

PGS. PTS. HOANG TRONG BA

SỬ DỤNG VẬT LIỆU PHI KIM LOẠI trong ngành cơ khí



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

PGS. PTS. HOÀNG TRỌNG BÁ

SỬ DỤNG VẬT LIỆU PHI KIM LOẠI trong ngành cơ khí



**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC KỸ THUẬT
1998**

LỜI NÓI ĐẦU

Các chi tiết máy móc phục vụ cho các ngành sản xuất khác nhau được chế tạo không những bằng các vật liệu kim loại, hợp kim mà còn từ cả các vật liệu phi kim loại. Giảm nhẹ trọng lượng của máy móc, nhất là các máy phục vụ trong ngành giao thông vận tải, hàng không, du hành vũ trụ, v.v... có ý nghĩa rất lớn về kinh tế và kỹ thuật.

Với trình độ khoa học kỹ thuật ngày càng cao, ngành cơ khí cho phép chế tạo các vật liệu phi kim loại có độ bền cao hơn, dần dần có thể thay thế một số chi tiết máy bằng kim loại. Về một số mặt, vật liệu phi kim loại có nhiều ưu điểm so với vật liệu kim loại như cách điện, cách nhiệt, chịu ăn mòn hóa học v.v... nên tỷ lệ các chi tiết bằng phi kim loại trong máy móc hiện nay ngày càng tăng.

Trong chương trình đào tạo cán bộ kỹ thuật và công nhân cơ khí của nước ta từ trước tới nay phần vật liệu phi kim loại được giới thiệu rất ít. Tài liệu về các vật liệu phi kim loại hiện nay ít và rải rác, do đó trong quá trình chế tạo, vận hành, sửa chữa máy móc, cán bộ, công nhân gặp nhiều khó khăn khi nghiên cứu chế tạo thay thế. Để đáp ứng yêu cầu đó, tác giả cuốn sách này muốn trình bày một cách tương đối tổng hợp các vật liệu phi kim loại được dùng trong ngành chế tạo cơ khí. Tuy vậy vì nội dung sách liên quan đến nhiều lĩnh vực chuyên môn khác xa nhau nên quyển sách không thể đi quá sâu vào từng lĩnh vực, nhất là không thể đi sâu về mặt khai thác và chế tạo từng loại vật liệu, mà chỉ đề cập đến các lĩnh vực sử dụng, sửa chữa và chế biến, gia công trên cơ sở đã có vật liệu sơ chế. Chúng tôi hy vọng rằng tài liệu này sẽ giúp các cán bộ, công nhân, học sinh, sinh viên ngành cơ khí và một số ngành khác liên quan có thêm tài liệu để nghiên cứu và thực hành.

Do trình độ chuyên môn có hạn nên tác giả rất mong bạn đọc góp ý để lần tái bản có thể bổ sung cho cuốn sách đầy đủ và hợp lý hơn.

TÁC GIẢ

CHƯƠNG 1

NHỮNG KHÁI NIỆM VỀ VẬT LIỆU POLIME

1.1. Phân biệt các vật liệu cơ khí

Trong ngành cơ khí và các lĩnh vực công nghiệp khác, các vật liệu dùng để chế tạo máy móc và các vật dụng phục vụ đời sống hàng ngày ở trạng thái rắn được phân ra các loại vật liệu kim loại, vật liệu gốm, vật liệu polime.

Vật liệu kim loại: Có cấu tạo tinh thể, là vật liệu dẫn điện, dẫn nhiệt, sự liên kết giữa các tinh thể rất bền vững nên có các tính chất cơ khí cao như độ bền, độ cứng, độ dẻo, độ dai va đập, tính chịu nhiệt đều cao.

Vật liệu gốm: Gồm các hạt có cấu tạo tinh thể được ép lại thành một khối, sau khi thiêu kết chúng liên kết với nhau. Tùy thuộc tính chất của các hạt và lực ép mà tính chất vật liệu gốm có thể khác nhau. Vật liệu gốm có thể dẫn điện hoặc không dẫn điện, nhưng nói chung có điện trở lớn. Tính chịu nhiệt cao, độ cứng cao so với kim loại nói chung. Vật liệu gốm có thể là phi kim loại, chất bán dẫn hoặc mang tính kim loại mờ nhạt.

Vật liệu polime: Là các vật liệu phi kim loại ở trạng thái vô định hình, nói chung có tính cách nhiệt, cách điện, chịu các môi trường hóa học tốt, nhưng tính chịu nhiệt không cao. So sánh với vật liệu kim loại và gốm thì vật liệu polime có ưu điểm là rất nhẹ và có nhiều đặc tính kỹ thuật quan trọng khác mà vật liệu kim loại khó đạt được.

1.2. Khái niệm về polime

Polime hay còn gọi là vật liệu cao phân tử là các vật thể mà đại phân tử của nó gồm nhiều mắt xích cơ bản có tổ chức giống nhau.

Từ polime xuất phát từ chữ Hy Lạp: *polimeros* (*poli* = nhiều; *meros* = phần).

Mỗi mắt xích cơ bản gọi là một đơn phân hay monome. Vì khối lượng phân tử của polime rất lớn nên mỗi phân tử được gọi là một đại phân tử. Khối lượng đại phân tử của polime có thể từ 5000 trở lên.

Với kích thước của các đại phân tử như vậy nên tính chất của polime không những được xác định do thành phần hóa học của chúng mà còn do sự phân bố tương đối giữa các mắt xích và do cấu tạo của chúng trong từng mắt xích.

Dại phân tử của polime là những mạch gồm những mắt xích riêng biệt liên kết nhau như một bó. Tiết diện ngang của mạch chỉ vài angstrông (Å) còn chiều dài tới vài nghìn Å. Do đó polime có một đặc tính cơ bản là tính dẻo (có thể uốn tùy ý). Dẻo là tính được hạn chế bởi kích thước của một đoạn - là phần cứng (không thay đổi) gồm một mắt xích. Tính dẻo là một trong những đặc tính nổi bật của polime.

Các đại phân tử của polime có thành phần hóa học giống nhau, nhưng thường có kích thước khác nhau. Hiện tượng đó làm phân tán các đặc tính cơ lý của vật liệu và được gọi là sự đa tán.

Dại phân tử có thể được tạo thành từ các đơn phân giống nhau về cấu tạo hóa học hoặc có thể khác nhau. Khi gồm các đơn phân giống nhau thì được gọi là homopolime. Trong trường hợp gồm các đơn phân khác nhau thì gọi là copolime.

Khi mạch cơ bản của polime được cấu tạo bởi các nguyên tử cùng loại thì gọi là polime đồng mạch, nếu bằng các nguyên tử khác loại gọi là polime dị mạch.

Polime ở dạng lập thể (mạch không gian) có giá trị lớn khi tất cả các mắt xích và các chất thay thế phân bố trong không gian theo một trật tự nhất định và tạo cho polime có các tính chất cơ lý cao. Polime có khả năng thay đổi sự phân bố theo không gian gọi là polime điều chỉnh được (khác với một số loại không điều chỉnh được).

1.3. Phân loại polime

1.3.1. Phân loại theo trạng thái tự nhiên

Chia ra polime thiên nhiên và polime nhân tạo.

Polime thiên nhiên gồm có cao su thiên nhiên, xenlulô, mica, amiang, graphit thiên nhiên.

Polime nhân tạo hay còn gọi là *polime tổng hợp* là loại quan trọng nhất hiện nay như các loại chất dẻo, cao su nhân tạo...

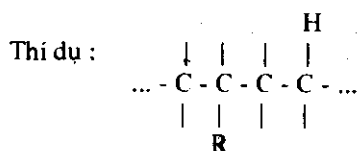
1.3.2. Phân loại theo thành phần

Có polime hữu cơ, polime vô cơ và polime hữu cơ phần tử (polime hữu cơ một phần).

1.3.2.1. Polime hữu cơ

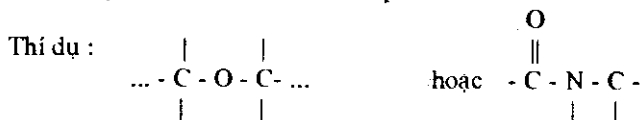
Là polime có mạch cơ bản là một hydrocacbon.

Nếu mạch phân tử cơ bản chỉ gồm các nguyên tử C thì gọi là polime mạch cacbon. Trong đó các nguyên tử cacbon nối với các nguyên tử H hoặc các gốc hữu cơ khác.



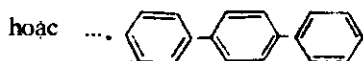
R : gốc hữu cơ (radical)

Trong polime dị mạch, mạch cơ bản gồm các nguyên tử C và các nguyên tử khác làm thay đổi rất lớn tính chất của polime.



Khi nối với các nguyên tử C trong mạch, các nguyên tử H làm tăng tính uốn của mạch, do đó làm tăng tính dẻo của polime (như đối với các sợi và màng chất dẻo) các nguyên tử P và Cl làm tăng tính chịu nóng, nguyên tử S làm tăng tính chống thấm (thí dụ trong cao su), F làm tăng tính bền hóa học...

Một số polime mạch cacbon và dị mạch có thể có hệ thống liên kết liên hợp như : $\dots - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} -$



Năng lượng mạch liên hợp lớn hơn loại đồng mạch. Thí dụ : năng lượng liên kết C-C là 80Kcal/mol. Trong lúc đó năng lượng liên kết giữa các mạch liên hợp đến 100 - 110Kcal/mol. Do đó làm tăng tính ổn định khi nung nóng.

Polime hữu cơ gồm các loại chất dẻo và cao su.

1.3.2.2. Polime vô cơ

Là các polime mà trong mạch cơ bản của chúng không có các hydrocacbon, thí dụ thủy tinh silicat, gốm, mica, amiăng. Thành phần cơ bản của các polime vô cơ là các loại oxyt silic, oxyt nhôm, oxyt magie, oxyt canxi...

Trong silicat có hai loại liên kết : Các nguyên tử trong mỗi mắt xích nối với nhau bằng liên kết đồng hóa trị (Si-O), còn liên kết giữa các mắt xích là liên kết ion. Do đó tính chất của các chất này thay đổi trong phạm vi rất rộng : từ sợi thủy tinh (có tính giòn) đến các màng dẫn nhiệt. Polime vô cơ có mật độ cao, bền nhiệt. Nhưng thủy tinh và gốm thì giòn, không chịu tải trọng động.

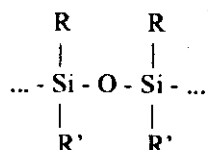
Graphit thuộc loại polime vô cơ nhưng lại có mạch cacbon.

1.3.2.3. Polime hữu cơ phân tử

Là polime mà trong mạch cơ bản chứa các nguyên tử vô cơ như Si, Ti, Al ... Các nguyên tử này nối với các gốc hữu cơ như metyl ($-\text{CH}_3$), phenyl ($-\text{C}_6\text{H}_5$), etyl ($-\text{C}_2\text{H}_5$).

Các gốc hữu cơ cho vật liệu tính bền và dẻo, còn các nguyên tử vô cơ cho tính chịu nhiệt cao. Trong thiên nhiên không có các loại vật liệu này mà chỉ tạo được bằng cách tổng hợp nhân tạo.

Thí dụ : Đại diện cho nhóm này là hợp chất silic hữu cơ có cấu trúc :



Giữa các nguyên tử silic và oxy có liên kết hóa học bền, liên kết siloxan Si-O có năng lượng 89,3 Kcal/mol. Từ đó tính bền nhiệt của nhựa silic hữu cơ, hoặc cao su siloxan cao hơn mặc dù tính đàn hồi và tính dẻo kém hơn so với nhựa hữu cơ và cao su thiên nhiên. Polime chứa trong mạch cơ bản các nguyên tử Ti, O gọi là polititanoxan, mạch cơ bản chứa Ti, O, Si gọi là polititansiloxan hữu cơ.

1.3.3. Phân loại theo hình dáng đại phân tử

Chia ra polime mạch thẳng, polime mạch phân nhánh, polime mạch phẳng, polime mạch dài hay mạch hình thang, polime không gian hay mạch lưới (hình 1-1).

1.3.3.1. Polime mạch thẳng

Có đại phân tử là một chuỗi các mắt xích nối nhau theo đường díc đạc hay hình xoắn ốc (hình 1-1a).

Đại phân tử cuộn cong (hình bó) có độ bền cao dọc theo các mắt xích và độ bền thấp giữa các phân tử. Do đó làm cho vật liệu có tính đàn hồi và bị biến mềm khi nung nóng nhưng khi nguội thì cứng lại.

Nhiều polime loại này hòa tan trong các dung môi. Khi mật độ "bó" của các phân tử trong một đơn vị thể tích tăng thì độ bền và nhiệt độ biến mềm tăng nhưng khả năng hòa tan trong dung môi giảm, ví dụ thuộc loại này có poliêtylen (PE), poliamid (PA)...

1.3.3.2. Polime mạch nhánh (polime phân nhánh)

Cũng là polime mạch thẳng nhưng trong đại phân tử có thêm các nhánh (hình 1-1b).

Sự phân nhánh làm cản trở sự xích lại gần nhau của các phân tử, do đó làm giảm liên kết giữa các phân tử và làm giảm "mật độ bó". Loại này có độ bền thấp, dễ nóng chảy và dễ hòa tan hơn. Thí dụ : poliizobutylen (PIB).

1.3.3.3. Polime mạch hình thang

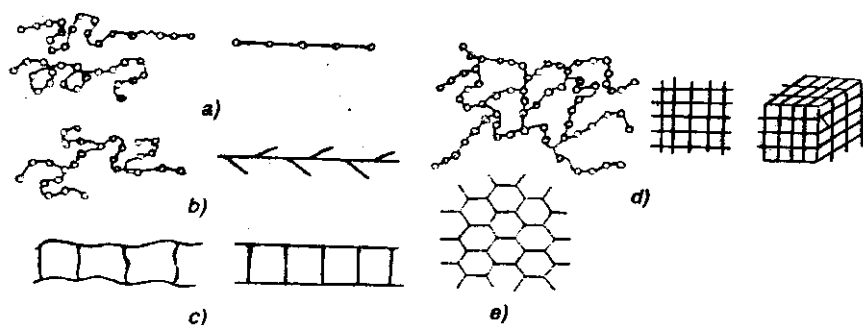
Gồm có hai mạch nối với nhau bằng liên kết hóa học. Khi cắt đứt các đại phân tử polime hình thang phải phá hủy liên kết ở ít nhất là hai chỗ theo quy luật ngẫu nhiên. Do đó chúng bền hơn loại mạch thẳng (một mạch). Loại này không hòa tan trong các dung môi hữu cơ tiêu chuẩn, có tính ổn định nhiệt cao hơn và cứng hơn. Thí dụ polime silic hữu cơ (hình 1-1c).

1.3.3.4. Polime không gian

Polime lưới có liên kết hóa học bền khi liên kết các đại phân tử với nhau theo hướng cắt ngang, trực tiếp hoặc thông qua các góc. Do liên kết các đại phân tử như vậy nên chúng có mật độ rất khác nhau. Loại polime lưới thua mất khả năng hòa tan và nóng chảy. Chúng có tính đàn hồi (cao su mềm). Loại polime không gian lưới dày : cứng, có tính chịu nhiệt cao, không hòa tan (hình 1-1d).

1.3.3.5. Loại polime lưới

Còn có polime phân lớp, có cấu trúc mặt phẳng hai chiều. Thí dụ graphite (hình 1-1e)



Hình 1.1. Hình dáng các đại phân tử của polime.

1.3.4. Phân loại theo trạng thái pha

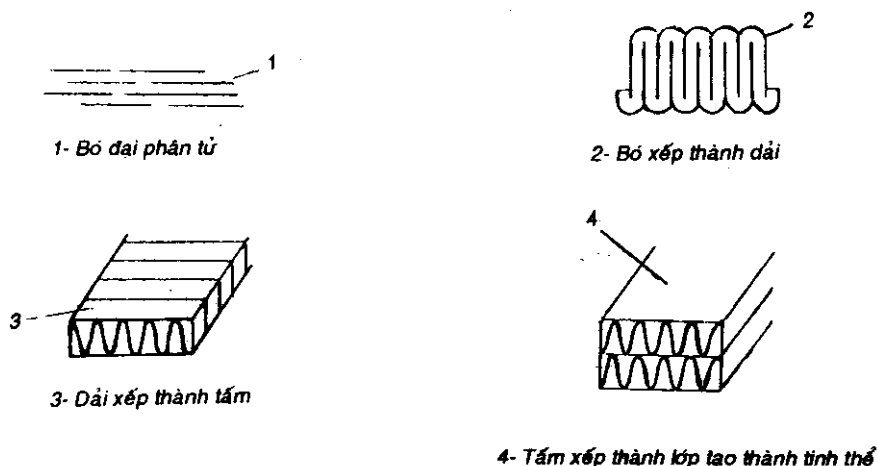
Theo trạng thái pha polime được chia làm 2 loại : polime vô định hình (hay polime 1 pha) và polime tinh thể (hay polime hai pha).

Theo phân tích Ronghen và kính hiển vi điện tử, thực ra các đại phân tử trong polime không phân bố hỗn loạn mà có trật tự, liên quan với nhau. Tổ chức tạo thành do sự sắp xếp khác nhau của các phần tử gọi là siêu phân tử.

Sự trật tự hóa trong tổ chức được xác định bằng tính uốn của các đại phân tử mạch thẳng hoặc mạch nhánh sẽ làm thay đổi hình dáng, xếp xen kẽ theo từng phần.

Polime vô định hình là loại có một pha, tạo nên từ các phân tử của mạch, xếp thành từng bó. Mỗi bó gồm nhiều dây đại phân tử phân bố nối tiếp nhau. Các bó có khả năng dịch chuyển tương đối với nhau giữa các phân tử nằm cạnh nhau.

Polime vô định hình cũng có thể tạo nên từ các mạch cuộn thành từng cuộn tròn gọi là "quả cầu". Tổ chức cấu của polime có cơ tính không cao. Khi tăng nhiệt độ các quả cầu duỗi lại thành dạng thẳng, làm tăng cơ tính của polime. Polime tinh thể được tạo thành nếu các đại phân tử của chúng đủ cong và có thể điều chỉnh được. Ở những điều kiện tương ứng, chuyển biến pha xảy ra trong các bó và tạo thành mạng tinh thể không gian. Sự tạo thành tinh thể có thể biểu diễn theo sơ đồ hình 1-2.



Hình 1.2. Quá trình tinh thể hóa của polime.

Các bó (1) xếp thành dải (2) bằng cách xoay bó nhiều lần theo 180° . Sau đó các dải liên kết với nhau theo các mặt bên của mình để tạo thành tấm (3). Các tấm này xếp thành lớp và tạo thành các tinh thể.

Trong trường hợp khi sự tạo thành các tinh thể khối từ các phân tử cấu trúc nhỏ hơn gặp khó khăn, thì các hình cầu được tạo thành. Polime có cấu trúc hình cầu phổ biến hơn. Kích thước của chúng từ vài chục micromet đến vài milimet. Thí dụ các loại chất dẻo polyetylen, polipropylen, poliamid là những chất dẻo tinh thể.

Sự kết tinh được thực hiện trong một khoảng nhiệt độ nhất định. Ở điều kiện thông thường sự kết tinh không xảy ra. Trong thực tế trong polime đã được tinh thể

hóa thường có hai pha : pha tinh thể và pha vô định hình. Tỷ số thể tích giữa các vùng kết tinh và thể tích của cả khối polime gọi là "mức độ tinh thể hóa". Mức độ tinh thể hóa càng cao thì polime có tính ổn định nhiệt càng cao, độ cứng và độ bền càng cao. Thí dụ polyetylen mạch thẳng mức độ tinh thể hóa 75-80%, trong loại mạch nhánh là 60%.

1.3.5. Phân loại theo mức độ phân cực

Được chia ra polime phân cực và polime không phân cực.

Ở các phân tử polime không phân cực, đám mây điện tử có tác dụng cố định các nguyên tử, được phân bố giữa các phân tử ở mức độ giống nhau. Ở những phân tử đó trung tâm kéo của các hạt tích điện khác dấu trùng với nhau.

Ở các phân tử polime phân cực, đám mây điện tử chung dịch chuyển về phía các nguyên tử có điện tích âm hơn. Do đó trung tâm kéo của các hạt tích điện khác dấu nhau không trùng nhau.

Sự phân cực của polime được đánh giá bằng momen lưỡng cực, ký hiệu là μ , bằng tích của điện tích nguyên tố q (điện tích của một điện tử) trên khoảng cách l giữa các tâm kéo của các hạt mang điện âm và dương.

Như vậy $\mu = ql$.

