприкосновения газа с металлом на конце трубки крепят пористые керамические пробки, обеспечивающие дробление струи газа на мелкие пузырьки. Хлор энергично реагирует с алюминием, образуя хлористый алюминий $AlCl_3$. Пары хлористого алюминия поднимаются через слой металла и вместе с ними всплывают взвешенные неметаллические примеси, часть газов и образующиеся хлориды Na, Ca, Mg и H_2 .

Далее алюминий заливают в электрические печи-миксеры или в отражательные печи, где в течение 30-45 мин происходит его отстаивание. Цель этой операции – дополнительное очищение от неметаллических и газовых включений и усреднение состава путем смешения алюминия из разных ванн. Затем алюминий разливают либо в чушки на конвейерных разливочных машинах, либо на установках непрерывного литья в слитки для прокатки или волочения. Таким образом, получают алюминий чистотой не менее 99,8 % Al.

Алюминий более высокой степени чистоты в промышленном масштабе получают путем последующего электролитического рафинирования жидкого алюминия по так называемому трехслойному методу. Электролизная ванна имеет стенки из магнезита, угольную подину (анод) и подвешенные сверху графитированные катоды. На подину через боковое отверстие порциями заливают исходный алюминий, поддерживая здесь анодный слой определенной толщины; выше него располагается слой электролита из фтористых и хлористых солей, а над электролитом – слой очищенного алюминия, который легче электролита; в этот слой погружены концы катодов.

Для того чтобы рафинируемый алюминий находился внизу, его утяжеляют, формируя в анодном слое сплав алюминия с медью (в слое растворяют 30-40% Cu). В процессе электролиза ионы Al^{3+} перемещаются из анодного слоя через слой электролита в катодный слой и здесь разряжаются. Накапливающийся на поверхности ванны чистый катодный металл вычерпывают и разливают в слитки. Этим способом получают алюминий

чистотой 99,95-99,99%. Расход электроэнергии равен ~ 18000 кВт·ч на 1т алюминия.

Алюминий — металл серебристого цвета, характеризующийся низкой плотностью ($2,7 \text{ г/см}^3$), высокой пластичностью ($\delta=40\%$), низкими прочностью ($\sigma_{\eta}=80 \text{ МПа}$) и твердостью (НВ 25). Температура плавления — 659°C . Обладает высокой электропроводностью и коррозионной стойкостью. Кристаллизуется в кубической гранцентрированной решетке и полиморфных превращений не имеет.

Маркируется буквой А. В зависимости от количества примесей различают алюминий особой чистоты А999 (99,999% А1), высокой чистоты А995, А99, А97 и технической чистоты А85, А8, А7, А6, А5, А0.

Применяется алюминий для производства фольги, электрических проводов. Как конструкционный материал используется редко вследствие малой прочности. Сплавы алюминия делятся на *литейные* и *деформируемые*. Литейные сплавы алюминия маркируются буквами АЛ и числом, показывающим условный номер сплава. Чтобы сплав обладал хорошими литейными свойствами, он должен иметь низкий температурный интервал кристаллизации. Кроме того, желательно, чтобы он имел низкую температуру плавления. Этим требованиям удовлетворяют эвтектические сплавы. Наибольшее распространение получили сплавы алюминия с кремнием, образующие эвтектику при содержании 11,6% кремния. Эти сплавы называются *силуминами*. Широко применяется силумин эвтектического состава АЛ2, содержащий 10-12% кремния. Он имеет очень хорошие литейные свойства, но малую прочность ($\sigma_{\text{в}}=180 \text{ МПа}$). Уменьшение содержания кремния и добавка меди, магния и марганца ухудшает литейные свойства силуминов, но улучшает механические.

Кроме силуминов, используются литейные сплавы алюминия с медью (АЛ7) и магнием (АЛ8), не содержащие кремния. Они обладают значительно большей прочностью, чем силумины, но их литейные свойства хуже.

Деформируемые сплавы алюминия делятся на *упрочняемые* и *не упрочняемые* термической обработкой. К сплавам, не упрочняемым термической обработкой относятся сплавы алюминия с марганцем (маркируется АМц) и магнием (маркируются АМг1, АМг7). Эти сплавы имеют низкую прочность, но высокую пластичность и коррозионную стойкость. К сплавам, упрочняемым термической обработкой, относятся *дюралюминий*, *ковочные* сплавы, *высокопрочные* сплавы алюминия.

Дюралюминий (*дуралюмин*) представляет собой сплав алюминия с медью (до 5%), марганцем (до 1,8%) и магнием (до 0,9%). Маркируется буквой Д и цифрой, показывающей порядковый номер (Д1, Д16 и др.). Подвергается термической обработке, которая состоит из закалки от температуры 500°C и естественного старения, заключающегося в выдержке при комнатной температуре в течение нескольких суток. В результате такой обработки прочность повышается в два раза (с 200-240 МПа до 450-500 МПа), а пластичность практически не меняется. Достоинством дюралюминия является

высокая удельная прочность (отношение предела прочности к плотности), что особенно важно в самолетостроении. Дюралюминий выпускается в виде листов и прутков.

Авиаль – сплавы системы алюминий-магний-кремний.

Высокопрочные сплавы алюминия содержат, кроме меди и магния, дополнительно цинк (до 10%). Эти сплавы маркируются буквой В (В95, В96). Подвергаются термообработке, аналогичной термообработке дюралюминия, но естественное старение заменяется искусственным старением, заключающимся в выдержке при температуре 120-140°C в течение 16-24ч. В результате предел прочности доходит до 600-700 МПа.