Điện tích của một điện tử $q = 4,8 \cdot 10^{-10}$ đơn vị tĩnh điện, khoảng cách l khoảng 10^{-8} cm (1 \AA). Giá trị momen lưỡng cực μ khoảng 10^{-18} đơn vị tĩnh điện $\times \text{ cm}$. Các giá trị này còn được đo bằng đơn vị Debye (D). Thí dụ :

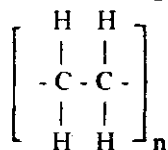
C-H : $\mu = 0,2D$; C-N : $\mu = 0,4D$; C-O : $\mu = 0,9D$;

C-F : $\mu = 1,83D$; C-Cl : $\mu = 2,05D$

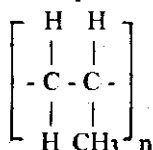
Điều kiện đầu tiên để phân cực polime là sự có mặt của các mối liên kết phân cực ở trong polime (các phân nhóm C-Cl; C-F; -OH). Điều kiện thứ hai là sự bất đối xứng trong tổ chức. Sự phân bố đối xứng của các nhóm chức năng tạo cho polime không phân cực vì momen lưỡng cực của các mối liên kết nguyên tử bù cho nhau.

Thí dụ :

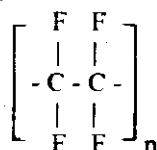
a) Polime không phân cực (các phân tử đối xứng)



polietylen

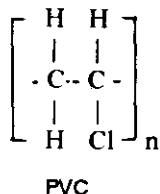


polipropylen



teflon-4

b) Polime phân cực : Trong polivinyl clorua (PVC) phân tử không đối xứng, mômen lưỡng cực C-H (0,2D) và C-Cl (2,05D) không bù cho nhau được. Độ phân cực có ảnh hưởng đến tính chất của polime



Thí dụ : Các polime không phân cực (chủ yếu trên cơ sở các hydrocacbon) là chất điện môi chất lượng cao. Tính chất của các polime không phân cực ở nhiệt độ thấp ít bị xấu đi, chịu lạnh tốt.

Tính phân cực, trong khi làm tăng lực kéo giữa các phân tử, làm cho polime cứng, chịu nhiệt, khó hòa tan vào các dung môi. Polime phân cực dùng làm chất điện môi chỉ trong một phạm vi tần số hạn chế (tần số thấp). Ngoài ra polime phân cực có đặc trưng là chịu lạnh kém (thí dụ : polivinylclorua chỉ chịu lạnh từ -10° đến -20°C).

1.3.6. Phân loại theo khả năng chịu nhiệt

Chia ra polime nhiệt dẻo và polime nhiệt rắn.

Polime nhiệt dẻo : Khi nung nóng thì mềm ra, thậm chí chảy lỏng, khi để nguội thì cứng lại. Quá trình này thuận nghịch, tức là vật liệu không thay đổi bản chất hóa học.

Tổ chức đại phân tử loại này là mạch thẳng và mạch nhánh. Đại diện loại này là polyetylen, polistiren, polyamid...

Polime nhiệt rắn : Ở giai đoạn đầu có tổ chức mạch thẳng và khi nung nóng thì mềm ra. Sau đó do phản ứng hóa học mà đông cứng lại (tạo thành tổ chức không gian) và trở thành vật liệu cứng. Trạng thái đông cứng của polime gọi là "cứng ổn định". Thí dụ : nhựa fenolformaldehyd...

1.4. Tính chất của polime

Đặc điểm cấu trúc của polime có ảnh hưởng lớn đến tính chất cơ, lý, hóa của chúng.

1.4.1. Tính nóng chảy và hòa tan

Do trọng lượng phân tử lớn nên polime không có khả năng chuyển thành trạng thái hơi. Khi nung nóng chúng không thể chuyển thành chất lỏng có độ nhớt thấp. Các polime có mạch không gian có tính ổn định nhiệt cao và hầu như không chảy lỏng. Các polime có trọng lượng phân tử dưới $(300-400) \cdot 10^3$ và độ phân cực thấp có khả năng hòa tan trong một số dung môi, nhưng quá trình hòa tan xảy ra chậm dưới dạng trương nở và tạo thành một dung dịch đặc sệt. Nếu trọng lượng phân tử lớn và có độ phân cực mạnh thì polime trở nên không hòa tan trong bất kỳ dung môi hữu cơ nào.

Sự đa tán có trong polime dẫn đến sự phân tán mạnh các chỉ tiêu khi xác định các tính chất cơ lý của vật liệu polime.

1.4.2. Cơ tính của polime

Cơ tính của polime (tính đàn hồi, tính bền) phụ thuộc vào cấu tạo, nhiệt độ và các trạng thái vật lý của nó. Khi thay đổi nhiệt độ, polime có thể tồn tại ở ba trạng thái vật lý khác nhau : trạng thái thủy tinh hóa, trạng thái đàn hồi cao và trạng thái chảy nhớt (hay chảy dẻo).

Trạng thái thủy tinh hóa : Là trạng thái rắn, vô định hình (các nguyên tử có trong mạch phân tử ở trạng thái dao động quanh vị trí cân bằng, không xảy ra hiện tượng chuyển động của các mắt xích và dịch chuyển của các đại phân tử).

Trạng thái đàn hồi cao : Chỉ có ở trong polime cao phân tử, đặc trưng bằng khả năng thay đổi thuận nghịch hình dạng của các vật liệu chịu tải không lớn (các mắt xích dao động và các đại phân tử có khả năng uốn).

Trạng thái chảy nhớt : Gần trạng thái chảy lỏng nhưng ở đây có độ sệt rất cao (toàn bộ các đại phân tử đều có thể dịch chuyển).

Khi thay đổi nhiệt độ các polime mạch thẳng và mạch nhánh có thể chuyển từ trạng thái vật lý này sang trạng thái vật lý khác. Polime có cấu trúc không gian chỉ tồn tại ở trạng thái thủy tinh hóa. Polime không gian lưới thưa cho phép ở trạng thái thủy tinh hóa hoặc đàn hồi cao.

Các trạng thái vật lý khác nhau của polime kể trên phát hiện được khi thực hiện những quá trình biến dạng khác nhau theo nhiệt độ.

Quan hệ có tính chất sơ đồ giữa các biến dạng thực hiện sau một thời gian xác định dưới tác dụng của một ứng suất cho trước với nhiệt độ gọi là *đường cong cơ nhiệt* (hình 1-3). Trên đồ thị có 3 vùng ứng với 3 trạng thái vật lý :

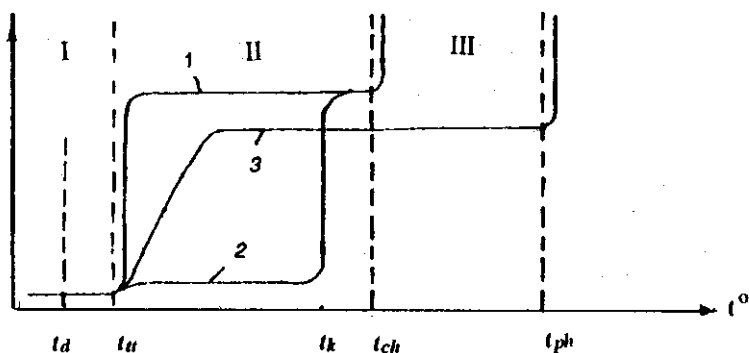
Vùng I : Trạng thái thủy tinh hóa.

Vùng II : Trạng thái đàn hồi cao .

Vùng III : Trạng thái chảy nhớt.

Sự chuyển từ một trạng thái này sang trạng thái khác xảy ra trong một khoảng nhiệt độ, lúc này tính chất nhiệt động của polime thay đổi dần dần. Nhiệt độ trung bình của vùng chuyển tiếp gọi là nhiệt độ chuyển tiếp. Nhiệt độ chuyển từ trạng thái thủy tinh hóa sang trạng thái đàn hồi cao và ngược lại gọi là nhiệt độ thủy tinh hóa (ký hiệu t_H), chuyển từ trạng thái đàn hồi cao sang trạng thái chảy nhớt và ngược lại gọi là *nhiệt độ chảy* (hay chảy nhớt) (ký hiệu t_{ch}).

Vùng I đặc trưng bằng sự phân bố không trật tự nhưng đã được cố định của các phân tử và các mắt xích của mạch bị hạn chế khả năng chuyển động. Đây là vùng biến dạng đàn hồi. Giá trị biến dạng nhỏ 2-5%, modun đàn hồi khoảng 200-600KG/mm² (20-60.10³ KG/cm²). Điểm t_H nằm thấp hơn t_H gọi là *nhiệt độ biến dòn*.



- 1- Polime mạch thẳng không tinh thể hóa
 2- Polime tinh thể hóa
 3- Polime không gian lưới thưa.

Hình 1-3. Các đường cong cơ nhiệt của polime.

Ở thấp hơn t_d polime trở nên giòn, nghĩa là bị phá hủy khi giá trị biến dạng rất nhỏ. Sự phá hủy xảy ra do đứt các liên kết hóa học trong đại phân tử.

Thí dụ	Polimetylmetylacrilat	$t_n = +100^\circ\text{C}$	$t_d = 10^\circ\text{C}$
	Polistiren	$t_n = +100^\circ\text{C}$	$t_d = 90^\circ\text{C}$
	Polivinylclorua	$t_n = +81^\circ\text{C}$	$t_d = -90^\circ\text{C}$
	Cao su thiên nhiên	$t_n = -62^\circ\text{C}$	$t_d = -80^\circ\text{C}$

Khi tăng nhiệt độ, năng lượng chuyển động của các phân tử tăng do đó xuất hiện khả năng uốn của phân tử, lúc này polime chuyển từ vùng I sang vùng II là vùng có trạng thái đàn hồi cao.

Ở vùng II dưới tác dụng của ứng suất không lớn làm dịch chuyển các "mảnh" riêng biệt và định hướng chúng theo phương của lực tác dụng. Sau khi bỏ tải trong dưới tác dụng của lực hút giữa các phân tử, polime lại trở về hình dáng cân bằng ban đầu.

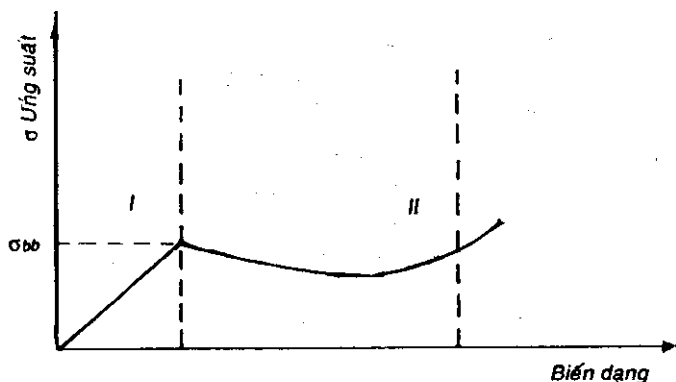
Vùng III được đặc trưng bằng sự đàn hồi thuận nghịch cao (hàng trăm phần trăm). Trong vùng này phát triển cả biến dạng đàn hồi và biến dạng đàn hồi cao. Gần nhiệt độ t_{ch} ngoài hai biến dạng đàn hồi trên còn xuất hiện biến dạng dẻo.

Trên sơ đồ đường cong cơ nhiệt của polime, đường cong 1 biểu diễn đặc tính của các polime mạch thẳng hoặc mạch nhánh không tinh thể hóa. Đường cong 2 đối với polime tinh thể hóa. Nhiệt độ t_k là nhiệt độ tinh thể hóa. Ở thấp hơn t_k polime ở trạng thái rắn nhưng có tính cứng khác nhau do sự có mặt của phần polime vô định hình. Ở nhiệt độ t_k phần tinh thể sẽ nóng chảy, đường cong cơ nhiệt có đoạn nhảy vọt và đạt đến đoạn nằm ngang của đường cong 1 tương ứng với trạng thái biến dạng đàn hồi như đối với polime không tinh thể hóa. Đường cong 3 là đối với polime không gian lưới thưa (loại cao su) các nút lưới cản trở sự dịch chuyển tương

đối của các mạch polime. Khi tăng nhiệt độ sự chảy nhớt không xảy ra, vùng đàn hồi cao được mở rộng đến nhiệt độ phân hủy, t_{ph} trở thành giới hạn trên của vùng biến dạng đàn hồi cao của loại này gọi là *hiệu độ phân hủy*.

Nhiệt độ chuyển tiếp (t_n và t_{ch}) là một trong những đặc trưng cơ bản của polime và có ý nghĩa lớn. Thí dụ các loại sợi, màng mỏng, sơn.v.v... khi sử dụng trong công nghiệp trên cơ sở các polime, phải ở trạng thái thủy tinh hóa. Còn công nghiệp cao su cần loại polime đàn hồi cao và giữ được tính chất này trong một phạm vi nhiệt độ rộng. Còn khi gia công các polime thì quá trình công nghệ phải thực hiện ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ chảy dẻo.

Quan hệ giữa ứng suất và biến dạng của polime mạch thẳng và mạch lưới có khác nhau (hình 1-4). Polime mạch thẳng ở trạng thái thủy tinh hóa có khả năng dịch chuyển một ít các "mảnh", do đó polime mạch thẳng không giòn như các vật liệu vô cơ. Khi tác dụng ứng suất tương đối lớn, trong polime ở trạng thái thủy tinh hóa có xảy ra biến dạng lớn, về bản chất gần với polime đàn hồi cao. Biến dạng này gọi là *sự đàn hồi bắt buộc*. Biến dạng đàn hồi bắt buộc có thể xuất hiện trong khoảng nhiệt độ từ t_d đến t_n , còn khi nung nóng cao hơn t_n thì biến dạng trở nên thuận nghịch, nghĩa là mẫu phục hồi hoàn toàn về kích thước ban đầu. Giảm độ kéo của polime thủy tinh hóa biểu diễn trên hình 1-4.

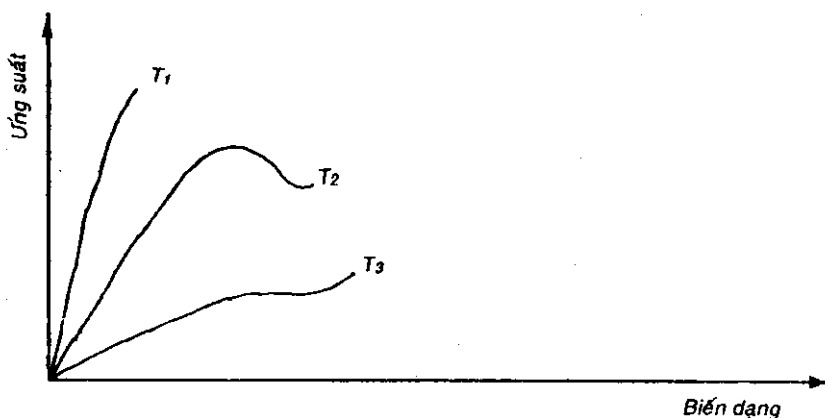


Hình 1-4. Giảm độ kéo polime thủy tinh hóa
 σ_{bb} : giới hạn đàn hồi bắt buộc.

Vùng I biến dạng đàn hồi thuận nghịch, còn trong vùng II xảy ra quá trình biến dạng đàn hồi cao. Điểm cực đại trên đường cong tương ứng điều kiện $d\sigma/de = 0$ gọi là giới hạn đàn hồi bắt buộc (ký hiệu là σ_{bb}).

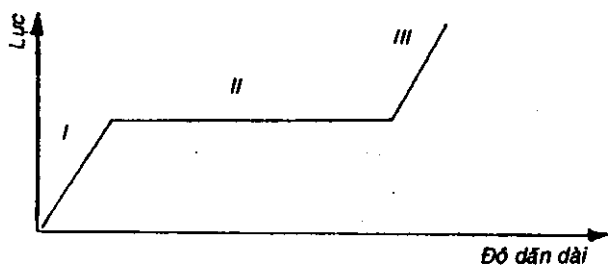
Ở nhiệt độ thấp hơn t_d polime có tổ chức sít chặt với các mối liên kết giữa các phân tử bền, do đó mất hết ưu điểm về tính uốn của mạch nên bị phá hủy giòn.

Trong khoảng nhiệt độ từ t_n đến t_{ch} , khi polime nằm ở trạng thái đàn hồi cao, giản dõ ứng suất - biến dạng có dạng đường cong chữ S đều đặn. Quan hệ ứng suất và biến dạng đối với các chất dẻo nhiệt dẻo vô định hình (như polimetylmetacrilat, polistiren, polivinylclorua,...) khi ở các nhiệt độ khác nhau và với tốc độ kéo không đổi biểu diễn trên hình 1-5.



Hình 1-5. Ảnh hưởng nhiệt độ đến đặc tính đường cong ứng suất - biến dạng của các chất dẻo nhiệt dẻo $T_1 < T_2 < T_3$.

Đối với polime tinh thể (polietylen, poliamid, polietylentereftalat,...). Sự phụ thuộc ứng suất - biến dạng biểu diễn bằng đường thẳng có đoạn chuyển tiếp rõ rệt như trên hình 1-6. Đoạn I là độ dẫn dài tỉ lệ bậc nhất với lực tác dụng. Sau đó trên mẫu xuất hiện "cổ thắt" một cách đột ngột. Sau đó sự dẫn dài tăng khi giá trị lực

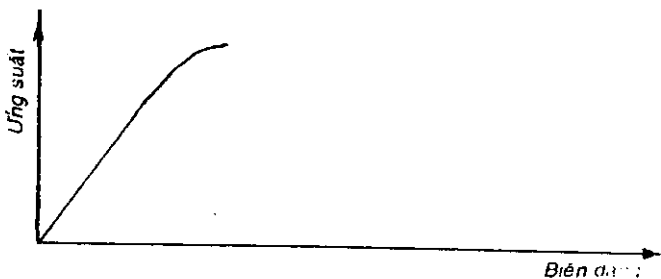


Hình 1-6.

không đổi đến một giá trị tương đối lớn. Trong giai đoạn II này "cổ thắt" được kéo dài do phần dầy của mẫu lớn hơn. Sau khi toàn mẫu biến thành "cổ thắt", quá trình chuyển sang giai đoạn III và kết thúc bằng sự đứt mẫu.

Tổ chức và tính chất của vật liệu ở vùng "cổ thắt" khác với mẫu ban đầu : các phần tử của tổ chức tinh thể được định hướng theo một hướng (xảy ra sự kết tinh lại) với sự thay đổi nhiệt độ đặc trưng của các đường cong cũng thay đổi. Ở nhiệt độ $T < t_m$, đặc trưng của các đường cong này có dạng như đường cong của polime thủy tinh hóa.

Ở polime lưới dày dưới tác dụng của tải trọng chỉ xuất hiện biến dạng đàn hồi và đàn hồi cao, thường không có biến dạng dẻo (hình 1-7) (thí dụ trong nhựa fenolfomaldehyt ở giai đoạn đông cứng). So với polime mạch thẳng thì ở loại này phần biến dạng đàn hồi chiếm phần lớn, còn biến dạng đàn hồi cao rất nhỏ. Bản chất của biến dạng đàn hồi cao trong loại này cũng như trong polime mạch thẳng gồm phần thay đổi bảo toàn góc có tính thuận nghịch của các phần tử polime, nhưng độ biến dạng cực đại khi kéo thường không quá 5-15%.



Hình 1-7. Giảm độ kéo polime mạch lưới dày.

1.4.3. Sự hóa bền định hướng

Polime ở trạng thái tinh thể hóa cũng như ở trạng thái thủy tinh hóa đều có thể định hướng để tăng độ bền. Quá trình được thực hiện khi kéo chậm polime ở trạng thái đàn hồi cao hay ở trạng thái chảy nhớt. Đại phân tử và các phần tử của tổ chức siêu phân tử được định hướng trong trường lực và tạo được tổ chức trật tự hóa cao hơn so với trạng thái không được định hướng. Sau khi đạt được mức độ định hướng mong muốn, cho hạ nhiệt xuống dưới t_m và tổ chức nhận được sẽ được cố định lại.

Trong quá trình định hướng do tác dụng tương hỗ giữa các phần tử tang, dẫn đến tang nhiệt độ thủy tinh hóa (t_m) và hạ nhiệt độ biến giòn (t_d) và đặc biệt tang độ bền cơ khí. Tính chất của vật liệu nhận được có tính dị hướng. Người ta chia ra định hướng một trục và định hướng nhiều trục. Định hướng một trục dùng khi chế tạo sợi, màng, ống; còn định hướng nhiều trục thực hiện kéo đồng thời theo nhiều hướng lúc chế tạo các màng mỏng.

Độ bền kéo đứt sau khi định hướng tăng 2-5 lần theo hướng kéo và giảm 30-50% theo hướng thẳng góc với lực tác dụng so với độ bền ban đầu của vật liệu. Modul đàn hồi theo hướng định hướng tăng khoảng 2 lần. Đối với các polime cao phân tử có ưu thế khi hóa bền định hướng để tạo vật liệu vừa có độ bền cao vừa có tính đàn hồi cao vì các mắt xích của các đại phân tử loại này có thể chuyển chỗ thuận nghịch mà không phá hủy vật liệu.

Một số tính chất của các polime vô định hình và polime tinh thể sau khi đã được định hướng giống nhau, nhưng chúng lại khác nhau ở trạng thái pha, nên sau khi định hướng polime tinh thể trạng thái pha được cải thiện, còn đối với polime vô định hình sau khi định hướng dần dần theo thời gian tính định hướng sẽ mất đi, đặc biệt là khi nung nóng.

1.4.4. Tính cân bằng (tích thoát) của polime

Cơ tính của polime phụ thuộc thời gian tác dụng và tốc độ đặt tải trọng. Dưới tác dụng của tải trọng đặt lên polime các mạch sẽ giãn ra, các đại phân tử, các siêu phân tử và các tổ chức khác sẽ di chuyển. Nhưng các việc đó đòi hỏi phải có một thời gian nhất định và sự cân bằng (tích thoát) đạt được không phải ngay tức khắc.

Động học của quá trình cân bằng được biểu diễn bằng công thức :

$$\Delta X = (\Delta X)_0 \cdot e^{-t/\tau}$$

Trong đó :

ΔX và $(\Delta X)_0$ - độ lệch giá trị đo được từ giá trị cân bằng tại thời điểm cho trước t và tại thời điểm ban đầu $t = 0$.

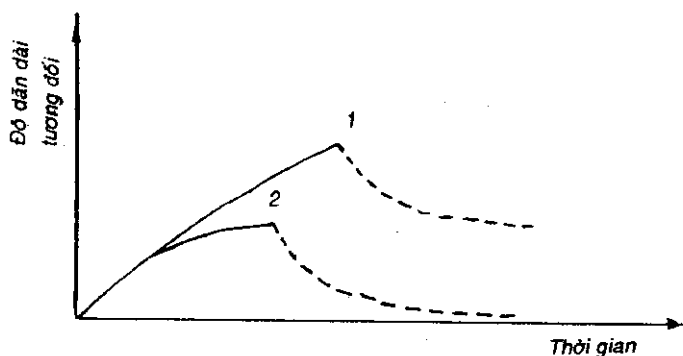
τ - Thời gian tích thoát (đối với hệ thống tích thoát đơn giản có giá trị không đổi).

Khi $t = \tau$, đại lượng $\Delta X = \frac{(\Delta X)_0}{e}$ (tức là sau thời gian tích thoát giá trị ΔX giảm 2,72 lần). Theo giá trị của τ người ta xử lý tốc độ của quá trình tích thoát.

Polime đàn hồi được đặc trưng bằng hiện tượng trễ. Trong các vật liệu này đường cong quan hệ giữa biến dạng và ứng suất khi đặt tải trọng và khi cất tải không trùng nhau (có xảy ra quá trình tích thoát). *Tích thoát biến dạng* là sự thay đổi độ giãn dài tương đối (hoặc độ ép) của mẫu khi ứng suất cố định theo thời gian. Khi mới đặt lực mẫu ở trạng thái không cân bằng, theo thời gian quá trình tích thoát bắt đầu, sau một thời gian nào đó biến dạng đạt được giá trị cân bằng (cân bằng giữa $\sigma = \text{const}$ và chuyển động nhiệt). Sau khi cất tải trọng trong mẫu bắt đầu phục hồi hình dáng ban đầu (hậu quả của đàn hồi). Sự giãn dài gồm có biến dạng đàn hồi cao (đuỗi ra và xoắn cuộn của mạch) và chảy dẻo (xáo trộn đại phân tử tương đối với nhau). Thời gian thử càng dài, sự chảy dẻo càng lớn. Trong trường hợp này xảy ra hai loại biến

dạng : biến dạng thuận nghịch và biến dạng không thuận nghịch. Những quá trình thay đổi hình dáng xảy ra khá chậm chạp gọi là bò.

Sự thay đổi hình dáng phụ thuộc thời gian khi $\sigma = \text{const}$ đối với polime mạch thẳng và polime mạch lưới biểu diễn trên hình 1-8. Đường chấm chấm biểu diễn sự diễn biến của các đường cong sau khi bỏ tải trọng. Đối với polime ổn định nhiệt không có biến dạng dẻo, mẫu sau khi bỏ ứng suất sẽ phục hồi kích thước ban đầu (nhiệt độ càng cao mẫu biến dạng càng nhanh).



Hình 1-8. 1- Polime mạch thẳng,
2- Polime mạch lưới.

Sự giảm ứng suất đến giá trị cân bằng khi điều kiện biến dạng không đổi gọi là sự tích thoát ứng suất.

Theo thời gian, giá trị ứng suất đạt lên ban đầu dần dần giảm, vì trong mẫu dưới tác dụng của chuyển động nhiệt, bắt đầu tạo lại sự bảo toàn góc tự tiến hành, còn trong polime mạch thẳng sẽ xảy ra sự di chuyển của các đại phân tử.

Đối với polime mạch lưới quan hệ của các quá trình trên phụ thuộc tần số của lưới.

Khi tăng tốc độ đặt tải trọng, giới hạn bền tăng là một đặc trưng cho mọi loại polime. Cùng với tăng tốc độ đặt tải trọng ảnh hưởng của biến dạng không đàn hồi giảm, còn khi giảm tốc độ đặt tải trọng ảnh hưởng của biến dạng không đàn hồi lại tăng. Theo thuyết ba động (thăng giáng) độ bền của polime thì sự đứt của vật liệu polime dưới tác dụng của lực bên ngoài là một quá trình xảy ra phụ thuộc thời gian. Tốc độ đứt phụ thuộc tỷ số năng lượng liên kết giữa các phân tử và năng lượng của sự thăng giáng nhiệt. Sự đứt xảy ra do thăng giáng nhiệt, còn ứng suất kéo tạo nên quá trình thăng giáng. Sự đứt luôn luôn phụ thuộc vào liên kết hóa học. Sự hóa bền bất kỳ của tổ chức polime dẫn đến sự chống đứt mạnh hơn của các phân tử mạch thẳng. Thí dụ : Khi các phân tử của vật liệu được định hướng theo một chiều thì độ

hển vật liệu tang. Vật liệu polime cũng như vật liệu kim loại khi biến dạng quan sát thấy hiện tượng mỏi động và mỏi tĩnh.

Quan hệ giữa tuổi thọ của polime với ứng suất, nhiệt độ và tổ chức của nó được biểu diễn bằng công thức :

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\left[\frac{u_0 - \gamma \sigma}{RT} \right]}$$

Trong đó :

τ_0 : hằng số (đối với tất cả vật liệu $10^{-12} - 10^{-13}$ sec);

u_0 : hằng số đối với polime nhất định (năng lượng liên kết hóa học trong mạch);

γ : hằng số đối với polime nhất định (trạng thái tổ chức);

σ : ứng suất;

R : hằng số khí;

T : nhiệt độ tuyệt đối.

Do đó ứng suất hoặc nhiệt độ càng cao, tuổi thọ polime càng giảm.

Quan hệ này cũng xảy ra đối với kim loại, nhưng đối với vật liệu polime thì thể hiện mạnh mẽ hơn và có ý nghĩa rất lớn khi đánh giá các tính chất của polime.

1.4.5. Sự lão hóa của polime

Sự lão hóa của vật liệu polime là sự tự thay đổi không thuận nghịch các đặc tính kỹ thuật quan trọng do sự biến đổi các quá trình vật lý và hóa học phức tạp trong vật liệu sau một thời gian sử dụng và bảo quản polime.

Nguyên nhân của quá trình lão hóa polime là ánh sáng, nhiệt, oxy, ôzôn và các yếu tố phi cơ khí khác. Sự lão hóa tang nhanh khi biến dạng nhiều lần. Độ ẩm ảnh hưởng ít đến sự lão hóa polime.

Thử nghiệm để đánh giá quá trình lão hóa tiến hành cả trong điều kiện thiên nhiên cũng như điều kiện nhân tạo bằng các phương pháp đo nhanh. Thử lão hóa do khí quyển tiến hành trong các điều kiện khí hậu khác nhau trong vài năm. Thử lão hóa ở nhiệt độ thấp hơn 50°C so với nhiệt độ nóng chảy của polime (nhiệt độ phân hủy). Thời gian thử được xác định bằng thời gian cần thiết để giảm các chỉ tiêu cơ bản xuống còn 50% giá trị ban đầu.

Bản chất của quá trình lão hóa gồm các phản ứng mạch xảy ra cùng với sự tạo thành gốc tự do (khi thì hiếm hơn) mà các phản ứng đó trùng với sự tạo thành hoặc phá hủy các polime.

Thông thường lão hóa là sự oxy hóa polime bởi oxy của khí quyển. Ở nhiệt độ $80 - 100^{\circ}\text{C}$ tạo thành các oxyt polime. Sự phân hóa của chúng liên quan đến sự phá hủy các mạch phân tử và tạo thành các gốc tự do. Khi xảy ra sự phá hủy tổ chức thì

polime mềm ra, chất bay hơi tách ra. Khi tạo tổ chức mới thì độ cứng tăng, mất dần tính đàn hồi. Ở nhiệt độ cao hơn (200°C - 500°C và cao hơn) xảy ra phân hóa nhiệt của các polime hữu cơ, trong đó kể cả nhiệt phân polime trùng với quá trình bay hơi của các chất bay hơi được.

Các polime có tính polime hóa cao như polietylen, các polime chứa F hoặc chứa các gốc mạch vòng fenol ở mạch chính là các polime có tính ổn định chống phá hủy tổ chức. Tăng khối lượng cũng có khả năng tăng tính ổn định của polime.

Dưới tác dụng của ứng suất cơ khí, do không kịp tích thoát ứng suất cũng làm tăng quá trình lão hóa do các liên kết hóa học yếu đi hoặc bị phá hủy (thí dụ vỏ xe khi thắng gấp, băng tải khi mài mòn nhanh).

Khi cao su làm việc ở trạng thái ứng suất chu kỳ trên bề mặt của nó dưới tác dụng của ôzôn khi quyển tạo thành màng mỏng dần, tạo các vết nứt nhỏ. Để tăng tính chống già do ôzôn người ta cho vào polime các chất thay thế phân cực (policlopren, clo- sulfuapolietylen, polime chứa F). Các hợp chất silic hữu cơ cũng có tính ổn định chống lão hóa do ôzôn.

Khi quyển nhiệt đới đặc trưng bằng sự tác dụng của bức xạ mặt trời mãnh liệt lên vật liệu, độ ẩm không khí cao đến 95 - 97%, thậm chí có lúc đến 100%, do sự có mặt của nhiệt và các vi khuẩn, nhiệt độ của mặt đất $40-50^{\circ}\text{C}$, có thể đến 70°C và cao hơn, sự nung nóng của cát bụi.v.v... tác dụng lên vật liệu theo nhiều kiểu khác nhau tạo nên sự lão hóa do khí quyển.

Các chất polietylen, politetrafluetylen, sợi poliamid ổn định khí quyển, còn cao su thiên nhiên và tổng hợp, tơ nhân tạo (visco), sợi xơ không ổn định trong khí quyển.

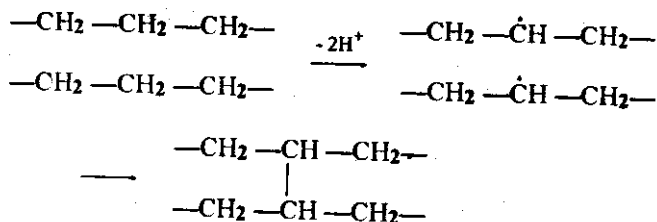
Để làm chậm quá trình lão hóa người ta cho vào polime các chất làm ổn định hay còn gọi là chất chống lão hóa.

Các chất ổn định chia làm chất chống oxy hóa hay chất ổn định nhiệt (gồm các chất amin, fenol), chất ổn định trong ánh sáng hay chất hấp thụ chống phá hủy tổ chức do các phản ứng hóa quang học (các dẫn xuất của benzotriazol, axit xalisilic, acrilonitril, bồ hóng). Chất chống lão hóa trong điều kiện nhiệt đới cao là các hợp chất chứa lưu huỳnh, các oxit difenyl.v.v... Thí dụ polietylen đã được ổn định hóa bằng bồ hóng có thể làm việc hơn 5 năm. Các ống nước bằng nhựa PVC đã ổn định hóa có thể phục vụ đến 20-25 năm.

1.4.6. Tính ổn định bức xạ của polime

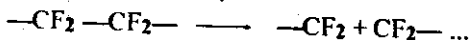
Dưới tác dụng của các tia ion hóa, trong polime xảy ra quá trình ion hóa và kích thích làm phá hủy các mối liên kết hóa học và tạo nên các gốc tự do. Quan trọng nhất là quá trình nổi.

Thí dụ :



Sau khi nối khối lượng phân tử tăng, độ ổn định nhiệt và cơ tính cũng tăng. Có thể xảy ra quá trình phá hủy tổ chức.

Thí dụ : Trong politetrafluetylen



Khi phá hủy tổ chức thì ngược lại, khối lượng phân tử giảm, giảm độ bền, tăng độ hòa tan.

Các polime thuộc loại cấu tạo tổ chức do các phản ứng nối có : polietylen, polipropylen, polisiloxan, polistyren, fenolformaldehyd, êpoxy, polivinylclorua, poliarnid, policacbonat. Polime ổn định nhất là polime có đính thêm vòng benzen trong mạch phân tử (polistyren). Gốc $\text{C}_6\text{H}_5\text{---}$ có mức năng lượng lớn do đó năng lượng hấp thụ và phân tán theo toàn bộ phân tử nhanh, không gây phản ứng hóa học. Các chất politetrafluetylen, politrifluetylen, nitroxellulo, polymetylmecrilat, thuộc loại bị phá hủy tổ chức do các phản ứng phá hủy. Để nâng cao tính chống bức xạ người ta cho vào polime chất antirad (như các amin thơm, các fenol tạo hiệu ứng phân tán năng lượng).

Tính chống bức xạ của polime thể hiện bằng liều lượng chiếu sáng : polietylen, polistyren -10^9 Rad , nhựa êpoxi -10^8 Rad , polivinylclorua, poliarnid -10^7 Rad , polymetylmecrilat -10^6 Rad .

CHƯƠNG 2

CHẤT DẼO

Chất dẻo là những vật liệu nhân tạo, nhận được trên cơ sở các polime hữu cơ. Chất dẻo khi nung nóng thì mềm ra, rất dẻo, khi có lực ép chúng tạo thành những hình dáng nhất định và được giữ nguyên dạng cho đến khi nguội hẳn.

2.1. Thành phần, tính chất và phân loại

2.1.1. Thành phần

Trong chất dẻo, cấu tử chủ yếu là chất liên kết. Đa số các chất dẻo đều dùng chất liên kết là nhựa tổng hợp, một số rất ít dùng ete xenlulo. Nhiều chất dẻo, chủ yếu là các chất nhiệt dẻo, chỉ gồm có một chất là chất liên kết như polietylen, thủy tinh hữu cơ...

Cấu tử quan trọng thứ hai là chất độn (ở dạng bột, dạng sợi, dạng tấm, vô cơ hoặc hữu cơ). Sau khi trộn chất độn với chất liên kết, ép thành bán thành phẩm hoặc thành phẩm, thành các vật nguyên khối. Chất độn làm tăng độ bền, giảm độ co khi ép và cho vật liệu một số tính chất đặc biệt.

Để làm tăng tính dẻo, cho thêm chất làm dẻo (các chất hữu cơ có nhiệt độ sôi cao và nhiệt độ đông đặc thấp như axit oleic, stearin, dibutylftalat...). Chất làm dẻo làm tăng tính đàn hồi khi sử dụng, tăng tính dẻo và tính bám dính để dễ gia công.

Đối với một số chất dẻo phải cho thêm chất đông cứng hoặc chất xúc tác. Chất đông cứng thuộc các chất amin khác nhau. Chất xúc tác thuộc các hợp chất peroxit.

Chất đông cứng và chất xúc tác có tác dụng tạo phản ứng hóa học với chất liên kết và làm đông cứng lại, làm cho cấu tạo của polime có mạch lưới, bảo đảm có tính chịu nhiệt cao và độ bền cao.

Một số trường hợp còn có thêm chất kim hãm (chất ức chế), làm chậm quá trình đông cứng hoặc làm cho chất dẻo không tự đông cứng được.

Ngoài ra tùy yêu cầu của các sản phẩm, người ta còn cho thêm vào chất dẻo các chất màu và chất chống lão hóa. ●

2.1.2. Tính chất chung của các loại chất dẻo

Chất dẻo có đặc điểm nổi bật là mật độ thấp. Đa số có $\gamma = 1 - 2 \text{ g/cm}^3$, các loại chất dẻo dens khi có $\gamma = 0,015 - 0,8 \text{ g/cm}^3$.

- Có tính dẫn nhiệt thấp $\lambda = 0,1 - 0,4 \text{ Kcal/m.h}^\circ\text{C}$.

- Có hệ số giãn nở nhiệt nhỏ $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-5} - 12 \cdot 10^{-5} \text{ } 1^\circ\text{C}$.

- Cách nhiệt tốt.
- Trong suốt về quang học.
- Không bị ăn mòn và có tính ổn định hóa học cao.
- Tính ma sát và chống ma sát đều tốt.
- Độ bền cơ học của một số loại chất dẻo tương đương với thép ($\sigma_b = 3 - 100 \text{ KG/mm}^2$ hoặc cao hơn).
- Có tính công nghệ tốt (dễ tạo hình, ép, dán, hàn, gia công trên máy cắt gọt).
- Nhược điểm chủ yếu của chất dẻo là tính ổn định nhiệt không cao, modun đàn hồi thấp, độ dai và đập thấp hơn kim loại và hợp kim, dễ bị lão hóa.

2.1.3. Phân loại

2.1.3.1. Tùy thuộc đặc tính của chất liên kết chất dẻo chia làm hai loại : *chất dẻo nhiệt dẻo và chất dẻo nhiệt rắn.*

Chất dẻo nhiệt dẻo có thể tái sinh được. Khi tạo hình có độ co nhỏ (1-3%), có tính đàn hồi cao, ít giòn và có khả năng hóa bền định hướng được. Thông thường chất dẻo nhiệt dẻo không dùng chất độn. Gần đây ta cho thêm chất độn vào chất dẻo nhiệt dưới dạng vật liệu kết hợp (vật liệu composit).

Chất dẻo nhiệt rắn nhờ có chất đông cứng chuyển chất dẻo từ trạng thái chất liên kết sang trạng thái chất ổn định nhiệt có tổ chức mạng không gian bền nhưng giòn. Độ co lớn (đến 10-15%). Loại này thường phải dùng chất độn.

2.1.3.2. Tùy thuộc chất độn chia ra :

Chất dẻo độn bột, chất dẻo độn sợi, chất dẻo độn tấm, chất dẻo độn khí.

Chất dẻo độn bột có chất độn ở dạng bột như mùn cưa, bột giấy, sulfít, xenlulo, graphít, bột tan ($3\text{MgO}.4\text{SiO}_2.\text{H}_2\text{O}$), bột thủy tinh, bột amiăng, mica.

Chất độn sợi ở dạng sợi bông, sợi dây, sợi thủy tinh, sợi amiăng.

Chất độn tấm ở dạng tờ giấy, vải thủy tinh, vải amiăng, vải bạt, tấm gỗ...

Chất độn khí ở dạng các bọt không khí hay bọt khí trung tính.

2.1.3.3. Tùy theo công dụng chia ra :

Chất dẻo chịu lực và chất dẻo không chịu lực.

Chất dẻo chịu lực là các chất dẻo kết cấu, chất dẻo chịu mài mòn, chất dẻo định hình và các chất dẻo cách điện. Chất dẻo chịu lực thường thuộc nhóm chất dẻo nhiệt rắn.

Chất dẻo không chịu lực gồm các loại chất dẻo trong suốt (thủy tinh hữu cơ), chất dẻo ổn định hóa học, cách nhiệt, cách điện, cách âm, trang trí... Loại này thường thuộc nhóm chất dẻo nhiệt dẻo.

2.1.3.4. Phân loại theo gốc cấu tạo, gồm :

- 1) Chất dẻo từ các polime của hydrocacbon không no (nhóm olêfin) :
 - Polietylen (PE)
 - Polipropylen (PP)
 - Poliizobutylen (PI)
 - Polistyren (PS)
- 2) Chất dẻo từ polime của rượu vinylic và các dẫn xuất của nó :
 - Polivinyloxetat (PVA)
 - Polivinyloxetal (PVAL)
- 3) Chất dẻo từ các polime của dẫn xuất halogen etylen :
 - Polivinyclorua (PVC)
 - Polivinylden clorua (PVIC)
 - Politetrafluetylen (PTFE) (Teflon-4)
 - Politrifluocloetylen (PTFCE) (Teflon-3)
- 4) Chất dẻo từ các dẫn xuất của các axit acrylic và metacrylic :
 - Thủy tinh hữu cơ
 - Poliacrylonitril (PAN)
 - Poliacylamit (PAA)
- 5) Chất dẻo từ nhựa fenolaldehyd :
 - Nhựa novolac và rezolic
 - Phenoplast
 - Các vật liệu khác từ nhựa fenolformaldehyd
- 6) Chất dẻo từ nhựa amino-aldehyd :
 - Nhựa ureformaldehyd
 - Nhựa melaminformaldehyd
 - Nhựa anilinformaldehyd
- 7) Các hợp chất cao phân tử cơ kim :
 - Silicon
 - Poli Al - siloxan hữu cơ
 - Polititan - siloxan hữu cơ
- 8) Chất dẻo từ nhựa furan
- 9) Chất dẻo từ nhựa poliamid (PA)
- 10) Chất dẻo từ poliuretan, poliure :
 - Poliuretan (PU)

- Poliure

11) Nhựa epoxi

12) Chất dẻo từ các poliête :

- Polime mạch thẳng (polietylenfitalat, polietylentereftalat)

- Policacbonat (PC)

- Nhựa alkit

- Poliête không no

- Các poliête đơn giản

13) Chất dẻo làm từ các ête xenluloza (tơ nhân tạo)

14) Nhựa trao đổi ion

Ngoài ra còn phân loại theo sự phân cực và theo trạng thái pha như trong phần phân loại của polime nói chung.