Ковочные сплавы алюминия предназначены для производства деталей ковкой и штамповкой. Маркируются буквами АК и числом, показывающим порядковый номер. По химическому составу близки к дюралюминию (сплав АК1 совпадает по составу с Д1), иногда отличаясь более высоким содержанием кремния (АК6, АК8). Подвергаются аналогичной термообработке. Малая плотность и высокая удельная прочность обусловили широкое применение алюминиевых сплавов в самолетостроении. Они составляют до 75% массы пассажирских самолетов. Из дюралюминия изготавливаются обшивки, каркасы, из высокопрочных сплавов — тяжело нагруженные детали, из ковочных — кованные и штампованные детали (например, лопасти винта).

Получение титана. Титан - серебристо-белый металл с высокой механической прочностью и высокой коррозионной и химической стойкостью.

Для производства титана используют рутил, ильменит, титанит и другие руды, содержащие 10-40% оксида титана TiO_2 . После обогащения концентрат титановых руд содержит до 65% TiO_2 . TiO_2 и сопутствующие оксиды железа разделяют восстановительной плавкой. В процессе плавки оксиды железа и титана восстанавливаются, в результате чего получают чугуны и титановый шлак, в котором содержится до 80-90% TiO_2 . Титановый шлак хлорируют, в результате чего титан соединяется с хлором в четыреххлористый титан $TiCl_4$. Затем четыреххлористый титан нагревают в замкнутой реторте при температуре 950-1000°C в среде инертного газа (аргон) вместе с твердым магнием. Магний отнимает хлор, превращаясь в жидкий $MgCl_2$, а твердые частицы восстановленного титана спекаются в пористую массу, образуя титановую губку. Путем сложных процессов рафинирования и переплава из титановой губки получают чистый титан. Технически чистый титан содержит 99,2 - 99,65% титана.

Свойства и применение титана. Прочность технически чистого титана зависит от степени его чистоты и соответствует прочности обычных конструкционных сталей. По коррозионной стойкости титан превосходит даже высоколегированные нержавеющие стали.

Для получения сплавов титана с заданными механическими свойствами его легируют алюминием, молибденом, хромом и другими элементами. Главное преимущество титана и его сплавов заключается в сочетании высоких

механических свойств ($\sigma_B \geq 1500$ МПа; $\delta = 10-15\%$) и коррозионной стойкости с малой плотностью.

Алюминий повышает жаропрочность и механическую прочность титана. Ванадий, марганец, молибден и хром повышают жаропрочность титановых сплавов. Сплавы хорошо поддаются горячей и холодной обработке давлением, обработке резанием, имеют удовлетворительные литейные свойства, хорошо свариваются в среде инертных газов. Сплавы удовлетворительно работают при температурах до 350-500°C. По технологическому назначению титановые сплавы делят на деформируемые и литейные, а по прочности - на три группы: низкой ($\sigma_B = 300-700$ МПа), средней ($\sigma_B = 700-1000$ МПа) и высокой (σ_B более 1000 МПа) прочности. К первой группе относят сплавы под маркой ВТ1, ко второй - ВТ3, ВТ4, ВТ5 и др., к третьей - ВТ6, ВТ14, ВТ15 (после закалки и старения).

Для литья применяют сплавы, аналогичные по составу деформируемым сплавам (ВТ5Л, ВТ14Л), а также специальные литейные сплавы. Литейные сплавы имеют более низкие механические свойства, чем соответствующие деформируемые. Титан и его сплавы, обработанные давлением, выпускают в виде прутков, листов и слитков. Титановые сплавы применяют в авиационной и химической промышленности.

Получение магния. Магний - самый легкий из технических цветных металлов, его плотность 1,740 кг/м³, температура плавления 650°C. Технически чистый магний непрочный, малопластичный металл с низкой тепло- и электропроводностью. Для улучшения прочностных свойств в магний добавляют алюминий, кремний, марганец, торий, церий, цинк, цирконий и подвергают термообработке.

Для производства магния используют преимущественно карналлит ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$), магнезит ($MgCO_3$), доломит ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) и отходы ряда производств, например, титанового. Карналлит подвергают обогащению, в процессе которого отделяют KCl и нерастворимые примеси путем перевода в водный раствор $MgCl_2$ и KCl. После получения в вакуум-кристаллизаторах искусственного карналлита его обезвоживают и электролитическим путем получают из него магний, который затем подвергают рафинированию. Технически чистый магний (первичный) содержит 99,8-99,9% магния.

Свойства и применение магния. В зависимости от способа получения изделий магниевые сплавы делят на литейные и деформируемые.

Литейные магниевые сплавы применяют для изготовления деталей литьем. Их маркируют буквами МЛ и цифрами, обозначающими порядковый номер сплава, например, МЛ5. Отливки из магниевых сплавов иногда подвергают закалке с последующим старением. Некоторые сплавы МЛ применяют для изготовления высоконагруженных деталей в авиационной промышленности: картеры, корпуса приборов, фермы шасси и т. п.

Деформируемые магниевые сплавы предназначены для изготовления полуфабрикатов (листов, прутков, профилей) обработкой давлением. Их маркируют буквами МА и цифрами, обозначающими порядковый номер

сплава, например, МА5. Сплавы МА применяют для изготовления различных деталей в авиационной промышленности. Ввиду низкой коррозионной стойкости магниевых сплавов изделия и детали из них подвергают оксидированию с последующим нанесением лакокрасочных покрытий.