2.2. Các chất dẻo nhiệt dẻo

Các chất dẻo nhiệt dẻo là các chất dẻo trên cơ sở các polime mạch thẳng hoặc mạch nhánh. Sản phẩm chế tạo từ chất dẻo nhiệt dẻo thường chỉ chứa chất liên kết không cần cho thêm chất làm dẻo chúng đã rất dẻo. Nhưng riêng đối với các chất dẻo nhiệt dẻo thuộc nhóm vinyl vì tương đối cứng nên thường phải cho thêm chất làm dẻo.

Chất dẻo nhiệt dẻo thường là loại không chịu lực, được sử dụng dạng các tấm trong suốt (thủy tinh hữu cơ), hoặc làm chất cách điện tần số cao và tần số thấp, các vật liệu ổn định hóa học, các dụng cụ gia đình, vật liệu may mặc....

Ở nhiệt độ cao hơn $60-70^{\circ}\text{C}$, các chất dẻo giảm nhanh các chỉ tiêu về cơ lý mặc dù có nhiều chất làm việc đến $150-250^{\circ}\text{C}$.

Các sản phẩm bằng chất dẻo nhiệt dẻo thường được chế tạo từ các hạt nhựa (chất liên kết) bằng nhiều phương pháp khác nhau.

2.2.1. Các phương pháp gia công nhựa nhiệt dẻo

Nhựa nhiệt dẻo có thể chế tạo thành nhiều sản phẩm bằng nhiều phương pháp khác nhau.

2.2.1.1. Phân loại theo nhiệm vụ : có thể chia thành 3 nhóm chính :

Nhóm các phương pháp tạo hình :

Có nhiệm vụ tạo cho vật liệu có hình dáng sản phẩm sử dụng. Nhóm này gồm các phương pháp gia công như : ép, ép đúc, phun ép, ép dùn, tạo hình nhiệt, cắt gọt.

Nhóm các phương pháp lắp ghép :

Có nhiệm vụ liên kết giữa các chi tiết của sản phẩm với nhau. Trong nhóm này, có thể kể đến các phương pháp gia công như hàn và phủ bề mặt (bao gồm dán, nhúng hoặc phun).

Nhóm các phương pháp biến tính :

Có nhiệm vụ thay đổi cấu trúc polime bằng các phương pháp vật lý hoặc bằng các phản ứng hóa học như trộn, hoạt hóa bề mặt hoặc biến tính polime.

2.2.1.2. Phân loại theo sự thay đổi trạng thái vật liệu theo nhiệt độ gia công, được chia ra 6 nhóm :

Nhóm 1 : gồm các phương pháp gia công ở điều kiện nhiệt độ và áp suất cao, vật liệu ở trạng thái chảy nhớt trong quá trình gia công. Thuộc nhóm này có các quá trình sau :

- Ép,
- Đúc dưới áp suất hay còn gọi là phun ép,
- Đùn (hay ép đùn).

Trong đó quá trình đúc dưới áp suất được tiến hành ở áp suất cao hơn cả (có thể đến 250 MPa), kể đến ép đúc (áp suất đến 100 MPa). Còn quá trình ép và ép đùn được tiến hành ở áp suất thấp hơn.

Nhóm 2 : gồm các phương pháp gia công ở điều kiện nhiệt độ và áp suất vật liệu ở trạng thái mềm cao, phổ biến nhất là các phương pháp gia công vật liệu ở dạng tấm, phương pháp tạo hình nhiệt. Tùy theo bề dày của tấm vật liệu mà áp suất sử dụng bé hơn từ 10 đến 100 lần so với các phương pháp ở nhóm 1. Nhiệt độ gia công cũng thấp hơn.

Nhóm 3 : gồm các phương pháp gia công ở điều kiện nhiệt độ và áp suất gần như bình thường. Vật liệu gia công vẫn giữ nguyên cấu trúc ban đầu. Thí dụ : các phương pháp gia công bằng cắt gọt.

Nhóm 4 : thuộc nhóm này có các phương pháp :

- Đúc không có áp suất,
- Đúc ly tâm.

Trong đó vật liệu gia công ở trạng thái chảy lỏng hoặc mềm cao ở nhiệt độ thường hoặc ở nhiệt độ gia công không cao (có đốt nóng sơ bộ).

Nhóm 5 : gồm quá trình nấu chảy nguyên liệu và đổ khuôn, được sử dụng để gia công sản phẩm kích thước lớn.

Nhóm 6 : gồm các phương pháp hàn và dán polime nhằm mục đích liên kết các sản phẩm.

Sau đây giới thiệu một số phương pháp gia công sản phẩm chất dẻo nhiệt dẻo thông dụng.

2.2.1.3. Phương pháp đùn liên tục (ép đùn)

Đùn liên tục chủ yếu dùng cho các nhựa nhiệt dẻo và vật liệu đàn hồi như cao su để chế tạo các sản phẩm dạng ống, thanh, tấm, sợi... có chiều dài không hạn chế.

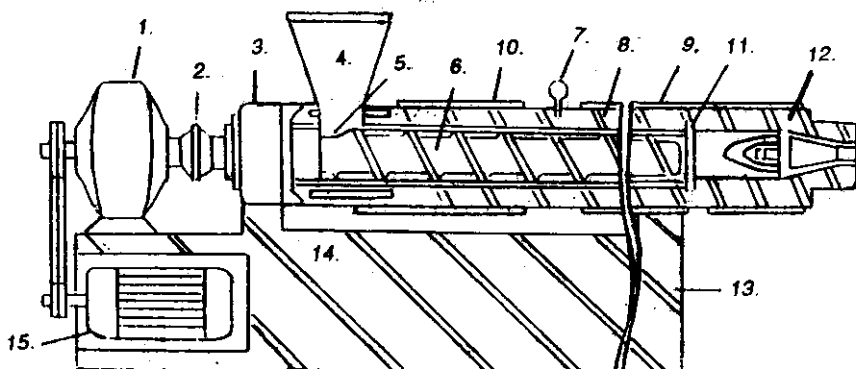
Phương pháp này không dùng cho các loại nhựa nhiệt rắn.

Đặc điểm của phương pháp này là :

- Sản phẩm chỉ được định hình theo hai chiều, do đó mức độ chính xác của kích thước sản phẩm phụ thuộc chế độ gia công (áp suất, nhiệt độ), chế độ xử lý sau khi sản phẩm ra khỏi đầu tạo hình.

- Năng suất cao.

- Bằng cách thay đổi đầu tạo hình hoặc kết hợp với các bộ phận xử lý phần đùn khác nhau, máy đùn có thể sản xuất nhiều mặt hàng khác nhau, có kích thước khác nhau. Máy có bộ phận chủ yếu là thiết bị máy đùn trục vít và đầu tạo hình theo sơ đồ hình 2.1.



Hình 2-1. Sơ đồ máy đùn trục vít

- | | | |
|-------------------|---------------------|--------------------|
| 1. Bộ giảm tốc; | 6. Vít đùn; | 11. Lưới lọc; |
| 2. Khớp nối; | 7. Nhiệt kế; | 12. Đầu tạo hình; |
| 3. Ổ đỡ trục; | 8. Xy lanh; | 13. Bệ đỡ; |
| 4. Phễu nạp liệu; | 9. Ống lọc; | 14. Hốc làm nguội; |
| 5. Cửa nạp liệu; | 10. Vòng gia nhiệt; | 15. Động cơ. |

Nguyên liệu sau khi qua phễu được trộn đều nhờ trục vít, được nung nóng và nhựa hóa sau khi qua các vùng nhiệt độ khác nhau và tiến vào đầu tạo hình. Nhiệt độ của vỏ xy lanh được nung nóng nhờ các dây điện trở 10 lắp trên vỏ và được khống chế bởi các nhiệt kế 7. Nhựa sau khi đã nhựa hóa dưới áp lực lớn đi qua đầu tạo hình và được làm nguội tiếp theo để tạo thành sản phẩm.

Phương pháp này hiện nay thường dùng để chế tạo ống dẫn nước, dẫn dầu, bọc dây điện, dây cáp; chế tạo sợi làm lưới đánh cá, dây thùng, dẹt vải; tạo thanh, tạo màng mỏng, tấm phẳng...

2.2.1.4. Phương pháp ép trực tiếp

Phương pháp này ít dùng cho nhựa nhiệt dẻo vì không kinh tế bằng phương pháp đúc dưới áp suất. Ép trực tiếp đối với nhựa nhiệt dẻo do vùng tạo hình được hình thành dần trong quá trình ép nên kích thước sản phẩm không chính xác, mặt khác sau khi hình thành, sản phẩm phải được làm nguội trong khuôn đến nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ thủy tinh hóa khi lấy ra mới không bị biến dạng, do đó chu kỳ ép nóng nhựa nhiệt dẻo trong khuôn có năng suất thấp.

Việc tạo hình sản phẩm trong quá trình gia công được chia thành hai giai đoạn :

- *Giai đoạn thành hình* : Dưới tác dụng của nhiệt độ và áp suất, nguyên liệu trong khuôn sẽ chuyển dần từ trạng thái rắn sang trạng thái chảy nhớt, liên tục và lấp đầy vùng tạo hình của khuôn.

- *Giai đoạn định hình* : Để có thể lấy sản phẩm ra khỏi khuôn mà không bị biến dạng, nguyên liệu trong vùng tạo hình phải được chuyển sang dạng rắn. Đối với nhựa nhiệt rắn, quá trình này xảy ra nhờ phản ứng đóng rắn của nhựa, thậm chí khi còn ở nhiệt độ cao, nhựa đã được đóng cứng. Nhưng đối với nhựa nhiệt dẻo, quá trình cứng lại xảy ra đồng thời với quá trình làm nguội sản phẩm trong khuôn đến dưới nhiệt độ thủy tinh hóa của nhựa.

Đối với nhựa nhiệt dẻo, quá trình gia công được tiến hành theo hai cách :

Ép nóng trong khuôn nóng và ép nóng trong khuôn nguội.

- *Ép nóng trong khuôn nóng* :

Dùng cho các sản phẩm có hình dáng phức tạp, chiều dày sản phẩm khác nhau.

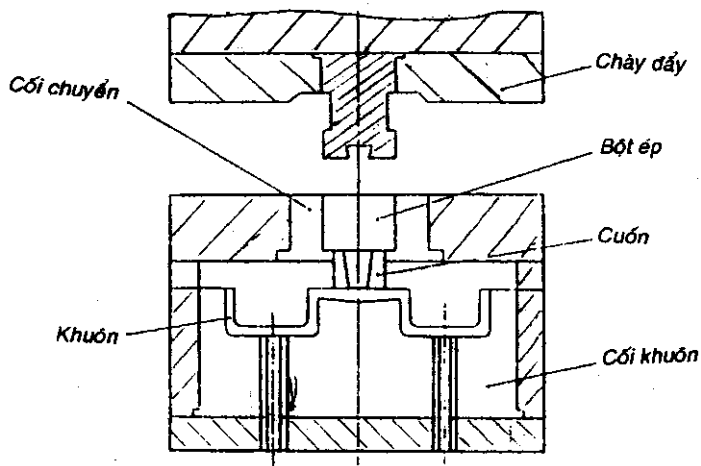
Quá trình gia công tiến hành như sau :

- Cho hạt nhựa (hoặc bột nhựa) vào khuôn.
- Nung nóng khuôn và nhựa đến nhiệt độ gia công (nhiệt độ chảy nhớt) và ép.
- Làm nguội : Sau khi vật liệu điền đầy vùng tạo hình, bắt đầu làm nguội khuôn cho đến khi nhiệt độ sản phẩm xuống thấp hơn nhiệt độ thủy tinh hóa mới lấy sản phẩm ra.

- *Ép nóng trong khuôn nguội* :

Thường dùng cho các sản phẩm có hình dáng đơn giản như tấm phẳng hay dạng khối đơn giản. Hạt nhựa được nung nóng trong cối chuyển đến nhiệt độ gia công, dùng chày đẩy vào khuôn tạo hình. Khuôn tạo hình ở nhiệt độ thường nên nhựa được làm nguội ngay khi tiếp xúc với khuôn.

Máy ép có sơ đồ như hình 2.2.



Hình 2-2. Sơ đồ máy ép chất dẻo nhiệt dẻo.

2.2.1.5. Phương pháp phun ép (đúc dưới áp suất)

Còn gọi là đúc tiêm, là phương pháp gia công chủ yếu và rộng rãi nhất, dùng cho nhựa nhiệt dẻo. Tuy nhiên, nếu kiểm soát chặt chẽ các thông số công nghệ, phương pháp này cũng có thể dùng cho nhựa nhiệt rắn.

Trong quá trình gia công, vật liệu ở trạng thái chảy nhớt, chu kỳ đúc nhanh (từ 10-30 sec), sản lượng lớn, nhiệt độ gia công cao (lớn hơn 230°C). Đối với nhựa nhiệt dẻo, nhiệt độ khuôn thấp hơn nhựa lỏng, áp suất lên đến 250 at.

Ngoài ra phương pháp phun còn có các đặc điểm sau :

- Sản phẩm gia công có kích thước khác nhau, chính xác theo 3 chiều vì được tạo thành trong khuôn kín.

- Quá trình nhựa hóa và tạo hình được thực hiện trong hai giai đoạn riêng biệt, trong những bộ phận khác nhau của máy : Nhựa hóa trong xy lanh nguyên liệu, tạo hình trong khuôn đúc.

- Quá trình tạo hình chỉ tiến hành sau khi đã làm khít hai nửa khuôn lại với nhau.

- Tùy theo loại nguyên liệu đúc, chế độ nhiệt độ của khuôn đúc khác nhau. Đối với nhựa nhiệt dẻo, nhiệt độ khuôn thấp hơn nhựa nhiệt lỏng.

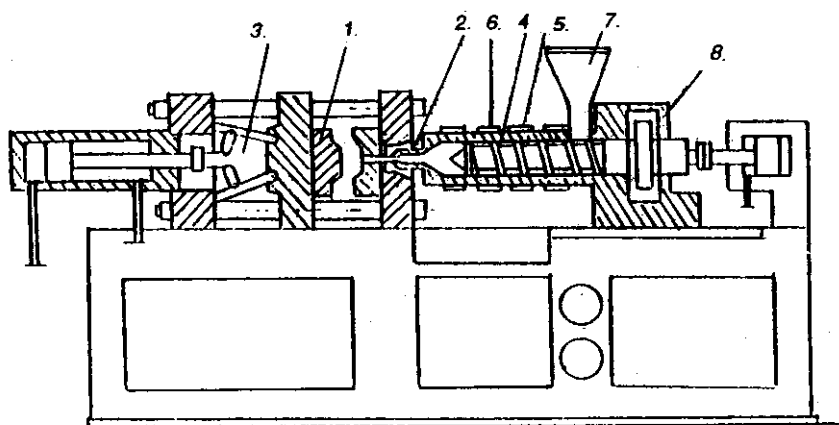
- Khi vùng tạo hình của khuôn đã được lấp đầy nguyên liệu thì khuôn mới chịu tác dụng của vít ép qua nhựa lỏng.

- Năng suất của phương pháp phun ép cao, tùy theo kích thước và hình dạng sản phẩm, chu kỳ phun có thể từ vài giây đến vài chục phút.

- Gia công bằng phương pháp phun ép tiết kiệm được nhiều nguyên liệu, đồng thời công đoạn hoàn tất tốn ít thời gian.

Nhược điểm của phương pháp này là nhiệt độ và áp suất không ổn định có ảnh hưởng lớn đến chất lượng sản phẩm.

Máy phun ép được sử dụng rộng rãi, có hình dáng như trên sơ đồ hình 2.3.



Hình 2-3. Sơ đồ máy phun ép nằm ngang

- | | |
|---------------------|-----------------------|
| 1. Khuôn mẫu; | 5. Búồng chứa; |
| 2. Ống phun; | 6. Bộ phận gia nhiệt; |
| 3. Cơ cấu đóng kín; | 7. Phễu cấp liệu; |
| 4. Vít; | 8. Hộp tốc độ. |

2.2.1.6. Gia công sản phẩm bằng phương pháp tạo hình nhiệt

Gồm một số phương pháp được coi là cổ điển.

Quá trình gia công được thực hiện với nguyên liệu nhựa nhiệt dẻo ở dạng tấm hay dạng ống và gồm các giai đoạn sau :

- Cắt định hình sơ bộ;
- Đốt nóng;
- Tạo hình và làm nguội;

- Lấy sản phẩm và hoàn tất.

Trong phương pháp tạo hình nhiệt, vật liệu polime chỉ được nung nóng đến trạng thái mềm cao và quá trình tạo hình là quá trình gây biến dạng tấm vật liệu để đạt đến hình dạng cuối cùng nên lực tác dụng nhỏ hơn các phương pháp khác như phun ép, ép dẹt, ép trực tiếp...

Phương pháp này có các ưu điểm như :

- + Thiết bị đơn giản;
- + Phù hợp với sản xuất sản lượng ít, kích thước sản phẩm lớn, hình dạng đơn giản.

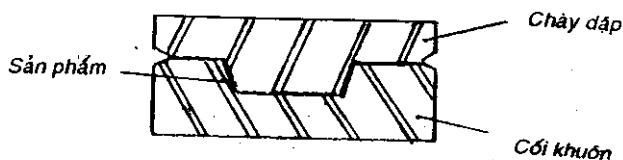
Tuy nhiên do vật liệu biến dạng ở trạng thái mềm cao nên chất lượng sản phẩm phụ thuộc nhiều vào chế độ gia công và phương pháp gia công, trong đó đáng lưu ý là : do ứng suất bên trong lớn nên chất lượng sản phẩm không ổn định và độ bền không cao, sản phẩm có chiều dày không đồng đều.

Phương pháp này có các kiểu gia công sau :

a/ Dập : Có ba cách dập

- *Dập trên khuôn* : Thường dùng cho chất dẻo xenlulônitrát. Trong quá trình dập do chảy tiếp xúc với vật liệu trước khi thành hình hoàn toàn nên chảy ép cần có nhiệt độ thích hợp để tránh vật liệu nguội tại điểm tiếp xúc, gây biến dạng không đồng đều, ứng suất sẽ gia tăng.

Sơ đồ dập như hình 2.4



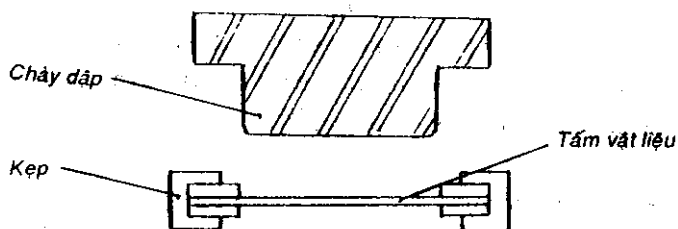
Hình 2-4. Sơ đồ dập trên khuôn.

- *Dập kéo* :

Phương pháp này được áp dụng cho các loại nhựa khác nhau. Tấm chất dẻo được nung nóng đến nhiệt độ thích hợp dưới tác dụng của chày dập, chất dẻo được biến dạng trong lúc mép được giữ chặt trên bàn kẹp theo sơ đồ hình 2.5.

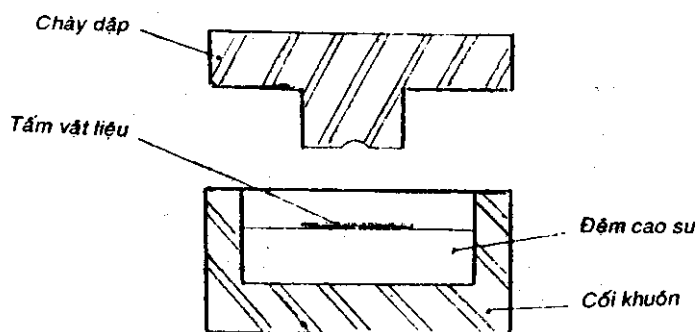
- *Dập trên đệm đàn hồi* :

Sự tạo hình của sản phẩm nhờ lực kéo của chày dập và tính đàn hồi của cao su. Tấm chất dẻo đặt trên đệm cao su. Cao su có tác dụng tạo phản lực ép tấm vật liệu



Hình 2-5. Sơ đồ dập kéo

sắt vào chày dập, do đó hình dáng sản phẩm chỉ phụ thuộc vào hình dáng của chày như sơ đồ hình 2.6.



Hình 2-6. Dập trên đệm đàn hồi.

b) Ép thổi

Là phương pháp dùng áp suất của khí nén để gây biến dạng tấm vật liệu đã được nung nóng. Sản phẩm được hình thành và định hình trong quá trình thổi. Có hai phương pháp thổi :

- **Thổi tự do** : Trong phương pháp này chất dẻo không tiếp xúc với vật liệu khác nên sản phẩm có tính quang học cao, nhưng chỉ tạo được sản phẩm có hình dáng đơn giản.

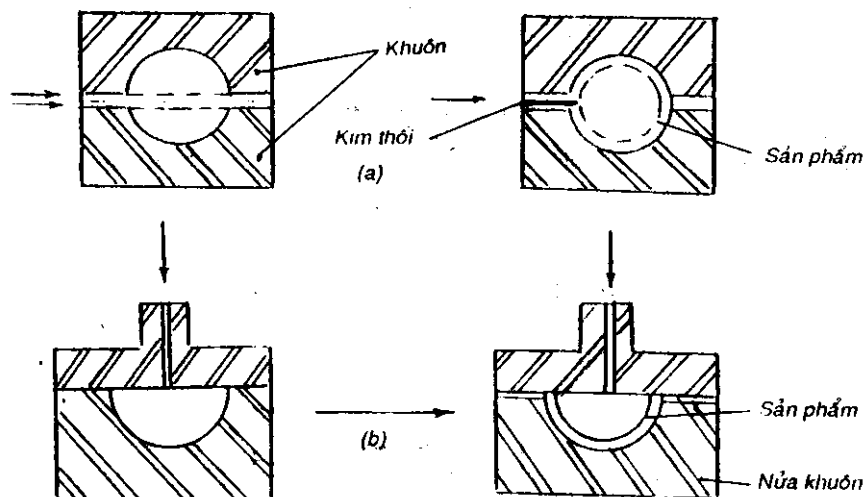
- **Thổi trong khuôn** : Thường được sử dụng để sản xuất các sản phẩm có hình dáng phức tạp : như dụng cụ trang trí, chai lọ, can đựng chất lỏng, đồ chơi trẻ con, búp bê...

Tùy thuộc khả năng kết dính của vật liệu ở trạng thái mềm cao mà sử dụng phương pháp thổi toàn hình hoặc thổi nửa hình.

Thời toàn hình sử dụng khi chất dẻo có khả năng dính kết cao ở trạng thái mềm cao và sản xuất sản phẩm có thành mỏng.

Phương pháp thổi nửa hình dùng khi vật liệu có độ kết dính thấp. Quá trình sản xuất chia làm hai giai đoạn : thổi từng nửa hình sau đó dán hai nửa hình lại với nhau.

Quá trình thoái biến diễn theo sơ đồ hình 2-7.



Hình 2-7. Tạo hình bằng phương pháp thổi
a) Thổi toàn hình; b) Thổi nửa hình.

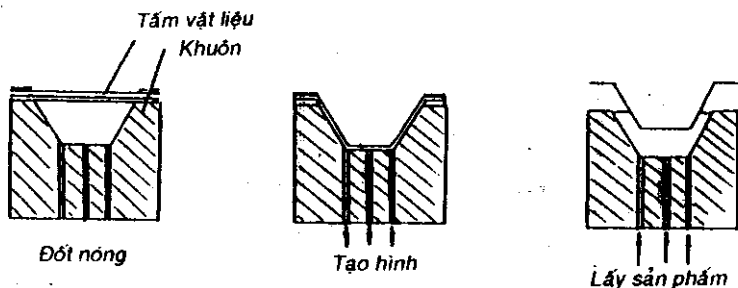
c) **Tạo hình chân không**

Kỹ thuật tạo hình bằng chân không nhằm mở rộng hướng áp dụng của phương pháp tạo hình nhiệt vì yêu cầu thiết bị đơn giản, năng suất cao, sản phẩm có nhiều hình dạng khác nhau.

Có các phương pháp sau :

- Tạo hình trực tiếp dưới tác dụng của chân không

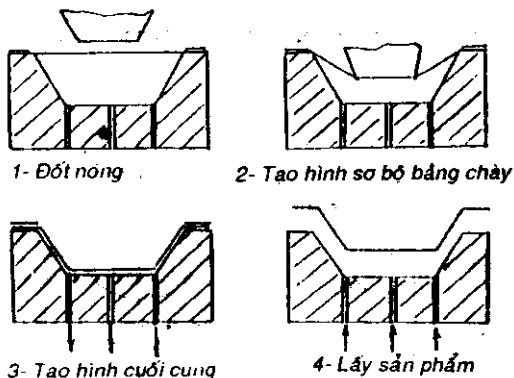
Do sự sai biệt áp suất chân không trong khuôn và áp suất bên ngoài, vật liệu bị biến dạng và ép sát vào chi tiết khuôn. Phương pháp này thường dùng để tạo hình các sản phẩm có sự khác biệt hoàn toàn về bán kính cong trên bề mặt, nhưng khó tránh được các vết trên bề mặt sản phẩm do việc nguội của tấm vật liệu khi tiếp xúc với khuôn trước khi tạo hình hoàn tất (hình 2-8).



Hình 2-8. Tạo hình bằng chân không.

- Tạo hình chân không kết hợp với chày nóng :

Để tránh các vết trên bề mặt sản phẩm do làm nguội vật liệu tại các điểm đầu tiên giữa tấm vật liệu và khuôn, người ta sử dụng chày nóng để tạo dạng sơ bộ. Phương pháp này cho sản phẩm đều hơn và có thể sử dụng với tỷ lệ kéo cao hơn phương pháp tạo hình trực tiếp.



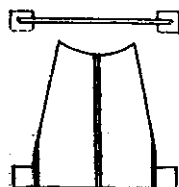
Hình 2-9. Tạo hình bằng chân không kết hợp Chày nóng

- Tạo hình chân không kết hợp với kéo tấm trên chày :

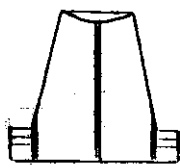
Phương pháp tạo hình này có thể xem là sự kết hợp của dập kéo và chân không, giúp tạo được các đường cong ngược và các dạng phức tạp mà dập kéo không thực hiện được. Tỷ lệ kéo thực hiện được có thể lên đến 1 : 1

- Tạo hình chân không kết hợp với khí nén :

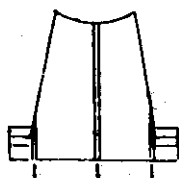
Việc kết hợp chân không với khí nén cho phép sản xuất được nhiều sản phẩm có đường viền phức tạp, độ cong không đều nhau. Có nhiều cách kết hợp chân không và khí nén nhằm nâng cao độ đồng đều của bề dày sản phẩm và kiểm soát được bề dày này.



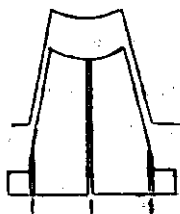
1- Đốt nóng



2- Kéo tấm trên chày

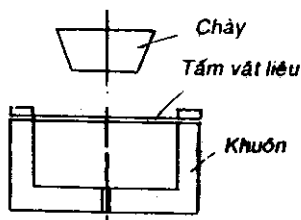


3- Tạo hình

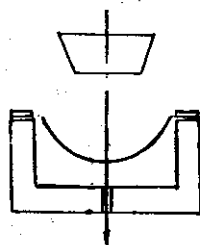


4- Lấy sản phẩm

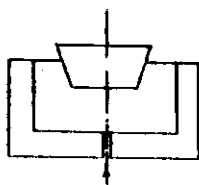
Hình 2-10. Tạo hình bằng chân không kết hợp kéo tấm trên chày.



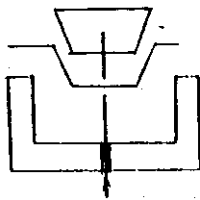
1- Đốt nóng



2- Kéo sơ bộ



3- Tạo hình



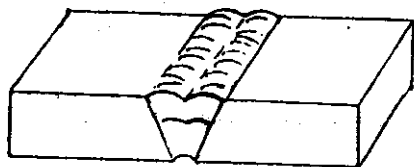
4- Lấy sản phẩm

Hình 2-11. Tạo hình chân không kết hợp khí nén.

2.2.1.7. Các phương pháp hàn

a) Hàn bằng khí nóng

Phương pháp này tương tự như hàn kim loại nhưng để tránh vật liệu cháy và phân hủy, người ta dùng khí được đốt nóng thay vì dùng ngọn lửa trần. Khí nóng được hướng trực tiếp vào mối hàn trong khi que hàn cùng vật liệu hàn được làm chảy bởi khí nóng này và lấp đầy mối hàn.

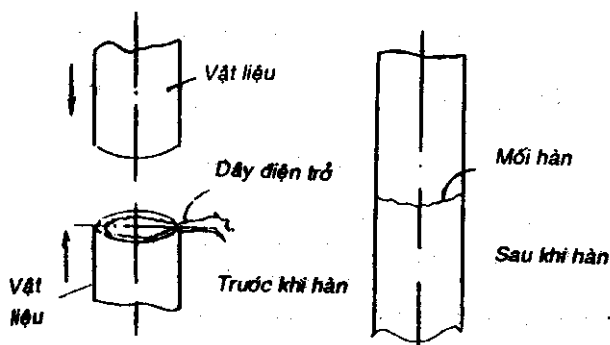


Hình 2-12. Mối hàn chữ V.

b) Hàn bằng dụng cụ đốt nóng

- Hàn bằng dây điện trở :

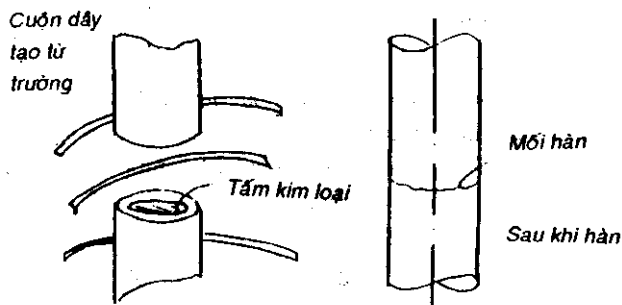
Trong quá trình hàn, dây điện trở được kẹp giữa hai bề mặt mối hàn cho dòng điện chạy qua, dây điện trở nóng lên và làm chảy vật liệu tại hai bề mặt mối hàn, hai bề mặt này được áp vào nhau làm nhựa chảy bao phủ dây điện trở và tạo nên mối liên kết giữa hai bề mặt. Dây điện trở vẫn nằm lại trong mối hàn để tăng độ bền của mối hàn.



Hình 2-13. Hàn bằng dây điện trở.

- Hàn bằng dòng điện cảm ứng :

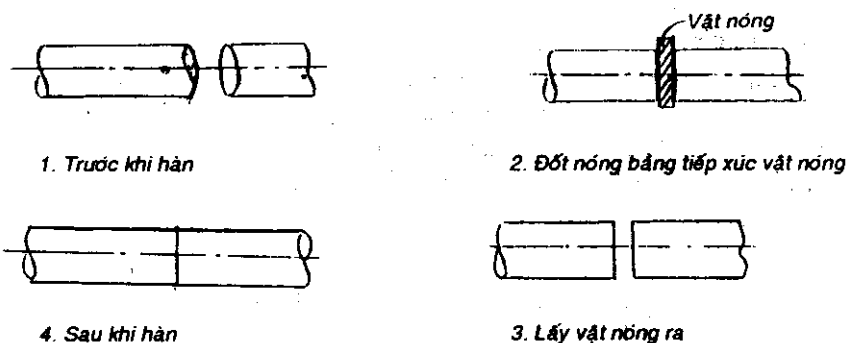
Bộ phận đốt nóng là phần kim loại đặt ở bề mặt mối hàn. Dưới tác dụng của từ trường xoay chiều, trong tấm kim loại phát sinh dòng điện cảm ứng đốt nóng tấm kim loại và làm chảy vật liệu tại mối hàn, giúp hai chi tiết nối lại với nhau.



Hình 2-14. Hàn bằng dòng điện cảm ứng.

- Hàn bằng đốt nóng tiếp xúc

Trong phương pháp này hai bề mặt được đặt tiếp xúc với một vật nóng đến khi vật liệu nóng chảy, sau đó chi tiết được lấy ra và được ép lại với nhau.



Hình 2-15. Hàn bằng đốt nóng tiếp xúc.

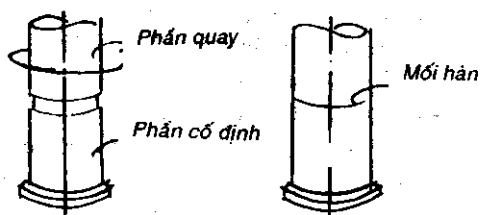
c) Hàn bằng dòng điện cao tần

Phương pháp này chỉ áp dụng cho nhựa nhiệt dẻo và có cực như : PVC, PA, PMA còn đối với PP, PS, PE thì không sử dụng được vì có hệ số tổn hao điện môi quá bé nên không đốt nóng được vật liệu. Trong quá trình hàn, mối hàn được đặt giữa hai tấm điện cực của một máy có tần số cao từ 30-70.MHz và được ép dưới áp suất 2-20KG/cm².

Các điện cực được chế tạo theo hình dáng mối hàn, điện thế sử dụng phải bé hơn điện thế xuyên thủng của vật liệu.

d) Hàn bằng nhiệt ma sát cơ học :

Trong phương pháp này, nhiệt đốt nóng vật liệu do nhiệt ma sát cơ học tại bề mặt mối hàn khi một mặt cố định, một mặt chuyển động nhanh. Nhiệt ma sát sẽ



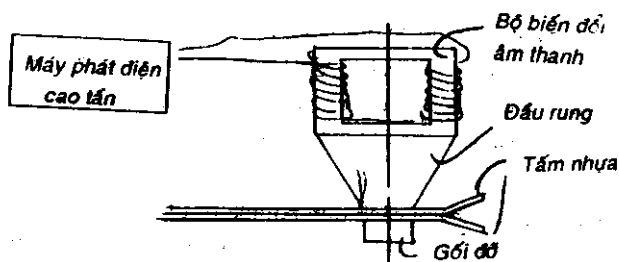
Hình 2-16. Hàn bằng nhiệt ma sát cơ học.

làm chảy vật liệu tại bề mặt mà ít ảnh hưởng đến phần còn lại của chi tiết. Sau khi vật liệu tại bề mặt chảy thì ngừng quay để nhựa đông rắn dưới áp suất.

Phương pháp này sử dụng cho những chi tiết có mối nối hình tròn xoay, tuy nhiên điều này có thể khắc phục bằng cách tạo ra những phần kết nối hình tròn xoay cho những chi tiết không tròn.

e) Hàn bằng siêu âm

Vật liệu khi bị biến dạng dưới tần số cao thì nhiệt nội sinh ra đáng kể. Đối với vật liệu nhựa nhiệt dẻo nhiệt nội sinh ra này sẽ làm tăng nhiệt độ của vật liệu và có thể dùng để hàn các chi tiết với nhau. Tuy nhiên không phải tất cả các nhựa nhiệt dẻo đều có thể hàn bằng phương pháp này mà chỉ có những loại nhựa nhiệt dẻo có mô đun biến dạng lớn hơn 20000 KG/cm^2 mới cho mối nối tốt.



Hình 2-17. Hàn bằng siêu âm.

2.2.2. Các chất dẻo nhiệt dẻo không phân cực

Thuộc nhóm các chất dẻo này gồm có: polyetylen, polipropylen, poliizobutylen, polistiren, politetrafloetylen (teflon-4).

2.2.2.1. Polietylen (PE) $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n$

Polietylen được sản xuất bằng cách trùng hợp etylen ở pha khí, trong nhũ tương hoặc trong dung môi. Khi trùng hợp trong pha khí ở áp suất cao (1000- 2000at) và ở nhiệt độ $180-200^\circ\text{C}$, phương pháp này cho polietylen tỷ trọng thấp (PE-LD) có

trọng lượng phân tử 10000-45000. Khi trùng hợp trong dung môi như nước, benzen, pentan, clobenzen... ở nhiệt độ trên 100°C áp suất từ 200 *at* đến 1000 *at* có chất xúc tác là peroxit gọi là trùng hợp áp suất thấp sẽ cho polietylen tỷ trọng cao (PE-HD) có trọng lượng phân tử từ 10.000 đến 140.000. Polietylen là chất dẻo không màu, không mùi, không vị, độ cứng không cao. PE là polime tinh thể. Loại PE mật độ thấp chứa 55-60% pha kết tinh, còn loại mật độ cao chứa 74-90% pha kết tinh. Có loại mật độ trung bình chứa 63-73% pha kết tinh khi trùng hợp trong nhũ tương. Nhiệt độ tinh thể hóa khoảng 120°C .

Ở nhiệt độ thường PE bền trong axit sulfuric và nitric loãng và các axit HCl, H_3PO_4 , HCOOH , CH_3COOH đậm đặc. Dưới 60°C PE bền trong dung dịch muối và kiềm loãng hoặc đặc, H_2SO_4 50%, HNO_3 40% và HCl đậm đặc. Nhưng ở $90-100^{\circ}\text{C}$ H_2SO_4 và HNO_3 phá hủy nhanh PE.

Polietylen oxi hóa chậm khi lạnh nhưng tương đối nhanh ở nhiệt độ cao. Để chống lão hóa do oxi hóa người ta cho khoảng 0,05-0,2% các chất chống oxi hóa như fenyl, α -naptylamin...

Để chống lão hóa do ánh sáng dùng các benzofenol, tốt nhất là dùng 2-3% bó hóng để chống lão hóa. Polietylen được sử dụng ở nhiệt độ thấp hơn 60°C . Chịu lạnh đến -70°C . Có thể hóa bền định hướng ở $95-100^{\circ}\text{C}$.

Polietylen bền trong nước. Chống thấm khí tốt đối với các hơi phân cực nhưng thấm khí nhanh với các hơi không phân cực, các chất hữu cơ, chất thơm, vì vậy nên hạn chế dùng chai bằng polietylen để bảo quản các chất thơm và chất hữu cơ.

Chất nhuộm màu dùng cho polietylen : chất màu hữu cơ dùng 0,005 đến 0,2%, chất màu vô cơ như dioxit titan, oxit crôm, cadmi màu chanh, vàng da cam, và đỏ thì dùng 0,2-1%. Muội than 0,2-3% cho màu đen.

Công dụng :

Chế tạo PE màng và tấm bằng cách đun polime tỷ trọng thấp nóng chảy trên 160°C qua khe vòng hoặc phẳng. Màng PE dùng làm túi bao gói, áo đi mưa, khăn trải bàn.

Chế tạo ống PE-HD cho phép giảm chiều dày ống so với PE tỷ trọng thấp vì độ bền cao hơn 1,5 lần. Ống PE sản xuất theo phương pháp đùn liên tục. Nhiệt độ của xy lanh - trục vít có ba vùng nhiệt độ : phần cho nguyên liệu vào $45-70^{\circ}\text{C}$, ở xy lanh $110-180^{\circ}\text{C}$ và ở đầu phun vào khuôn $120-195^{\circ}\text{C}$. Dùng PE tỷ trọng cao, nhiệt độ phải cao hơn một ít.

Sản phẩm đúc với PE tỷ trọng thấp : cho PE nóng chảy đến $150-180^{\circ}\text{C}$ ép vào khuôn, giữ dưới áp suất từ 10-30sec. Làm lạnh bằng nước nóng $70-80^{\circ}\text{C}$ để tránh gây ứng suất bên trong. Dùng để sản xuất các hộp, Nếu sản xuất các chai, lọ, can, dùng các phương pháp ép thổi.

Sợi được sản xuất bằng PE tỷ trọng cao hoặc bằng PP. Sợi PE không dùng trong may mặc vì nhiệt độ nóng chảy thấp, co nhiều và dễ bị lão hóa do ánh sáng. Nhưng sợi PE bền hóa học, không bị vi khuẩn tác dụng, cách điện tốt nên thường dùng làm lưới đánh cá, vải lọc...

PE còn dùng học điện tốt hơn cao su vì nhẹ, dễ uốn và có diện thế chọc thủng lớn.

2.2.2.2. Polipropylen (PP) (- CH₂ - CHCH₃ -)_n

Polipropylen được sản xuất bằng cách trùng hợp từ hỗn hợp propan-propylen có chất xúc tác là trichlorua Ti và trietyl Al.

Polipropylen là chất dẻo trong suốt, không màu, không mùi, không vị. Là chất dẻo kết tinh với mức độ tinh thể hóa 56-63%. Nhiệt độ nóng chảy khoảng 160-170°C. Ở dưới 155°C chuyển sang trạng thái rắn nhưng đến 120°C PP bắt đầu kết tinh. Trọng lượng phân tử trung bình của PP khoảng 150.000. PP không tan trong các dung môi hữu cơ ở nhiệt độ thường. Trong hydrocarbon thơm và clo hóa dưới 80°C, PP trương nở và hòa tan khi ở trên 80°C. PP có độ bền kéo đứt, ổn định nhiệt cao hơn PE. Các sản phẩm PP làm việc được trong khoảng từ -20°C đến +150°C. PP khó dán. Khi dán dùng keo policlopren. Có thể hàn ở 220°C dưới luồng khí nóng hoặc nitơ nóng.

PP có tính chống thấm tốt hơn PE nên thường chế tạo các màng mỏng để bao gói hoặc bảo quản sản phẩm kim loại ở những nơi có độ ẩm cao. Tính cách điện tốt và chịu nóng tốt hơn PE nên dùng để bọc dây điện.

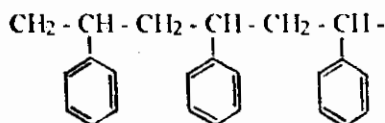
Sợi PP đàn hồi hơn và không bị dãn như PE, có độ bền gần PA nên có thể dùng pha vào len, bông, nylon...