17 Изоляционные, смазочные и кровельные материалы для теплоэнергетического оборудования

Гидроизоляционные материалы. Применяются различные гидроизоляционные материалы, предназначенные для защиты от вредного воздействия воды и химически агрессивных жидкостей.

По назначению гидроизоляционные материалы подразделяются на антифильтрационные, антикоррозионные (металлические), лакокрасочные, стеклоэмали, оксидные пленки, резиновые, пластмассовые и битумные смазки и герметизирующие (пасты, замазки или растворы). Гидроизоляционные материалы по виду основного материала бывают: асфальтовые (битум, асфальтовая мастика), минеральные (цементы, магнезиальные вяжущие, доломит, известково—нефелиновые вяжущие и др.) и металлические.

Хорошим гидроизоляционным материалом на основе органических вяжущих являются *битумы*. Природный битум – вещество черного цвета, без запаха, размягчается при температуре +35–90 °С, при охлаждении вновь затвердевает. Искусственный битум получают перегонкой природных битумов (остаточный гудрон) или из отходов очистки смазочных масел (регенерированный гудрон). На основе битума готовят мастику РБ (резинобитумную), которая является хорошим гидроизоляционным материалом. Перед нанесением гидроизоляционных покрытий на стены, фундаменты выполняют водонепроницаемые штукатурки на цементных растворах (с использованием сульфатостойкого цемента) с добавлением церезита, жидкого стекла, алюмината натрия.

Электроизоляционные материалы. Характеристика электроизоляционных материалов – большое электрическое сопротивление. Электроизоляционные материалы подразделяются на: газообразные (воздух, различные газы); жидкие (различные масла и кремнийорганические жидкости) и твердые – органического происхождения (смолы, пластмассы, парафины, воски, битумы, дерево) и неорганического (слюда, стекло, керамика).

Смазочные материалы классифицируют по происхождению, физическому состоянию, по наличию присадок, по назначению, по температуре применения.

По происхождению или *исходному сырью* смазочные материалы подразделяют на:

- минеральные смазочные материалы, которые получают смешением углеводов минерального происхождения в естественном состоянии или в результате их обработки;

- нефтяные смазочные материалы – очищенное масло, полученное на основе нефтяного сырья;

- синтетические смазочные материалы – материалы, полученные синтезом;

- растительные смазочные материалы – материалы растительного происхождения;

- животные смазочные материалы, получаемые из сырья животного происхождения.

По физическому состоянию смазочные материалы подразделяются на газообразные, жидкие, пластичные и твердые. *По назначению* смазочные материалы делятся на:

- моторные, предназначенные для двигателей внутреннего сгорания (карбюраторных, дизелей, авиационных и т. д.);

- трансмиссионные, применяемые в трансмиссиях тракторов, автомобилей, самоходных и других машин;

- промышленные, предназначенные, главным образом, для станков;

- гидравлические, используемые в гидравлических системах различных машин;

- специальные – компрессорные, приборные, цилиндрические, электроизоляционные, вакуумные и др.

По температуре применения среди вышеперечисленных смазочных материалов различают: низкотемпературные (для узлов с температурой не выше +60 °С) – приборные, промышленные и тому подобные; среднетемпературные, применяемые при температурах от +150 до +200 °С, – турбинные, компрессорные, цилиндрические и тому подобные; высокотемпературные, используемые в узлах, которые подвергаются воздействию температур до +300 °С и более.

В настоящее время основными смазочными материалами являются минеральные масла и смазки, получаемые из нефтяного сырья, пластичные смазки и смазочно -охлаждающие жидкости.

Основные функции смазочных материалов: уменьшать изнашивание трущихся поверхностей деталей; уменьшать силу трения между сопряженными поверхностями, чтобы способствовать сокращению непроизводительных потерь энергии; препятствовать прорыву рабочей смеси и продуктов сгорания в картер двигателя.

Виды кровельных материалов.

Материалы, применяемые для устройства кровель в постройках различного типа, подразделяются на: рулонные (рубероид, толь, пергамин и др.), штучные, или листовые (черепица, плитки, шифер и др.), и мастичные (битумные, дегтевые, каучуковые и полимерные мастики).

По виду исходного сырья кровельные материалы подразделяются на *органические* – рубероид, толь, древесные кровельные плитки, тес и др. и *металлические* – оцинкованная и неоцинкованная кровельная сталь. По виду составляющих компонентов (вяжущих или связующих веществ) –

на *битумные* (рубероид, стеклорубероид, пергамин), *дегтевые* (толь кровельный), *полимерные* – мастики резинобитумные, битумно—полимерные, полимерные и др.

В последние годы в качестве кровельных материалов стали применяться различного вида плоские и *волнистые плиты, плитки и листы; рулонные, синтетические материалы*, в том числе на основе полиизобутилена, полиэтилена, эпоксидных и фенольных смол.

В последние годы в качестве кровельного материала стали применять кровельную металлочерепицу.

Теплоизоляционными называют материалы, применяемые с целью уменьшить тепловые потери в окружающую среду. Использование теплоизоляционных материалов позволяет уменьшить толщину и массу стен конструкций, снизить расход основных конструктивных материалов, уменьшить транспортные расходы и соответственно снизить стоимость строительства.