2.2.2.3. Polistyren (PS) (- CH₂ - CH -)_n



Polistyren là chất dẻo trong suốt, cứng, chắc, không mùi, không vị, cháy có nhiều khói, dễ gia công bằng phương pháp ép và đúc dưới áp suất, chịu ăn mòn hóa học tốt, cách điện tốt. Polistyren là chất dẻo vô định hình. Tuy có khả năng tinh thể hóa nhưng yếu và ít được sử dụng ở dạng tinh thể.

Polistyren có cấu tạo 1,3 đầu nối đuôi:



Đại phân tử PS có nhánh, nhưng số và kích thước nhánh phụ thuộc điều kiện và mức độ trùng hợp.

Polistiren được trùng hợp từ styren theo nhiều phương pháp khác nhau : trùng hợp khối, trùng hợp trong dung dịch, trùng hợp nhũ tương, trùng hợp trong huyền phù.

PS hòa tan trong hydrocacbon thơm và clo hóa, trong este, kêtôn, CS_2 và piridin. Không tan trong hydrocacbon béo, rượu thấp, ête, fenol, axit axetic và nước.

PS là polime không phân cực nên nó hòa tan trong nhiều dung môi không phân cực. Dầu hỏa và rượu chức cao có khả năng hòa tan PS.

PS bền trong dung dịch kiềm, H_2SO_4 , H_3PO_4 và axit boric bất cứ nồng độ nào, trong HCl (10-36%) và các axit hữu cơ khác, nước, rượu, xăng, dầu thực vật và các dung dịch muối. Chỉ có HNO_3 đậm đặc và các chất oxi hóa khác mới phá hủy PS.

PS có trọng lượng phân tử tối đa khoảng 100.000. Trọng lượng phân tử càng cao, độ bền và nhiệt độ chảy càng cao, độ dòn giảm.

Nhiệt độ thủy tinh hóa $80^\circ C$. Trên $80^\circ C$ PS mềm như cao su và dính, do đó chỉ dùng dưới $80^\circ C$. PS có độ dai và đập thấp, khi đúc có nhiều ứng suất bên trong. Có thể khắc phục nhược điểm đôn của PS bằng cách thay đổi cấu tạo khuôn ép, các thông số đúc và nhiệt luyện sau khi đúc. Để nhiệt luyện người ta tời ở $80^\circ - 85^\circ C$ giữ nhiệt 1-3 giờ làm nguội phân cấp trong nước. Sau khi tời cho vào dầu hỏa, sau 30 phút lấy ra nếu không nứt là được.

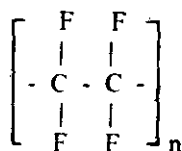
Có thể ngăn ngừa nứt bằng cách cho thêm chất dẻo tricrezilphotphat, polyclodifenyl,... vào PS hoặc cho phụ gia vô cơ như bột thạch anh, bột tan... PS có tính cách điện cao nên dùng làm vật liệu bọc dây điện cao tần. PS chống tia γ tương đối tốt.

PS có thể chế tạo sản phẩm bằng phương pháp đúc dưới áp suất : nung nóng đến $185-230^\circ C$, ép khuôn dưới áp suất $800-1500 \text{ KG/cm}^2$, làm nguội đến $40-50^\circ C$ giữ trong khuôn vài giây. Dùng chế tạo các vật phẩm sinh hoạt như bàn ghế, quần bút, hộp đựng xà phòng, cán dao cạo râu, cốc áo, lược, thìa, cốc, đĩa, chai...

PS có thể sản xuất các loại ống, thanh, băng, sợi bằng phương pháp ép đùn.

PS còn có thể để tổng hợp với cao su thành cao su butadien styren dùng chế tạo vỏ, ruột ô tô.

2.2.2.4. Teflon - 4 (politetrafluetylen) (PTFE) $(-CF_2 - CF_2 -)_n$



Politetrafluetylen có tên thương phẩm là teflon-4 là một polime của etylen mà trong đó tất cả các nguyên tử H đều được thay thế bằng nguyên tử F. F có liên kết với các nguyên tử cacbon rất chặt chẽ và làm cho polime có nhiều tính chất quan trọng trong kỹ thuật như tính chịu lạnh, chịu nóng, chịu hóa học, tính điện môi, chống ma sát đều rất tốt.

Teflon-4 là polime phân tử cao, trọng lượng phân tử 142.000-534.000, là vật liệu có tính bền hóa học tốt nhất trong tất cả các loại chất dẻo kể cả so với các kim loại quý như Au, Pt.

Sở dĩ nó có những tính chất độc đáo là do sườn C chỉ nối với các nguyên tử F. Mối liên kết hóa học C-F là mối liên kết bền nhất trong tất cả các mối liên kết hữu cơ. Liên kết C-C cũng là một liên kết bền nên teflon-4 là một hợp chất hóa học bền. Teflon-4 không tan trong bất cứ dung môi thông thường nào. Vì các nguyên tử F có kích thước nhỏ, tạo thành vỏ sít chặt, che kín mạch C làm cho các phân tử dung môi không thể tiếp cận mạch cacbon nên không thể tác dụng được.

Chỉ có kim loại kiềm nóng chảy, F nguyên tố và triclorea F nóng chảy mới phá hủy được. Teflon-4 là một polime no, đại phân tử có dạng mạch uốn díc dắc đều nhau. Có khả năng tinh thể hóa ở $327^{\circ}C$, sau khi tinh thể hóa nguội chậm đạt được mức độ tinh thể hóa 60-70%, nếu nguội nhanh từ $350-365^{\circ}C$ trong nước pha tinh thể hóa chỉ còn 50%. Pha vô định hình có nhiệt độ thủy tinh hóa - $120^{\circ}C$.

Điểm khác biệt của teflon-4 so với các chất dẻo khác là nó không chảy ở nhiệt độ nóng chảy. Do có khối lượng phân tử cao nên khi nung nóng đến $327^{\circ}C$ nó sẽ mất cấu trúc phân tử mà chuyển sang trạng thái vô định hình trong suốt. Còn khi làm lạnh đến $-269^{\circ}C$ cũng chưa đông. Thường gia công teflon-4 ở nhiệt độ $350-365^{\circ}C$ nhưng bằng phương pháp ép bột như hợp kim bột vì độ nhớt của nó rất cao.

Ở điều kiện bình thường, nhiệt độ phân hủy là $400^{\circ}C$. Nhưng nhiệt độ phân hủy càng cao khi áp suất càng cao. Do đó nên dùng teflon-4 để làm tấm lót thi dưới áp suất 1050 at có thể chịu đến $500^{\circ}C$.

Ở nhiệt độ $300^{\circ}C$ độ bền cơ học vẫn giữ được cao. Teflon-4 có hệ số ma sát thấp và không phụ thuộc nhiệt độ. Nếu thêm chất độn vô cơ như sợi thủy tinh,

graphit, bột Cu, bột nhôm có thể tăng khả năng chống biến dạng dưới tải trọng, chịu mài mòn, dẫn nhiệt... Do đó có thể dùng để phủ bề mặt kim loại chịu mài mòn khi điều kiện bôi trơn gặp khó khăn. Phủ kim loại bằng lớp teflon-4 bằng cách dùng huyền phù chứa 60% polime phun lên bề mặt kim loại.

Hệ số điện môi của teflon-4 cao, tang của góc hao tổn điện môi thấp, không phụ thuộc tần số và không thay đổi khi tăng nhiệt độ. Có điện thế chọc thủng cao.

Chế tạo sản phẩm bằng teflon-4 chủ yếu bằng phương pháp ép bột với áp suất 300-350 KG/cm². Nung nóng đến 370 ± 10° trong 2-50 giờ phụ thuộc kích thước sản phẩm. Sau đó làm nguội từ từ đến 250°C trong lò, lấy ra làm nguội trong không khí rồi nhúng vào nước. Độ co theo chiều dài 4-9%.

Công dụng : Teflon-4 được sử dụng trong công nghiệp chế tạo máy bay, công nghiệp hóa học, kỹ thuật điện tử, máy lạnh, máy thực phẩm và dược phẩm để làm các chi tiết đệm, lót, linh kiện điện tử, cốc, van, khóa, bơm, bạc lót, ổ gối trục. Chế tạo chất dẻo bột, sợi, màng mỏng.

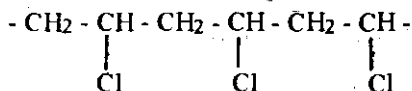
Bảng 2.1. MỘT SỐ TÍNH CHẤT CƠ LÝ CỦA CÁC CHẤT Dẻo NHIỆT dẻo KHÔNG PHÂN CỤC.

Vật liệu	Mật độ (g/cm ³)	Nhiệt độ làm việc (°C)		Giới hạn bền (KG/mm ²)		
		tối đa	tối thiểu	kéo	nén	uốn tĩnh
PE-LD	0,918-0,93	105-108	-40 → -70	0,84-1,75	1,25-2,1	1,2-1,7
PE-HD	0,949-0,96	120-125	và thấp hơn -70	1,95-4,5	2-3,6	2-3,8
Polipropylen	0,9-0,92	150	và thấp hơn -15	2,5	6	7-8
Polistiren	1,05-1,1	80	-20	3,5-4	10	5-10
Teflon-4	2,15-2,35	250	-269	1,4-3,5	2	1,1-1,4
Vật liệu	Độ giãn dài tương đối (%)	Độ dai va đập (KGcm/cm ²)	Độ thấm điện môi ở 10 ⁶ .Hz	Điện trở riêng thể tích (Ω.cm)	Góc tổn thất điện môi ở 10 ⁶ .Hz.10 ⁻⁴	Độ bền điện (KV/mm)
PE-LD	150-600	không gãy	2,2-2,3	10 ¹⁷	2-3	45-60
PE-HD	100-900	không gãy	2,1-2,4	10 ¹⁷	2-5	45-60
Polipropylen	100-400	33-80	2,2	10 ¹⁶ -10 ¹⁷	2-5	28-40
Polistiren	0,4-3,5	10-22	2,5-2,7	10 ¹⁵ -10 ¹⁷	3-4	20-25
Teflon-4	250-350	100	1,9-2,2	10 ¹⁸	2-2,5	35-40

2.2.3. Các chất dẻo nhiệt dẻo phân cực

2.2.3.1. Polivinylclorua (PVC) : $(-CH_2-CHCl-)_n$

Polivinylclorua là chất dẻo vô định hình, phân cực có cấu tạo mạch thẳng "dầu nối đuôi". Trong đại phân tử các nguyên tử Cl chiếm vị trí 1, 3 :



Trọng lượng phân tử trung bình khoảng 20.000-120.000. Trọng lượng phân tử càng cao độ hòa tan của PVC càng giảm.

Nhiệt độ chảy mềm của PVC cao hơn nhiệt độ phân hủy của nó. Ở 140°C PVC đã bắt đầu phân hủy.

PVC gia công ở 140-170°C. Lúc gia công ở nhiệt độ này xảy ra phân hủy HCl và một phần polime và có khi tạo ra cầu nối giữa các đại phân tử.

Để tăng tính ổn định nhiệt của PVC, người ta cho thêm chất ổn định để làm chậm hoặc ngăn ngừa sự phân hủy polime. Chất ổn định vô cơ và cơ kim là quan trọng nhất vì ngoài tác dụng ổn định nhiệt chúng còn có tác dụng ngăn ngừa PVC khỏi bị phân hủy trong điều kiện gia công ở nhiệt độ cao và có khả năng bảo vệ các tính chất của vật liệu trong thời gian dài trong quá trình sử dụng.

Chất ổn định vô cơ gồm có : Diphotphit chì (Pb_2HPO_3), cacbonat chì ($Pb(CO_3)_2$), oxit chì PbO , Pb_3O_4 , các muối Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 ... Chất ổn định cơ kim có tác dụng hấp thụ khí HCl như : xà phòng kim loại (muối của các axit béo) như xà phòng Ca, Sr, Mg, Zn. Các muối này không độc.

Chất ổn định hữu cơ gồm có : Melamin, dẫn xuất urê và tiourê, hợp chất epoxi, este. PVC là loại nhựa cứng, dễ dễ dàng gia công và sử dụng phải trộn thêm chất hóa dẻo. Chất hóa dẻo làm cho nguyên liệu có độ mềm uốn, giảm tính giòn ở nhiệt độ thấp, tăng thời gian sử dụng vật phẩm.

Theo tính chất hóa học, chất hóa dẻo PVC chia làm 5 nhóm, còn theo mức độ trộn PVC với chất hóa dẻo chia làm 2 nhóm là chất hóa dẻo thực và chất hóa dẻo đặc biệt.

Chất hóa dẻo thực gồm các chất trộn bất cứ tỷ lệ nào với PVC như dioctylphthalat (DOP), dibutylphthalat (DBP).

Chất hóa dẻo, đặc biệt là chất trộn kém PVC nhưng lại cho PVC vài tính chất đặc biệt và thường kết hợp với chất hóa dẻo thực. Loại này gồm các chất hóa dẻo polime như polipropylen adipat, polipropylen xebaxinat.

Các sản phẩm PVC sử dụng ở dạng có chất hóa dẻo hoặc không có chất hóa dẻo.

Loại PVC cứng không có chất hóa dẻo dùng chế tạo các màng mỏng có thể đến 0,01-0,05 mm, có trộn thêm chất ổn định như stearat hoặc laurat Ca hoặc Ba tỷ lệ 3-4%. Nhiệt độ cán 165-170°C. PVC màng mỏng được dùng làm vật cách điện, bọc dây điện, bao bì.

PVC cứng có thể cán thành tấm dày 2-20mm từ bột và hạt PVC pha thêm 1% than đen (mở hóng). PVC có màu xám dùng sản xuất ống dẫn nước theo phương pháp ép đùn liên tục.

PVC có chất hóa dẻo chế tạo các vật phẩm có tính đàn hồi, dễ uốn. Thường dùng đến 40-80% chất hóa dẻo, dùng bọc dây điện, cán lên vải, giấy, carton dùng làm vải giả da (ximili), vải cách điện tốt, chịu khí quyển, không thấm ẩm, chịu được dầu mỡ và benzen, không cháy.

Để cán PVC lên vải, nhiệt độ PVC cho vào 120-130°C, nhiệt độ trục cán thứ nhất 110-130°C, trục cán thứ hai 130-150°C, trục cuối cùng 110-140°C. PVC dùng để bọc kim loại làm các bể mạ, thùng phuy đựng thực phẩm... PVC chế tạo chất dẻo bột làm vật cách nhiệt, cách âm.

2.2.3.2. Polytetrafluoroetylen (PTFE) (Teflon-3)



Teflon-3 là polime tinh thể. Theo cấu tạo trong mắt xích của nó, nguyên tử Cl phá tính đối xứng nên polime có tính phân cực.

Trong điều kiện nguội, teflon-3 không tan trong tất cả các dung môi hữu cơ, nhưng khi đun nóng thì trương nở trong một số dung môi và có khi có thể hòa tan. Teflon-3 là polime tinh thể. Nhiệt độ nóng chảy của pha tinh thể 208-210°C (t°K), nhiệt độ thủy tinh hóa 50°C (t_{tt}). Trên 210°C, teflon-3 chuyển sang trạng thái chảy nhớt. Teflon-3 chuyển sang trạng thái chảy mềm ở 110-280°C. Teflon-3 có độ phân cực cao hơn teflon-4 nên giảm một số tính chất điện môi. Nhưng do thể tích riêng lớn và diện tích bề mặt cao nên teflon-3 là chất điện môi qui ở tần số thấp. Nhiệt độ làm việc của teflon-3 từ -105°C đến +70°C. Trên 315°C bắt đầu bị phân hủy.

Do có độ bền hóa học cao nên teflon-3 được dùng rộng rãi để chế tạo các màng phủ kim loại, phủ thủy tinh, sành sứ... bằng cách quét, nhúng, phun hoặc tẩm trên mặt một lớp bột rồi làm nóng chảy ở 260-270°C. Nhưng những màng này chỉ làm việc được đến 80-90°C, cao hơn màng trở nên giòn và dễ bị bong ra.

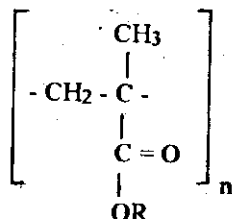
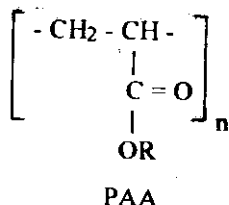
Ngoài ra còn dùng chế tạo ống, đệm lót.

Teflon-3 biến tính, ký hiệu teflon-3M bằng cách phá vỡ cấu trúc đều đặn của nó để giảm khả năng kết tinh, do đó tăng giới hạn làm việc đến 150- 170°C, tính đàn hồi cũng cao hơn và dễ tạo hình hơn.

2.2.3.3. Thủy tinh hữu cơ

Thủy tinh hữu cơ là chất dẻo nhiệt dẻo trong suốt vô định hình, không màu, đàn hồi, mềm hoặc dính ở nhiệt độ thường.

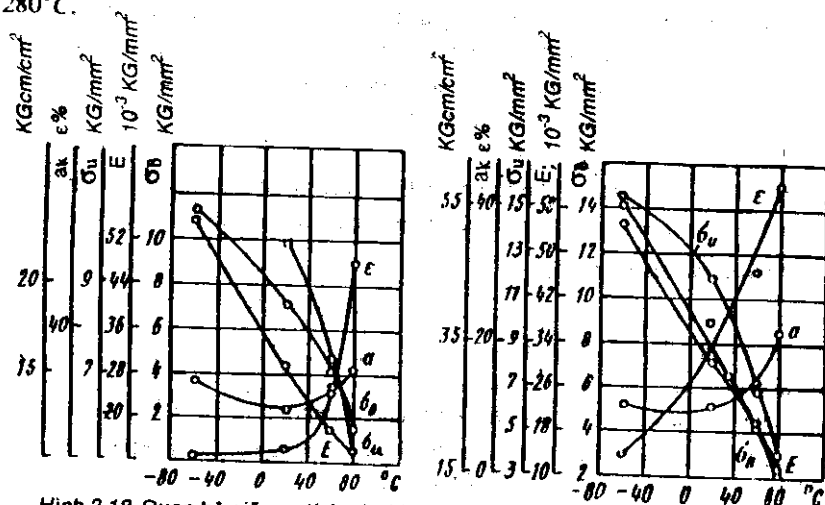
Đây là các chất dẻo được tổng hợp từ các ete của các axit acrylic hoặc axit metacrylic nên có tên là polialkyl acrylat (PAA) và polialkyl metacrylat (PAMA) có công thức cấu tạo của các monome như sau :



PAMA cứng hơn PAA.

PAMA

PAMA có $t_m = 45^\circ\text{C}$, nhiệt độ chảy $t_{ch} = 160^\circ\text{C}$. Trên 250°C , PAMA và PAA đều bị phân hủy. Ở nhiệt độ 60- 80°C, thủy tinh hữu cơ bắt đầu mềm. Để kéo hoặc ép vào khuôn nung lên 125°C , để đùn hoặc đúc dưới áp suất nung lên nhiệt độ 190- 280°C.



Hình 2.18. Quan hệ giữa cơ tính và nhiệt độ làm việc của thủy tinh hữu cơ.

a- Thủy tinh hữu cơ không định hướng.

b- Thủy tinh hữu cơ có định hướng.

Thủy tinh hữu cơ rất nhẹ, khối lượng riêng $\gamma = 1,18 \text{ g/cm}^3$ (nhẹ hơn hai lần so với thủy tinh silicat).

Thủy tinh hữu cơ có chiết suất quang học 1,49, cho 91- 92% tia ánh sáng trắng đi qua, cho qua 75% tia tử ngoại ($\lambda = 250\text{-}290 \mu\text{m}$) (trong khi thủy tinh silicat chỉ cho qua 0,5% tia tử ngoại).

Nhiệt độ làm việc tối đa khoảng $60\text{-}100^\circ\text{C}$. Cơ tính phụ thuộc nhiệt độ.

Khi hóa già, trên bề mặt thủy tinh có xuất hiện các vết nứt gọi là "vẩy bạc". Vẩy bạc làm giảm độ trong suốt và độ bền của thủy tinh. Nguyên nhân gây ra các vết nứt là do xuất hiện các ứng suất bên trong. Các vết nứt cũng làm giảm hệ số dẫn nhiệt và làm tăng hệ số dẫn nở nhiệt.

Để tăng tính ổn định nhiệt, tăng cơ tính, kéo dài tuổi thọ (kéo dài thời gian xuất hiện vẩy bạc), người ta kéo định hướng ở trạng thái dẻo với các ứng suất khác nhau. Sau khi kéo định hướng thủy tinh chịu va đập tăng vài lần.

Thủy tinh hữu cơ ổn định trong axit, kiềm, trong nhiên liệu, hydrocarbon, trong dầu mỡ. Hòa tan trong ête và trong kêtôn (R_2CO), trong axit hữu cơ, trong hydrocarbon thơm và hydrocarbon clo hóa.

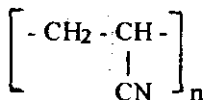
Độ cứng bề mặt thấp, dễ bị xước, vết. Thủy tinh hữu cơ thường được cán thành các tấm có chiều dày từ $0,8\text{-}24\text{mm}$. Nếu dán các tấm với nhau bằng keo trong suốt (keo polivinylbutiral) cũng làm tăng độ chịu lực của thủy tinh.

Có thể nhuộm màu thủy tinh bằng phương pháp nhuộm, phun, quét... Thí dụ, bằng phương pháp nhuộm : dùng dung dịch rượu pha thuốc nhuộm anilin (các loại thuốc nhuộm tan trong anilin), đun nóng đến $50\text{-}55^\circ\text{C}$, nhúng thủy tinh vào đó trong $5\text{-}10$ phút. Sau đó lấy ra dùng rượu để rửa và sấy khô trong không khí. Kết quả có màu trong suốt. Thủy tinh hữu cơ dùng để sản xuất các tấm chắn gió trên ô tô, tàu hỏa, tàu thủy, máy bay..., chế tạo các thanh ống bằng phương pháp đúc (hoặc đúc ly tâm, hoặc đúc dưới áp suất).

Khi pha thêm vào thủy tinh hữu cơ chất xúc tác peroxit benzoyl với dimetyl anilin tạo thành chất dẻo tự đóng rắn dùng làm răng giả, chế tạo mẫu đúc, khuôn...

2.2.3.4. Poliacylonitril (PAN)

Công thức cấu tạo :



Poliacylonitril thường được trùng hợp từ acrylonitril trong nhũ tương

nước, có chất xúc tác là H_2O , pesulfat amôni hoặc peborat natri.

Poliacylonitril không tan trong các dung môi thường do lực liên kết giữa các phân tử lớn, mà đặc trưng là nhóm nitril ($-\text{CN}$).

Trong lượng phân tử từ $20.000\text{-}350.000$ phụ thuộc điều kiện trùng hợp.

Nhiệt độ thủy tinh hóa $t_{\text{tt}} = 130^\circ\text{C}$.

PAN thường dùng để sản xuất sợi tổng hợp có tên là nitron hoặc orlon. Sợi nitron được sản xuất theo phương pháp ướt : dùng dung dịch chứa 15-20% PAN trong dimetyl formamit. Ở nhiệt độ 20°C , ép qua file thành sợi vào máng chứa dung dịch kết tủa có chất phụ gia đun nóng ở $60-90^{\circ}\text{C}$. Sợi tạo ra được kéo căng 8-12 lần ở $100-130^{\circ}\text{C}$, sau đó qua trục ép, đĩa kéo nóng và ổn định nhiệt.

Sợi nitron có tính chất giống len và có thể nhuộm màu. Sợi nitron có khối lượng riêng $\gamma = 1,17 \text{ g/cm}^3$, nhiệt độ nóng chảy 250°C , bền trong axit, dung môi hữu cơ. Dùng để sản xuất hàng tiêu dùng, vải kỹ thuật như màng lọc, nỉ, dạ, bang truyền, lưới đánh cá,...

2.2.3.5. Poliamid (PA)

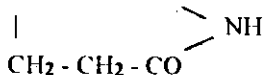
Poliamid là tên gọi chung của một loại chất dẻo mà trong thành phần của mỗi mắt xích chính có chứa nhóm amid - CONH - .

Để ký hiệu thành phần hóa học của poliamid người ta dùng hệ thống số. Số tương ứng số nguyên tử C trong mỗi monome (các monome có thể là một amino axit hoặc một diamin). Trong trường hợp poliamid được trùng ngưng bằng các monome khác nhau (vừa diamin vừa amino axit) thì đánh số bằng hai số : số của diamin đứng trước, số của amino axit đứng sau.

Các monome để trùng hợp hoặc trùng ngưng thành amid có các loại sau :

1) *Amino capronic* $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$

hoặc caprolactam $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$



ký hiệu là poliamid 6.

2) *Axit 11-aminoundecanic* $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$

ký hiệu là poliamid 11

3) *Axit 7-amino enantic* $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$

ký hiệu là poliamid 7

4) *Axit adipic* $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$

ký hiệu là poliamid 6

5) *Axit xebaxic* $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$

ký hiệu là poliamid 10

6) *Hexametylendiamin* $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$

ký hiệu poliamid 6.

Khi tổng hợp từ caprolactam thành polime ký hiệu poliamid 6 hay còn có tên capron hay perlon.

Khi trùng hợp từ hexametylendiamin (Poliamid 6) với axit adipic (poliamid 6) thành polime ký hiệu là poliamid 66 hay còn có tên là nylon.

Poliamid là chất dẻo tinh thể trong suốt, có màu từ trắng đục đến vàng sáng, nóng chảy trong giới hạn nhiệt độ hẹp.

Poliamid 6 nóng chảy ở $210-215^{\circ}\text{C}$

Poliamid 7 nóng chảy ở $220-225^{\circ}\text{C}$

Poliamid 9 nóng chảy ở $240-250^{\circ}\text{C}$

Poliamid 11 nóng chảy ở $186-187^{\circ}\text{C}$

Poliamid 66 nóng chảy ở $255-264^{\circ}\text{C}$

Poliamid 610 nóng chảy ở $215-223^{\circ}\text{C}$

Giới hạn nhiệt độ nóng chảy hẹp chứng tỏ nồng độ pha kết tinh cao và độ đa tán ít. Mật độ $\gamma = 1,12-1,16 \text{ g/cm}^3$, độ bền kéo đứt $500-1100 \text{ KG/cm}^2$, độ đàn dãi từ $10-350\%$. Sợi poliamid được hóa bền định hướng và xe sợi có thể đạt đến 60 KG/mm^2 . Hệ số ma sát nhỏ ($f < 0,055$), chống va đập, chống rung động tốt. Ổn định trong kiềm, xăng, dầu, cồn, ête, kêtôn, hydrocacbon, trong điều kiện nhiệt đới. Polyamid tan trong các chất lỏng có cực cao như fenol và các axit sulfuric, axit formic, axit axêtic và trong một số loại muối.

Trọng lượng phân tử thấp $8.000-25.000$. Các poliamid có tính chất gần giống nhau. Nhược điểm của poliamid là tính hút nước không cao. Tính hút nước phụ thuộc lượng chứa các nhóm amid trong mạch và tổ chức của chúng. Độ hút nước từ $1,75\%$ đối với poliamid 12 đến $11-12\%$ đối với capron (P-6) và poliamid-54.

Poliamid bị ánh sáng mặt trời, tia tử ngoại phân hủy, do đó dùng các chất amin thơm để tăng độ bền ánh sáng.

Để chế tạo bánh răng, ổ trượt, ổ lăn, bu lông, đai ốc, puli, các chi tiết máy dẹt, ống dẫn xăng, dầu, người ta dùng các phương pháp đúc áp lực, dập khuôn, ép dùn, đúc li tâm.

Trong ngành may mặc, sợi poliamid bóng đẹp được dùng làm vật liệu sợi dệt như nylon, capron, enant... Sợi poliamid còn dùng làm lưới đánh cá, dây thùng, làm vải bố, dộn vỏ ô tô, vỏ xe đạp, vỏ xe gắn máy, băng tải, dây đai.

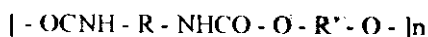
Poliamid còn được dùng làm linh kiện điện tử, dụng cụ y học, bọc dây kim loại v.v... Bảng 2.2. dưới đây đưa ra một số chỉ tiêu so sánh giữa các sợi pliamid và các loại sợi khác.

Bảng 2-2.

Loại sợi	Độ hút nước ở 65% độ ẩm tương đối (%)	Giới hạn bền kéo trong điều kiện độ ẩm bình thường		Độ bền ở trạng thái ướt so với độ bền ở trạng thái khô (%)	Độ giãn dài tương đối ở độ ẩm bình thường (%)
		Độ bền đứt (KG/mm^2)	Độ bền riêng (KG/mm^2)		
Poliamid 6 (capron)	4,0	60	69	85	30
Poliamid 66 (nylon)	4,0	47-62	54-71	91	25-28
Sợi visco	13,5	24-30	37-46	48-69	14-21
Bông	8,0	17-53	26-32	-	6-10
Len	14,5	10-16	13-21	76-97	28-48

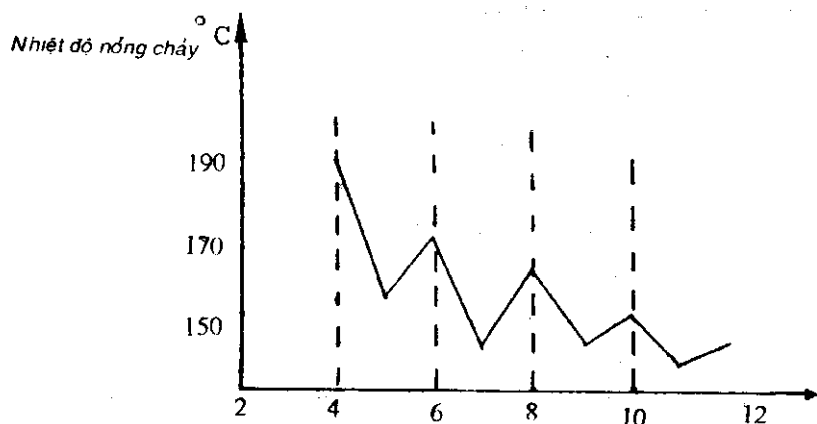
2.2.3.6. Poliuretan (PU)

Poliuretan là chất dẻo được trùng hợp từ diisoxianat và glicol, có công thức chung :



Vì trong cấu tạo của mạch có chứa nhóm amid ($-\text{NH}-\text{CO}-$) nên tính chất của poliuretan gần giống với tính chất của poliamid. Nhưng trong mạch chính có chứa nguyên tử $-\text{O}-$ nên poliuretan mềm hơn poliamid.

Ở đây R và R' là các nhóm etylen ($-\text{C}_2\text{H}_4$) và metylen ($-\text{CH}_2$). Tùy thuộc số lượng lặp lại của nhóm metylen mà nhiệt độ nóng chảy của poliuretan có khác nhau theo đồ thị trên hình 2.19.



Hình 2.19. Quan hệ giữa nhiệt độ nóng chảy và số nhóm $-\text{CH}_2$ của uretan.

Thường dùng loại poliuretan thẳng có nhiệt độ nóng chảy trên 160°C . Trong lượng phân tử trung bình 13.000-30.000. Để kéo thành sợi, người ta dùng loại có khối lượng phân tử từ 13.000-15.000, còn loại cao hơn dùng ở trạng thái đúc ép.

Số nhóm $-\text{CH}_2$ trong mạch poliuretan tăng thì độ chịu nước tăng nhưng đồng thời nhiệt độ nóng chảy giảm và độ bền hóa học giảm. Poliuretan có độ bền khi quyển cao, chịu tác dụng của O_2 và O_3 tốt hơn so với poliamid.

Sợi poliuretan dễ chế tạo hơn poliamid nhưng do độ hút ẩm nhỏ hơn nên thường dùng làm vải lọc bền nước nóng và axit, làm vải dù và bọc dây điện.

Ép, đúc poliuretan dưới áp suất ở nhiệt độ $180-185^{\circ}\text{C}$ để chế tạo các linh kiện điện tử. Poliuretan cũng có thể dùng chế tạo chất dẻo bọt. Để chế tạo chất dẻo bọt, người ta dùng freon-12. Chất dẻo bọt dùng để lót, làm đệm, cách nhiệt... Nếu sau khi cho freon-12 để tạo bọt CO_2 , cho thêm freon-11, chất dẻo sẽ đông cứng lại tạo thành chất dẻo bọt cứng dùng để làm các tấm dòn cánh và đuôi máy bay, trong công nghiệp đóng tàu...

2.2.3.7. Các chất dẻo polieste và poliete

Các polieste là các hợp chất cao phân tử có nhóm $-\text{COOR}$ ở trong mạch đại phân tử, còn các poliete có nhóm $-\text{CO}-$ trong mạch đại phân tử.

Theo hệ thống phân loại hóa học có thể chia ra :

- Nhóm mạch cacbon : ở nhóm này các nhóm chức nằm ở mạch phụ.
- Nhóm dị mạch : các nhóm chức nằm ở mạch chính của đại phân tử. Trong nhóm dị mạch lại chia ra ba phân nhóm :

+ Nhóm có mắt xích dị vòng

+ Nhóm có mắt xích thơm

+ Nhóm có mắt xích thẳng.

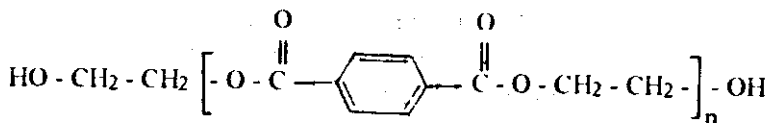
Trong kỹ thuật dùng nhiều nhất là polieste dị mạch có mắt xích thẳng no hoặc không no và loại polieste có mắt xích thơm.

1) Polietylentereftalat (PET)

Polietylentereftalat còn có tên gọi là lavsan, dacron, cronar, mylar, terilen, là loại polieste dị mạch thẳng.

Đây là polime tinh thể, trọng lượng phân tử trung bình 15.000 - 30.000, nhiệt độ nóng chảy $255-257^{\circ}\text{C}$. Nhiệt độ thủy tinh hóa 67°C , nhiệt độ tinh thể hóa 81°C .

Công thức chung



Sự có mặt của nguyên tử oxy trong mạch cơ bản làm cho nó chịu lạnh tốt đến -70°C . Vòng benzen làm tăng tính chịu nhiệt. Độ bền kéo 175 KG/cm^2 , mô đun đàn hồi 352 KG/mm^2 .

PET không tan trong các chất lỏng hữu cơ thông thường, chỉ tan trong các dung môi phenol, difenyl oxit, difenyl, naftalin, nitrobenzen...

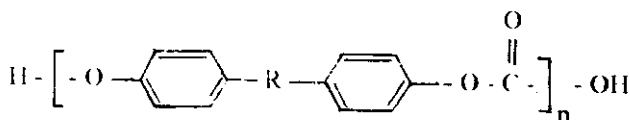
PET bền hóa học, bền oxy hóa, nhưng dễ bị thủy phân trong kiềm đặc và ở nhiệt độ cao, PET tạo màng mỏng nếu ở dạng vô định hình thì trong suốt, nếu ở dạng kết tinh thì đục.

Màng PET kéo định hướng có độ bền cao và có thể kéo mỏng đến $10 \mu\text{m}$ rộng 1000 mm , không thay đổi tính chất trong phạm vi từ -20°C đến $+80^\circ\text{C}$. Có thể sử dụng màng đến 175°C dùng trong ngành điện tử.

PET kéo thành sợi có tính cơ đàn giống len và tơ axetat, do đó dùng làm vải không nhăn. Độ bền cơ tốt hơn sợi visco, poliacylonitril, sợi bông, len, nhưng kém hơn nylon, capron. Khi nung nóng trong nước sôi thì co lại, nhưng nếu đun lại lần thứ hai, kích thước sẽ không thay đổi nữa. Sợi PET dùng làm vải kỹ thuật, áo quần đặc biệt, lưới đánh cá, băng tải, dây đai, bánh rang, dây thùng, thanh giằng...

2) Polycarbonat (PC)

Polycarbonat còn có tên là diflon, macrolon, leesan, penlait, là polieste dị mạch vòng có mắt xích thơm. Polycarbonat được tổng hợp từ các hợp chất dioxi difenylalcal và axit cacbonic có công thức chung là :



Trong lượng phân tử thay đổi từ 25.000 đến 150.000. Ít sử dụng loại cao hơn vì khó gia công. PC có nhiệt độ nóng chảy không rõ ràng, khoảng $290 - 300^\circ\text{C}$ và cao hơn. Nhiệt độ thủy tinh hóa cao $123 - 171^\circ\text{C}$. PC có tính chất trung gian giữa polime vô định hình và polime tinh thể nên có một số mềm và một số lại cứng và bền.

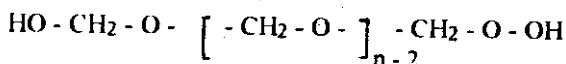
Các chi tiết chế tạo từ PC có đặc tính là ổn định kích thước, không bị biến dạng khi nung nóng đến nhiệt độ chảy mềm, và lạnh đến -75°C . Ở nhiệt độ -190°C cũng còn đàn hồi được. PC bị lão hóa rất chậm, bị phân hủy ở trên 300°C . Có độ bền va đập cao hơn nylon 9 lần. Độ bền nhiệt trên 300°C .

Bền trong các dung dịch muối, axit hữu cơ và vô cơ loãng, kém yếu nhưng phân hủy trong dung dịch kiềm đặc. Ổn định trong dầu, chất béo, rượu bậc cao, hydrocarbon mạch thẳng và mạch vòng. Chế tạo sản phẩm từ PC bằng các phương pháp đúc, dập ở nhiệt độ 260 - 300°C với áp suất 2200 KG/cm², ép đùn dưới áp lực 1050 - 1400 KG/cm². Hàn bằng không khí nóng và dán thì dùng keo epoxi.

PC dùng chế tạo bánh răng, bulông, đai ốc, các dụng cụ điện tử, bọc dây dẫn điện, tạo màng mỏng, sợi, vải, ống dẫn chất lỏng, các chi tiết bơm, quạt...

3) Poliformaldehyd (có tên là *delrin*)

Poliformaldehyd là chất dẻo nhiệt dẻo thuộc nhóm poliête đơn giản, được tổng hợp từ formaldehyd (CH₂O) có cấu tạo mạch thẳng, chiều dài lớn.



Chứa hơn 1000 mắt xích trong mỗi đại phân tử của nó. Poliformaldehyd là polime tinh thể, mật độ tinh thể hóa 75%, có màu trắng đục, dễ nhuộm màu, giữ được tính dẻo ở nhiệt độ cao và độ ẩm cao. Ở 90°C bị phân hủy, nhưng nếu ete hóa các nhóm -OH ở cuối mạch thì ở 250°C mới bị phá hủy. Chống ma sát tốt nhưng kém hơn poliamid. Trơ với nước, thực phẩm và các chất tẩy rửa tổng hợp nên dùng chế tạo các dụng cụ gia đình.

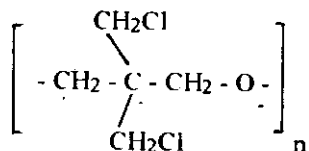
Do đàn hồi cao, độ bền cao hơn và kích thước ổn định hơn poliamid nên được dùng chế tạo các ngỗng trục, bánh răng nhỏ, van, vỏ bơm...

Gia công theo phương pháp ép, đúc, đùn ở nhiệt độ 200 - 225°C.

Nhiệt độ sử dụng từ -40°C đến 130°C.

4) Poliête clo hóa (có tên là *penton* hay *pentaplast*)

Là poliête được tổng hợp từ pentaeritrit đã được clo hóa, có công thức cấu tạo chung là



Penton có độ bền cơ khí tương đương với PVC nhưng có tính bền nhiệt cao hơn, có thể giữ đến nhiệt độ 180°C. Ổn định trong nước, các dung dịch tẩy rửa, bền hóa học gần giống các chất dẻo chứa F, dùng chế tạo bánh răng, ngỗng trục, ống, xu páp, chi tiết máy bơm...

Gia công bằng phương pháp đúc ép hay ép đùn ở nhiệt độ 218 - 240°C.

Có thể chế tạo màng mỏng để làm bao bì cần độ bền cao và chịu nhiệt.

2.2.3.8. Các chất dẻo nhiệt dẻo chịu nhiệt

Trong các polime này có các mắt xích fenyli nằm xen kẽ với các mắt xích uốn (như nhóm amid, sulfua...). Ngoài ra người ta còn tạo thêm một loại mới các polime mạch cứng, trong đó đưa vào các polime dị mạch vòng ổn định.

Các dị mạch uốn có thể chịu nhiệt đến 400°C . Các cấu trúc mạch vòng và mạch cứng có thể chịu đến 600°C . Thuộc loại này có poliamid thơm, polifenilenoxit, polisulfon và các polime dị vòng như poliimid, polibenzimidazol.

1) Poliamid thơm

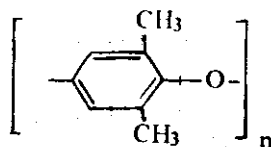
Còn có tên là fenilon, là chất dẻo mà trong mạch của nó có chứa gốc fenyli ($-\text{C}_6\text{H}_5$) nối với nhóm amid ($-\text{NH}-\text{CO}-$) ở trong mạch chính. Đây là loại polime dị mạch thẳng, tinh thể hóa. Có thể làm việc lâu dài ở $250 - 260^{\circ}\text{C}$, nhiệt độ nóng chảy 430°C , chịu lạnh tốt đến nhiệt độ nitơ lỏng (-174°C). Ổn định bức xạ và ổn định hóa học cao. So với capron, fenilon chịu mài tốt hơn và chống mài mòn tốt hơn.

Fenilon dùng để chế tạo ổ lăn, bánh răng, chi tiết truyền động điện, màng mỏng, sợi, giấy đặc biệt...

2) Polifenilenoxit

Đây là poliête thơm đơn giản, vô định hình. Cấu tạo mạch gồm vòng benzen trong mạch chính nối với một nguyên tử oxi nên có tính ổn định nhiệt và ổn định bức xạ cao.