Теплоизоляционные материалы по виду основного сырья подразделяются на *неорганические*, изготавливаемые на основе различных видов минерального сырья (горных пород, шлаков, стекла, асбеста), *органические*, сырьем для производства которых служат природные органические материалы (торфяные, древесноволокнистые) и материалы из пластических масс.

По форме и внешнему виду различают теплоизоляционные материалы штучные жесткие (плиты, скорлупы, сегменты, кирпичи, цилиндры) и гибкие (маты, шнуры, жгуты), рыхлые и сыпучие (вата, перлитовый песок, вермикулит).

По структуре теплоизоляционные материалы классифицируют на волокнистые (минераловатные, стекло - волокнистые), зернистые (перлитовые, вермикулитовые), ячеистые (изделия из ячеистых бетонов, пеностекло).

По назначению теплоизоляционные материалы бывают теплоизоляционно-строительные (для утепления строительных конструкций) и теплоизоляционно-монтажные (для тепловой изоляции промышленного оборудования и трубопроводов).

Теплоизоляционные материалы должны быть биостойкими, т. е. не подвергаться загниванию и порче насекомыми и грызунами, сухими, с малой гигроскопичностью, так как при увлажнении их теплопроводность значительно повышается, химически стойкими, а также обладать тепло- и огнестойкостью.

Органические теплоизоляционные материалы.

Органические теплоизоляционные материалы, в зависимости от природы исходного сырья, можно условно разделить на два вида: материалы на основе *природного* органического сырья (древесина, отходы деревообработки, торф, однолетние растения, шерсть животных и т. д.), материалы на основе *синтетических смол*, так называемые *теплоизоляционные пластмассы*.

Теплоизоляционные материалы из органического сырья могут быть жесткими и гибкими. К жестким относят древесностружечные, древесноволокнистые, фибролитовые, арболитовые, камышитовые и

торфяные, к гибким - строительный войлок и гофрированный картон. Эти теплоизоляционные материалы отличаются низкой водо- и биостойкостью.

Древесноволокнистые теплоизоляционные плиты получают из отходов древесины, а также из различных сельскохозяйственных отходов (солома, камыш, костра, стебли кукурузы и др.). Процесс изготовления плит состоит из следующих основных операций: дробление и размол древесного сырья, пропитка волокнистой массы связующим, формование, сушка и обрезка плит.

Изоляционные и изоляционно - отделочные плиты применяют для тепло- и звукоизоляции стен, потолков, полов, перегородок и перекрытий зданий, акустической изоляции концертных залов и театров (подвесные потолки и облицовка стен).

Арболит изготавливают из смеси цемента, органических заполнителей, химических добавок и воды. В качестве органических заполнителей используют дробленые отходы древесных пород, сечку камыша, костру конопли или льна и т. п. Технология изготовления изделий из арболита проста и включает операции по подготовке органических заполнителей, например, дробление отходов древесных пород, смешивание заполнителя с цементным раствором, укладку полученной смеси в формы и ее уплотнение, отверждение отформованных изделий.

Теплоизоляционные материалы из пластмасс. В последние годы создана довольно большая группа новых теплоизоляционных материалов из пластмасс. Сырьём для их изготовления служат термопластичные (полистирольные; поливинилхлоридные, полиуретановые) и термореактивные (мочевинно - формальдегидные) смолы, газообразующие и вспенивающие вещества, наполнители, пластификаторы, красители и др. Используют пластмассы пористо-ячеистой структуры. Образование в пластмассах ячеек или полостей, заполненных газами или воздухом, вызвано химическими, физическими или механическими процессами или их сочетанием.

В зависимости от структуры теплоизоляционные пластмассы могут быть разделены на две группы: *пенопласты* и *поропласты*. *Пенопластами* называют ячеистые пластмассы с малой плотностью и наличием не сообщающихся между собой полостей или ячеек, заполненных газами или воздухом. *Поропласты* - пористые пластмассы, структура которых характеризуется сообщающимися между собой полостями. *Пенополистирол* - материал в виде белой твердой пены с равномерной замкнутопористой структурой. Плиты из пенополистирола применяют для утепления стыков крупнопанельных зданий, изоляции промышленных холодильников, а также в качестве звукоизолирующих прокладок.

Сотопласты- теплоизоляционные материалы с ячейками, напоминающими форму пчелиных сот.

Неорганические теплоизоляционные материалы.

К неорганическим теплоизоляционным материалам относят минеральную вату, стеклянное волокно, пеностекло, вспученные перлит и

вермикулит, асбестосодержащие теплоизоляционные изделия, ячеистые бетоны, и др.

Минеральная вата и изделия из нее. Минеральная вата волокнистый теплоизоляционный материал, получаемый из силикатных расплавов. Сырьем для ее производства служат горные породы (известняки, мергели, диориты и др.), отходы металлургической промышленности (доменные и топливные шлаки) и промышленности строительных материалов (бой глиняного и силикатного кирпича).

Пеностекло - теплоизоляционный материал ячеистой структуры. Сырьем для производства изделий из пеностекла (плит, блоков) служит смесь тонкоизмельченного стеклянного боя с газообразователем (молотым известняком). Сырьевую смесь засыпают в формы и нагревают в печах до 900⁰С, при этом происходит плавление частиц и разложение газообразователя. Выделяющиеся газы вспучивают стекломассу, которая при охлаждении превращается в прочный материал ячеистой структуры.

Алюминиевая фольга (альфоль)-новый теплоизоляционный материал, представляющий собой ленту гофрированной бумаги с наклеенной на гребне гофров алюминиевой фольгой. Данный вид теплоизоляционного материала в отличие от любого пористого материала сочетает низкую теплопроводность воздуха, заключенного между листами алюминиевой фольги, с высокой отражательной способностью самой поверхности алюминиевой фольги.

Алюминиевую фольгу употребляют в качестве отражательной изоляции в теплоизоляционных слоистых конструкциях зданий и сооружений, а также для теплоизоляции поверхностей промышленного оборудования и трубопроводов при температуре 300 °С.

18 Неметаллические конструкционные материалы

Общие характеристики неметаллических материалов

Неметаллические коррозионно-стойкие конструкционные материалы достаточно широко распространены в различных отраслях индустрии. Применение таких материалов для изготовления различной аппаратуры позволяет заменить дорогостоящие металлы. Они подразделяются на материалы неорганического и органического происхождения.

Неметаллические конструкционные материалы, используемые в теплоэнергетике и теплотехнике, предназначены для работы в соответствующих устройствах при низких или высоких температурах. Такими материалами являются природные и искусственные абразиво- и коррозионностойкие силикатные материалы (естественные горные породы, керамика и фарфор, стекло, ситаллы и каменное литье), огнеупоры, теплоизоляционные материалы, различные органические (пластмассы, полимеры, резины), прокладочные, композиционные (стеклопластики, металлокерамика) и другие материалы. Основные свойства, характерные для неметаллических конструкционных материалов, следующие:

- объемная масса (ρ , кг/м³), — масса единицы объема материала (изделия), включая поры;
- пористость материала — степень заполнения его объема порами; газопроницаемость — свойство пористых материалов пропускать газ при перепаде давления;
- водопоглощение — способность материала впитывать и удерживать влагу;
- морозостойкость — способность пористого материала в насыщенном водой состоянии выдерживать многократное попеременное замораживание (ниже - 17 °С) и оттаивание (цикл) без видимых признаков разрушения и при незначительном понижении прочности;
- химическая или коррозионная стойкость — способность материала противостоять разрушающему воздействию агрессивных сред (газов, щелочей, кислот или растворов солей, расплавленных шлаков, руды и других минеральных материалов), в которых он предназначен работать;
- прочность — способность материала сопротивляться хрупкому разрушению или упругой деформации под действием различных механических нагрузок — сжатия, изгиба, растяжения, истирания и других при разных условиях эксплуатации;
- термостойкость характеризует способность материала (изделия) не разрушаться от воздействия термических напряжений;
- огнеупорность — способность материала противостоять, не расплавляясь, действию высоких температур. Огнеупорность характеризует предельную температуру службы огнеупора при отсутствии механических нагрузок и физико-химического воздействия среды.

Силикатные материалы

В состав силикатных материалов входят различные соединения кремния с другими элементами. Как правило, их получают методом плавления или спекания различных горных пород. К ним относят и ряд материалов, не содержащих кремний: магнезитовые, хроммагнезитовые и другие высокоогнеупорные материалы.

Каменное литье. Каменное литье — это группа материалов и изделий, получаемых из расплавов горных пород (базальтов, диабазов) и промышленных отходов (шлаков, золы) с последующей термической обработкой. Варьируя состав сырья и параметры технологического режима, можно получить материалы с определенными эксплуатационными свойствами. С целью увеличения прочности и надежности некоторые изделия из каменного литья армируют стальной проволокой. Кварцевое стекло.

Кварцевое стекло получают плавлением горного хрусталя, кварцевых песков с содержанием 98—99% оксида кремния (IV) при 1700°С с последующей переработкой стекломассы в изделия. В зависимости от исходного сырья получают прозрачное и непрозрачное стекло. Прозрачное кварцевое стекло (не содержащее видимых пузырьков воздуха) изготавливается

из горного хрусталя и применяется в оптике и приборостроении. А непрозрачное получают из чистого кварцевого песка в электрических печах с угольным или графитовым электродом. Изделия из кварцевого слитка получают выдуванием или прессованием. Из него готовят изделия, выдерживающие длительное нагревание до 1100°C и кратковременное — до $1300\text{--}1400^{\circ}\text{C}$.

Кварцевое стекло имеет наивысшую термостойкость по сравнению с другими стеклами (800°C), низкий коэффициент термического расширения, высокую температуру размягчения (1470°C), прозрачность для всех радиации, малую электропроводность и высокие электроизоляционные свойства

Ситаллы и шлакоситаллы. Ситаллы — это продукт полной или частичной кристаллизации стекол с очень мелкими, достаточно равномерно распределенными по объему материала кристаллами, сросшимися друг с другом или соединенными тонкими прослойками остаточного стекла. Они тверже высокоуглеродистой стали, легче сплавов алюминия, а по химической стойкости уступают лишь благородным металлам. Сырьем для получения стекло-кристаллических материалов служат горные породы, металлургические и топливные шлаки, отходы стекольной промышленности. Технические ситаллы изготовляют из стекла, полученного на основе оксидов с добавками специальных катализаторов, чтобы проходил нужный процесс кристаллизации. Ситаллы имеют высокую химическую стойкость, они устойчивы в растворах кислот и щелочей. Из ситаллов изготовляют трубы для теплообменников ($d = 3\text{—}100$ мм), подшипники, работающие без смазки 79 при температурах до 540°C , поршни и цилиндры в двигателях внутреннего сгорания, реакционные аппараты и т. п. Ситаллы — незаменимый материал для изготовления изоляторов.

Пластические массы

Пластическими массами называют высокополимерные материалы или композиции их с органическими или неорганическими веществами, способные при определенных условиях (давлении и температуре) переходить в пластическое состояние и принимать под действием нагрузок заданную форму. Пластические массы сочетают ряд ценных свойств. Они имеют низкую плотность, устойчивы к атмосферной коррозии, ко многим кислотам и щелочам, растворам солей, являются теплоизоляционными материалами, хорошими диэлектриками, могут быть оптически- и радиопрозрачными, упругими или эластичными. Они легко формуются в изделия, обрабатываются резанием, а некоторые из них по удельной прочности превосходят углеродистые стали и сплавы цветных металлов. Но пластмассы имеют низкую теплостойкость, теплопроводность, твердость, подвержены старению.

В качестве конструкционных материалов наибольшее применение находят простые (ненаполненные, гомогенные) и сложные (композиционные, гетерогенные) пластические массы. Простые пластмассы получают только из одного высокомолекулярного соединения — смолы (например, из полиэтилена), и поэтому свойства таких пластмасс определяются свойствами

самого полимера. Сложные пластмассы состоят из смолы-полимера, выполняющего функции связующего, наполнителей, пластификаторов, красителей, стабилизаторов, отвердителей и т. д.

Наполнители придают пластмассам определенные механические и диэлектрические свойства, снижают горючесть и стоимость изделий, улучшают внешний вид. В качестве наполнителей применяют порошковые (древесная, кварцевая мука, графит, и др.), волокнистые (натуральные, асбестовые и синтетические волокна), листовые (бумага, ткани, древесный шпон) материалы

Простые пластические массы. Полиэтилен получают полимеризацией этилена. Это термопластичный материал, обладающий высокой коррозионной стойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами, высокой ударной прочностью.

Полиэтилен - твердый материал, прозрачный и бесцветный в тонком слое и белый в толстом. Коррозионная стойкость полиэтилена достаточно высока к воде и водяным парам. При обычных температурах полиэтилен разрушается под действием концентрированных минеральных кислот (серной, соляной, плавиковой), растворов щелочей, но устойчив к разбавленным кислотам и щелочам. Из него готовят аккумуляторные баки, кислотостойкие трубы, различную арматуру, высокочастотный кабель, детали радиоаппаратуры, ленты, пленки.

Полипропилен получают полимеризацией пропилена. Это легкий материал, обладающий высокой теплостойкостью, жесткостью, прочностью. Без 80 нагрузки его можно применять до 150° С. По химической стойкости пропилен близок к полиэтилену, при несколько большей механической прочности. Он устойчив к растворам кислот, щелочей, солей, органическим растворителям. В автомобилестроении пропилен используют для изготовления вентиляционных трубопроводов, лопастей вентиляторов, педалей акселератора, для облицовки дверей.

Полистирол получают из стирола. Полистирол обладает исключительной водостойкостью, высокими диэлектрическими свойствами. Высокая химическая устойчивость полистирола к щелочам и кислотам определила его применение в качестве антикоррозионного материала для изготовления химической аппаратуры, лабораторной посуды и аккумуляторных баков. Недостатки полистирола: низкая теплостойкость, склонность к старению и низкий предел прочности на удар. *Поливинилхлорид*— это белый аморфный порошок, растворимый при нагревании в хлорированных углеводородах. Он устойчив в растворах кислот и щелочей различных концентраций. Многие растворители, в том числе вода, спирт, бензин, не действуют на полимер.

Из поливинилхлорида получают конструкционный материал, называемый *винипласт*, который обладает высокой механической прочностью и поддается различным способам механической обработки, хорошо сваривается и склеивается. Он стоек к воздействию почти всех минеральных кислот и щелочей, к растворам солей любых концентраций. Разрушается

винипласт в сильно окислительных средах (азотная кислота высокой концентрации, олеум), растворим в ароматических и хлорированных углеводородах. Винипласт выпускают в виде пленок, листов. Из него готовят трубы и различные фасонные изделия. К недостаткам винипласта можно отнести склонность его к ползучести, набухаемость в воде, низкую ударную вязкость.

Фторопласты — полимеры производных этилена, в которых атомы водорода замещены фтором, хлором. Весьма высокая прочность связи фтора с углеродом определяет высокую термическую и химическую стойкость полимеров на основе фторпроизводных полиэтилена. Широкое распространение в практике получили политетрафторэтилен (фторопласт-4) и политрифторхлорэтилен (фторопласт-3).

Фторопласт-4 - это рыхлый порошок, легко прессующийся в плотные таблетки, из которых получают изделия. При нагревании фторопласт не плавится, а только размягчается. По химической стойкости политетрафторэтилен превосходит все известные синтетические полимерные материалы, специальные сплавы, антикоррозионную керамику и даже благородные металлы (серебро, платину, золото). На фторопласт-4 не действуют разбавленные и концентрированные кислоты, в том числе «царская водка», хлорсульфоновая кислота, горячая азотная кислота, концентрированные щелочи. Политетрафторэтилен нерастворим и не набухает ни в одном из известных растворителей, за исключением 81 фторированного керосина. Фторопласт-4 имеет низкий коэффициент трения. Это свойство полимера используют при изготовлении втулок подшипников скольжения. Кроме того, из фторопласта-4 изготавливают электро- и радиотехнические изделия, пленки, волокна, уплотнительные детали. Сложные пластические массы. Фенопласты относятся к пластическим массам, получаемым на основе поликон-денсационных фенолоформальдегидных смол.

Стеклопластики - высокопрочные конструкционные материалы, получаемые при использовании стекловолоконных наполнителей. Связующими для получения пластмасс этого класса (стекловолокнитов, стеклотекстолитов, и др.) служат полимеры с линейным строением, которые в процессе формования могут образовывать сетчатую структуру. По ударной прочности стеклопластики в ряде случаев превосходят ударную прочность стали, дуралюминия, титана. Они хорошо противостоят действию ударных и динамических нагрузок и способны гасить колебания элементов конструкции.

Стеклотекстолит получают из стеклянной ткани и связующего. Он применяется как конструкционный и электроизоляционный материал. По удельной прочности стеклотекстолиты не уступают, а в ряде случаев даже превосходят удельную прочность стали, дуралюминия и титана. Эти материалы хорошо противостоят действию ударных и динамических нагрузок, т. е. способностью гасить колебания элементов конструкции.

Резина

Резина относится к важнейшим конструкционным материалам, применяемым в различных отраслях промышленности. Ассортимент изделий из резины достаточно широк— шины, приводные ремни, втулки, гибкие шланги, электроизоляционные материалы. Для получения резины используют каучуки.

Каучуки— это высокомолекулярные соединения, отличающиеся способностью к большим обратимым нагрузкам при обычных и пониженных температурах. Высокая эластичность каучука объясняется свернутым строением молекул полимера, которые при растяжении распрямляются, а при снятии нагрузки вновь свертываются. Натуральные и синтетические каучуки служат основным сырьем для получения резины, резинотехнических изделий, изделий специального назначения и т. д.

Резина— материал, способный к большим (до 1000%) обратным высокоэластичным деформациям. Высокая эластичность резины определяется свойствами каучуков, содержание которых в резине колеблется от 10 до 98%. В состав резиновой смеси, кроме каучуков, вводят различные вещества органического и минерального происхождения: вулканизирующие вещества, наполнители, пластификаторы, красители.

Процесс получения резиновых изделий включает ряд операции, но основная и самая сложная операция при производстве резины — это операция 82 вулканизации, которой подвергаются все изделия, полученные из резиновой смеси, для закрепления приданной им формы. В зависимости от количества вулканизатора получают мягкую резину или твердую (эбонит). Она проводится при 125—180°С в прессах и других аппаратах при невысоком давлении в атмосфере горячего воздуха, насыщенного пара или перегретой водой, токами высокой частоты без давления. В процессе вулканизации происходит сшивание молекулярных цепей эластомера между линейными макромолекулами

Конструкционные материалы на основе графита

Применение конструкционных материалов на основе графита связано с присутствием для этих материалов комплексом ценных физико-химических и механических свойств, в частности, с жаропрочностью, высокой электро- и теплопроводностью, химической стойкостью, малым коэффициентом трения. Наряду с природным графитом, широко используются искусственные разновидности графита, получаемые в электропечах из нефтяного кокса и каменноугольного пека. Процесс изготовления графитовых изделий сложен. Графитовые материалы имеют низкий модуль упругости, т. е. повышенную хрупкость, поэтому конструкции из графита обязательно должны быть защищены от ударных воздействий.

Композиционные материалы

Композиционными называют сложные материалы, в состав которых входят сильно отличающиеся по свойствам нерастворимые или малорастворимые друг в друге компоненты, разделенные в материале ярко выраженной границей.

Композиционные материалы (КМ) по удельной прочности, жесткости, прочности при высокой температуре, сопротивлению усталостному разрушению и другим свойствам значительно превосходят многие металлические сплавы. Их преимущество заключается в том, что уровень свойств заранее проектируется и реализуется в процессе изготовления, при этом КМ придают форму готовой детали (изделия). Принцип создания КМ заимствован у природы: стволы деревьев, растений, кости человека.

Свойства КМ зависят от свойств компонентов и прочности связи между ними. Основой КМ служат металлы и сплавы, углеродные, керамические материалы - это *матрица*. Компонент, непрерывный во всем объеме композиционного материала, называется матрицей.

Компонент или компоненты прерывистые, разъединенные матрицей, называются арматурой или армирующим компонентом, или, иногда, наполнителем. *Наполнители* — равномерно распределенные в матрице компоненты — их называют упрочнителями. По прочности, твердости, модулю упругости они должны превосходить свойства матрицы. Свойства КМ зависят от формы, размера, количества и характера распределения наполнителя (схема армирования). Понятие «армирующий» означает «введенный в материал с целью изменения его свойств», но не несет в себе однозначного понятия «упрочняющий».

КМ классифицируются по нескольким основным признакам: а) материалу матрицы и армирующих компонентов; б) структуре: геометрии и расположению компонентов (структурных составляющих); в) методу получения; г) области применения.

Материал матрицы и армирующих компонентов. Характеристика КМ по материалу матрицы и армирующих компонентов указывает на их физико-химическую природу. В настоящее время по материалу матрицы различают:

1) *Металлические КМ* или *КМ на основе металлов и сплавов*. Чаще всего используются алюминий, магний, титан, медь и сплавы на их основе. Также делаются попытки использовать в качестве матрицы высокопрочные стали, тугоплавкие металлы и сплавы.

2) *КМ на основе интерметаллидов*, когда в качестве матрицы используются интерметаллиды — химические соединения металлов с металлами. Это относительно новый класс КМ, в котором в качестве материала матрицы используются жаропрочные интерметаллиды Ti_3Al , $TiAl$, $NiAl$, Ni_3Al и другие.

3) *Керамические КМ*. В качестве матрицы этих материалов используются неорганические соединения оксидов, карбидов, нитридов (класс супер жаропрочных материалов).

4) *КМ на основе неметаллических компонентов*. Это прежде всего КМ на основе углерода, которые считаются одними из самых перспективных КМ, особенно в сочетании с углеродными волокнами.

5) КМ с матрицей из полимеров. Эпоксидные, полиэфирные и некоторые другие термоактивные смолы, а также полимерные термопласты являются

наиболее широко распространенной группой конструктивных композитов. В качестве армирующих компонентов (наполнителей) полимерных композиционных материалов (ПКМ) обычно применяют твердые наполнители: непрерывные и дискретные волокна различной природы, ткани и нетканые материалы на основе этих волокон. Наибольшее распространение получили пластики, армированные стеклянными, углеродными, органическими, борными и некоторыми другими видами волокон.

Список литературы

1. Коровин Н.В., Масленникова Г.Н., Мингулина Э.И., Филиппов Э.Л. Общая химия. – М.: Высшая школа, 2005.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. Учебное пособие для вузов./Под ред. А.И.Ермакова.- М.: Юрайт, 2011.
3. Султанбаева Б.М. Химия. Учебное пособие для студентов энергетических специальностей.- Алматы: АУЭС, 2011, 80 с.
4. Султанбаева Б.М., Каленова Ж.А. Химия. Конспект лекций для студентов специальностей 5В071800 – Электроэнергетика, 5В081200 – Энергообеспечение сельского хозяйства – Алматы: АУЭС, 2014.
5. Султанбаева Б.М., Каленова Ж.А. Химия. Методические указания к выполнению лабораторных работ для студентов специальностей 5В071800 – Электроэнергетика, 5В081200 – Энергообеспечение сельского хозяйства – Алматы: АУЭС, 2014.
6. Гуляев А.П., Гуляев А.А. Металловедение / Учебник для вузов. 7-е изд. перераб. и доп. - М.:ИД Альянс, 2011. -644 с.
7. Матюнин В.М. Металловедение в теплоэнергетике. - М.: МЭИ, 2008.- 328 с.
8. Джаманкулова Н.О., Мусабеков Р.А. Материаловедение: Учебное пособие -Алматы: АУЭС, 2016. -84 с.
9. Джаманкулова Н.О. «Материаловедение». Конспект лекций для студентов всех форм обучения специальности 5В071700- Теплоэнергетика. - Алматы: АУЭС, 2010. - 62 с.
http://libr.aues.kz/facultet/tef/kaf_pt/13/umm/pte_3.htm
10. Ж.А. Каленова. Материаловедение. Методические указания по выполнению лабораторных работ для студентов специальности 5В071700 – Теплоэнергетика – Алматы: АУЭС, 2018. – 34с.
http://libr.aues.kz/facultet/101_TEF/111_Kafedra_promishlennoy_teploenergetiki/4_14_Materialovedenie/xf63dlubAz2IjVXyTNB1G5sF8iHvw7.pdf
11. Ж.А. Каленова. Конструкционные материалы теплоэнергетики. Конспект лекций для студентов специальности 5В071700 –Теплоэнергетика. – Алматы: АУЭС, 2018. – 54с.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник, Том 1. /Под.ред. Лякишева Н.П. -М.: Машиностроение, 1996. -997с.
13. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник, Том 2. /Под.ред. Лякишева Н.П. -М.: Машиностроение, 1997. -1023с.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник, Том 3. /Под.ред. Лякишева Н.П. -М.: Машиностроение, 2000. -448с.

Содержание

1	Введение	3
2	Основные понятия и законы химии	4
3	Строение вещества. Периодический закон и периодическая система. Классы неорганических соединений	7
4	Химическая связь и химическое равновесие	19
5	Скорость химических реакций	21
6	Энергетика химических процессов	25
7	Растворы	29
8	Окислительно-восстановительные реакции	33
9	Электролиз и коррозия металлов	37
10	Химия элементов и их важнейших соединений	42
11	Металловедение - составная часть материаловедения	46
12	Строение и свойства материалов	51
13	Классификация конструкционных материалов	60
14	Структурные составляющие сплавов	67
15	Основные виды диаграмм состояния. Диаграммы состояния двухкомпонентных сплавов	75
16	Железо и его сплавы	79
17	Конструкционные материалы из цветных металлов	84
18	Изоляционные, смазочные и кровельные материалы для теплоэнергетического оборудования	94
19	Неметаллические конструкционные материалы	98
	Список литературы	105

Каленова Жан Абдраховна

ХИМИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Учебное пособие

Редактор

Жанабаева Е.Б.

Подписано в печать ___ 2022
Тираж 100 экз. Формат 60×84 1/16

Бумага типографская №2
Уч.- изд.л. 7,0. Заказ № _____
Цена 3500 тенге.

Некоммерческое АО «АУЭС имени Гумарбека Даукеева»
г.Алматы, ул. Байтурсынова, 126/1

Копировально-множительное бюро
некоммерческого акционерного общества
«Алматинский университет энергетики и связи»
г.Алматы, ул. Байтурсынова, 126/1