Polifenilenoxit được trùng hợp từ 2,6-dimetylphenol nên có công thức cấu tạo như sau :



Làm việc lâu dài ở $130 - 150^{\circ}\text{C}$. Có $\sigma_b = 6 - 8,4 \text{ KG/mm}^2$, $\sigma_n = 10,5 - 11,5 \text{ KG/mm}^2$, $\sigma_u = 10 - 12,5 \text{ KG/mm}^2$, $a_k = 40 - 150 \text{ KGcm/cm}^2$.

Dùng chế tạo các dụng cụ y tế, làm chất cách điện cao tần.

3) Polisulfon

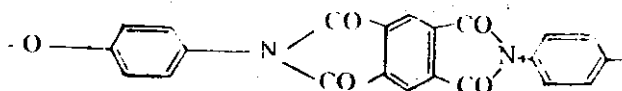
Đây là một poliête thơm đơn giản, trong đại phân tử của nó giữa các nhóm fenyli, trong mạch chính có một nhóm $-\text{SO}_2-$, một nguyên tử O và một nhóm $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$. $-\text{SO}_2-$ có tác dụng tăng tính ổn định khi nung nóng, $-\text{O}-$ tăng độ bền, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ làm giảm tính cứng.

Polisulfon vô định hình, khó tinh thể hóa. Ổn định nhiệt đến 175°C , chịu lạnh đến -100°C . Trong môi trường trung tính có thể chịu đến 400°C . Độ bền cơ khí gần

giống poliphenylenoxit. Ổn định hóa học. Dùng để chế tạo các màng, tấm, các chi tiết ô tô, máy cày, máy gia dụng, các chi tiết trong kỹ thuật điện, làm nền, bản kẽm trong ngành in offset.

4) Polimid :

Đây là polime dị vòng thơm. Trong mạch đại phân tử chứa vòng imid "OC - N - CO" và nhân thơm nối với nhau bằng các liên kết uốn - O - ; - CO -. Công thức cấu tạo chung như sau :



Phụ thuộc vào cấu tạo, polimid có thể là chất dẻo nhiệt dẻo hoặc có thể là chất dẻo nhiệt rắn.

Thường dùng nhất là loại polimid mạch thẳng. Polimid có cơ tính cao và tính cách điện cao, sử dụng trong khoảng nhiệt độ rộng (từ -200°C đến $+300^{\circ}\text{C}$), ổn định bức xạ.

Polimid ổn định trong nhiều dung môi, trong dầu, axit và kiềm yếu. Bị phá hủy nếu để lâu trong nước sôi và hơi nước quá nhiệt. Có thể làm việc lâu dài trong chân không cao ở nhiệt độ cao. Vật liệu bằng polimid ép có $\sigma_b = 9 - 13 \text{ KG/mm}^2$, $\sigma_u = 20 - 24 \text{ KG/mm}^2$, $\sigma_u = 18 - 23 \text{ KG/mm}^2$, $\alpha_k = 60 - 120 \text{ KGcm/cm}^2$ có hệ số ma sát nhỏ, bền trong các chất tẩy rửa.

Polimid dùng làm màng cách điện, bọc dây điện, sơ đồ mạch in, làm vật liệu cách nhiệt trong thiết bị điện tử chân không...

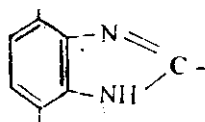
5) Polibenzimidazol

Đây là polime dị vòng thơm. Trong mạch cơ bản của đại phân tử có chứa vòng benzimidazol.

Hầu hết các polime không màu nhưng có một số có màu tối. Polime có thể ở dạng vô định hình hoặc tinh thể, có thể là nhiệt dẻo hoặc nhiệt rắn.

Polibenzimidazol có tính ổn định nhiệt cao (nhiệt độ phân hủy trong không khí $300 - 600^{\circ}\text{C}$, nhiệt độ biến mềm $300 - 490^{\circ}\text{C}$), có độ bền cao, cách điện tốt. Sợi chịu lửa và ổn định nhiệt. Vật liệu kết hợp trên cơ sở polibenzimidazol có tính chống tan, chống mòn tốt. Vật liệu chống ma sát trên cơ sở polibenzimidazol có tính tự bôi trơn tốt và ổn định nhiệt cao. Polibenzimidazol dùng làm các màng mỏng, sợi, vải may áo quần đặc biệt, chế tạo ổ lăn, bánh răng. Do tính bám dính tốt nên polibenzimidazol còn dùng để pha keo, pha sơn, làm các chất phủ kim loại và các vật liệu khác.

Bảng 2-3 dưới đây giới thiệu một số thông số kỹ thuật của các chất dẻo nhiệt dẻo phân cực thông dụng.



Bảng 2-3. TÍNH CHẤT CỦA MỘT SỐ CHẤT Dẻo NHIỆT Dẻo PHÂN CỤC THÔNG DỤNG

Vật liệu	Mật độ (g/cm^3)	Nhiệt độ làm việc ($^{\circ}C$)		Ứng suất phá hủy (KG/mm^2)			Độ dẫn dài tương đối (%)	Độ dai và dẻo ak ($KGcm/cm^2$)	Độ thấm điện môi ở 50 Hz	Điện trở riêng thể tích ($\Omega.cm$)	Tang của góc tổn thất điện ở 50 Hz $\cdot 10^{-2}$	Độ bền điện (KV/ mm)
		tối đa	tối thiểu	khí kéo	khí nén	khí uốn						
Chất dẻo flo	2,09-2,16	125	-195	3,5-4	2-5,7	6-8	20-200	20-160	3	$10^{16}-10^{18}$	1,5	13-15
Thủy tinh hữu cơ	1,2	60	-60	7	8,5	9,9	2,5-4	12-13	3	10^{13}	-	-
Chất dẻo vinyl	1,4	65-80	-40	4-6	8-10	8-12	10-50	đến 150	3,5-4	$1,8 \cdot 10^{14}$	1,5-2	15-28
Poliamid	1,12-1,16	60-110	-20 → -60	5-10	7-10	9-10	50-150	80-130	3-4 (khi 10^6 Hz)	$2 \cdot 10^{14}$ $5 \cdot 10^{15}$	1,7-3,1 (khi 10^6 Hz)	22-25
Policarbonat, diflon	1,2	130-140	-100	6-7	8-9	10-11	20-100	120-140 (không gãy)	3-3,2 (khi 10^6 Hz)	10^{16}	0,7-0,8 (khi 10^6 Hz)	20-25
Poliформaldehyd đã ổn định hóa	1,14	135	-60	6,5-7	10-13	8-11	75-130	30-130	3,3-3,7	$8 \cdot 10^{14}$ $1,1 \cdot 10^{15}$	3	20-26
Poliacrilat	1,2	155-250	-100	8,5-9	9-12	10-20	10	50-80	4 (khi 10^6 Hz)	$1,1 \cdot 10^{14}$	2,5 (khi 10^6 Hz)	15
Pentapiast	1,4	150	-	4	8,5	6,5	40-80	28	3,1	$5,1 \cdot 10^{15}$ $1,1 \cdot 10^{16}$	1,1-1,6 (khi 10^6 Hz)	16-27

2.3. Các chất dẻo nhiệt rắn

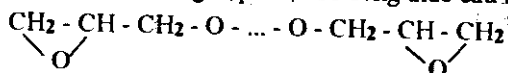
Trong thành phần của các sản phẩm chất dẻo nhiệt rắn, ngoài chất chủ yếu là chất liên kết, người ta thường cho thêm chất làm dẻo, chất đông cứng, chất độn, chất làm nhanh hoặc làm chậm, dung môi.

2.3.1. Chất liên kết

Chất liên kết phải có những tính chất cơ bản như tính dính kết cao, chịu nhiệt cao, ổn định hóa học và cách điện tốt, dễ gia công, có độ co nhỏ và không độc hại. Chất liên kết không những có nhiệm vụ liên kết các chất độn riêng rẽ mà cả từng sợi chất độn với nhau, đồng thời sau khi đông cứng bản thân chất liên kết cũng chịu lực chung với các chất độn, do đó chất liên kết cũng có độ bền kéo đứt cao. Để bảo đảm tính dính kết tốt, chất liên kết thường là các chất dẻo phân cực. Chất liên kết và chất độn cần phải có hệ số giãn nở nhiệt gần bằng nhau. Trong sản xuất để làm chất liên kết cho sản phẩm chất dẻo nhiệt rắn, người ta thường dùng các nhựa fenol formaldehyd, nhựa silic hữu cơ, nhựa epoxi, các polieste chưa no, và các chất biến tính khác nhau.

1/ Epoxi

Đây là nhựa có tính phân cực cao. Trong cấu tạo mạch của poliepoxi có nhóm epoxi $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$, bản thân nó là một loại nhựa nhiệt dẻo, có màu từ vàng đến nâu, ở dạng từ lỏng nhớt đến rắn giòn. Poliepoxi được tổng hợp từ dioxidifenyl propan và epiclohidrin. Sau khi tổng hợp nhựa có công thức cấu tạo chung là :



Khi chế tạo sản phẩm chất dẻo nhiệt rắn, người ta cho thêm chất đông cứng để tạo phản ứng đông cứng. Chất đông cứng đối với epoxi thường là các chất có nhóm amin ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$) hoặc nhóm axit ($-\text{COOH}$). Thường dùng nhất là etylen diamin (đông cứng nguội hoặc dưới 60°C), dietylen triamin (đông cứng ở nhiệt độ cao), metafenilen diamin (đông cứng ở 160°C). Khả năng đông cứng ở nhiệt độ thường là một ưu thế của nhóm epoxi, tạo điều kiện thuận lợi khi chế tạo các sản phẩm có kích thước lớn.

2/ Fenol formaldehyd

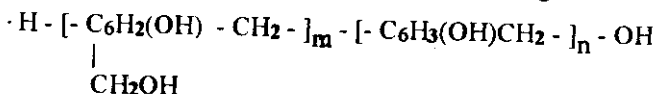
Đây là tên gọi chung của các nhựa tổng hợp từ hai chất là fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) hoặc dẫn xuất của fenol như crezol ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$), xilenol ($(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$), rezorsin ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) và formaldehyd (CH_2O).

Tùy tỷ lệ giữa fenol và formaldehyd mà nhựa tạo thành khác nhau :

Khi tỷ lệ fenol/formaldehyd là 6/5 hoặc 7/6 có độ pH < 7 (môi trường axit), polime tạo thành là nhựa nôvôlac có tính nhiệt dẻo.

Công thức chung $H - [-C_6H_3(OH)CH_2 -]_n - C_6H_4OH$

Khi tỷ lệ fênil/formaldehyd là 6/7, có độ pH > 7 (môi trường kiềm) polime tạo thành có tên là nhựa rezolic có tính nhiệt rắn, có công thức chung :

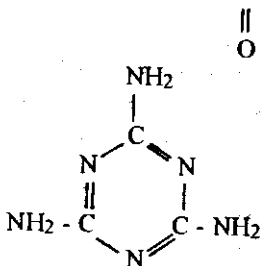


Nhựa rezolic có trọng lượng phân tử thay đổi từ 40.000 đến 100.000, có màu từ vàng sáng đến hồng.

Khi sản xuất sản phẩm bằng chất dẻo nhiệt rắn người ta dùng nhựa nôvôlác hoặc nhựa rezolic với chất đông cứng là urotropin (hay hexametylen tetramin) có vôi và MgO làm chất làm nhanh (chất xúc tiến).

3/ Ure-formaldehyd

Nhựa amino-aldehyd là các loại nhựa tổng hợp từ formaldehyd và các amino như ure (diamit) có công thức $H_2N - C(=O) - NH_2$, melamin (triamino) có công thức



hoặc anilin (fenylamin) có công thức $C_6H_5NH_2$.

Thường nhất là nhựa ure-formaldehyd còn có tên là nhựa cacbamat và melamin-formaldehyd. Chất xúc tác đông cứng nhựa ure-formaldehyd là các axit hữu cơ (như axit oxalic,...) các axit vô cơ (như HCl, H_3PO_4), một số muối (NH_4Cl , $ZnCl_2$) và các ete axit như dibutyl ftalat... Nhiệt độ đông cứng khoảng 74-76°C.

Nhựa melamin-formaldehyd khi có chất xúc tác đông cứng như đối với ure-formaldehyd sẽ đông cứng ở 130-150°C.

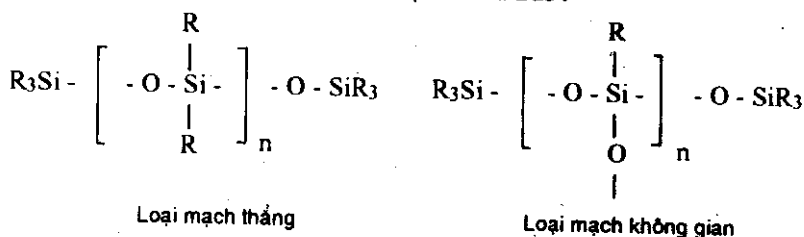
Nhựa anilin-formaldehyd ít được dùng hơn vì tính chịu nhiệt thấp và anilin có tính độc cao.

4) Silic hữu cơ (silicon hay polixiloxan hữu cơ)

Đây là một loại polime hữu cơ phần tử trong đó mạch chính của đại phân tử gồm Si và O, nối với các nguyên tử Si là các gốc hữu cơ như $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_6H_5$.

Liên kết Si-O làm cho vật liệu cứng, chắc, chịu nhiệt tốt (có thể đến 250°C), còn các liên kết C - C, C - O, C - N, C - S trong nhiều trường hợp làm cho vật liệu có độ mềm và dẻo cao.

Để dẻo hóa polime xiloxan, người ta đính các nhóm hữu cơ vào nguyên tử Si. Silicon theo cấu tạo mạch chia ra hai loại có cấu trúc :



Theo mật độ cũng chia hai loại :

Silicon phân tử thấp và silicon phân tử cao.

Loại phân tử thấp thường ở dạng lỏng có $n = 2-10$. Loại phân tử cao ở dạng rắn có $n > 10$.

Chất đông cứng là rượu. Thường dùng rượu butylic hoặc izobutylic đã được làm lạnh.

Tính chất của silicon phụ thuộc cấu trúc hóa học, hình dạng và thể tích phân tử.

Liên kết Si-O là liên kết không phân cực nên có tính bám dính kém.

Tính chịu nhiệt phụ thuộc các nhóm chức nối với các nguyên tử Si. Silicon chứa nhóm $-\text{CH}_3$ chịu nhiệt đến 200°C , $-\text{C}_2\text{H}_5$ chịu 140°C , $-\text{C}_3\text{H}_7$ chịu 120°C , $-\text{C}_6\text{H}_5$ chịu 250°C . Nhóm $-\text{CH}_3$ và $-\text{C}_2\text{H}_5$ dễ bị oxi hóa, $-\text{C}_6\text{H}_5$ bền hơn.

Polidimetyl xiloxan (chứa hai nhóm $-\text{CH}_3$) chịu lạnh gần -60°C , thêm vào đó 7-15% nhóm phenyl ($-\text{C}_6\text{H}_5$) thay thế cho $-\text{CH}_3$ sẽ tạo ra hợp chất có thể chịu lạnh đến -78°C .

2.3.2. Chất dẻo nhiệt rắn độn bột

Để làm chất độn bột, người ta dùng các chất bột hữu cơ như bột gỗ, bột xenlulo, các chất bột khoáng như bột thạch anh, bột tan ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ximăng, bột mica, graphit...

a) Chất dẻo trên cơ sở nhựa fenol- formaldehyd :

Có tên chung là nhựa fenol hay fenolplast.

Thí dụ để làm các tấm nhựa cách điện dưới 10 KV dùng nhựa nômôlác, nếu dùng nhựa rezolic có thể chịu điện thế trên 20 KV gọi là các tấm bakêlit. Thành phần các tấm bakêlit gồm ngoài nhựa fenol còn có thêm chất độn là bột gỗ, hoặc thêm amiăng, urotropin làm chất đông cứng, còn thêm các chất phụ như nitrozin làm chất màu, CaO hoặc MgO, chất bôi trơn như axit oleic hay axit stearic.

Nhựa bakêlit độn bột có thể cán thành tấm hoặc ép thành khối ở nhiệt độ $110-130^\circ\text{C}$.

Nhựa bột ép fenol chịu ăn mòn hóa học tốt, chịu nước tốt, nhưng giòn, chịu va đập kém ($1,5-9 \text{ KGcm/cm}^2$) vì thế có thể trộn thêm các nhựa khác như PVC, cao su nitril hoặc poliamid.

b) Chất dẻo bột aminoplast:

Aminoplast từ ure-formaldehyd hoặc melamin-formaldehyd được ép trong khuôn ở nhiệt độ $60-70^\circ\text{C}$, dễ nhuộm màu và màu giữ tương đối bền, có độ cứng bề mặt cao, chịu hồ quang và có khả năng khử phóng điện.

Các chất dẻo aminoplast bền với axit yếu và kiềm, dầu nhớt, rượu, axeton, xăng, benzen nhưng bị phân hủy trong axit mạnh và kiềm mạnh.

Công dụng: Làm các dụng cụ điện như chụp đèn, công tắc, cầu dao, vỏ ống điện thoại, vỏ radio, cốc chén, cúc áo...

c) Ximăng epoxi:

Là hỗn hợp gồm epoxi lỏng và các chất độn ở dạng bột như than, graphit, SiO_2 , bột thạch anh, đá cẩm thạch nghiền nhỏ, bột nhôm... Chất đông cứng thường dùng là etylen diamin. Ximăng epoxi bền trong nước muối, axit phosphoric, axit clohydric và sulfuric loãng. Chịu nhiệt chỉ đến 95°C . Thường dùng để trát lên các chỗ rỗ trên các kim loại vật đúc. Để làm kín các chỗ nối thiết bị điện, bảo vệ dụng cụ bán dẫn, người ta dùng hỗn hợp epoxi có chất độn là bột thạch anh rít vào và để đông cứng lại.

Để chế tạo đá mài hoặc giấy nhám nước người ta ép các hạt mài corindon (Al_2O_3) hoặc cacborun (SiC_2) bằng chất dính là nhựa epoxi.

2.3.3. Các chất dẻo nhiệt rắn dạng sợi

Chất dẻo dạng sợi có ưu điểm hơn các chất dẻo bột là có độ bền kéo và chịu va đập tốt hơn, nhưng không nên chế tạo các chi tiết mỏng, có kích thước nhỏ.

a) Sợi amiăng:

Là chất dẻo dùng chất độn là amiăng ở dạng sợi ($\phi = 0,5 \mu\text{m}$). Chất liên kết là nhựa fenol formaldehyd. Amiăng có ưu điểm là chịu nhiệt cao hơn 200°C , chịu va đập tốt, ổn định trong các môi trường axit và có tính chịu mài mòn cao. Thường dùng để làm các má phanh, guốc phanh trong ô tô, toa tàu, xe nâng chuyển..., dùng chế tạo vật liệu phaolit để làm ống dẫn, mặt bích, van khóa trong các thiết bị hóa học làm việc trong môi trường axit.

b) Sợi xơ:

Là chất dẻo gồm sợi bông xơ trộn với fenol formaldehyd. Sợi xơ dùng chế tạo các chi tiết chịu va đập cao làm việc ở trạng thái uốn và xoắn như tay quay, mặt bích, ống dẫn hướng, tay nắm...

c) Sợi thủy tinh :

Là một dạng của vật liệu kết hợp (compozit) gồm chất độn là sợi thủy tinh, chất liên kết là các loại nhựa tổng hợp.

Để chế tạo sợi thủy tinh người ta nấu chảy thủy tinh cho chảy qua màng lọc dưới đáy lò. Sợi thu được có chiều dài liên tục hoặc ngắn từng đoạn. Độ bền của sợi thủy tinh càng cao khi đường kính càng nhỏ do ảnh hưởng của tính không đồng nhất và các vết nứt trên sợi. Người ta thường tạo sợi có đường kính từ $5-20\mu m$, có độ bền $\sigma_b = 60-380 \text{ KG/mm}^2$ và $\epsilon = 2-3,5\%$. Loại sợi mô đun cao có $\sigma_b = 390-470 \text{ KG/mm}^2$ và $E \geq 11.000 \text{ KG/mm}^2$. Nhưng khi dệt thành tấm vải thì độ bền có giảm xuống.

Tính chất của sợi thủy tinh phụ thuộc vào lượng kiềm chứa trong nó. Thủy tinh không chứa kiềm tốt nhất là thủy tinh nhôm-bo-silic. Loại sợi thủy tinh chịu nhiệt là thủy tinh thạch anh, thủy tinh silic, thủy tinh nhôm-silic (nhiệt độ nóng chảy $1650-1700^\circ\text{C}$). Sợi thủy tinh không cháy, ổn định với tia tử ngoại, bền hóa học và ổn định kích thước.

Sợi thủy tinh là chất dẻo nhiệt rắn có chất độn là các sợi thủy tinh ngắn, chất liên kết là polime không no, cho phép chế tạo các chi tiết có hình dáng phức tạp. Sợi thủy tinh dùng chế tạo các chi tiết trong ngành điện lực, trong ngành chế tạo máy, như con trượt, đệm, chế tạo thùng xe tải, vỏ thuyền, vỏ dụng cụ...

Sợi thủy tinh là chất dẻo nhiệt rắn có chất độn là các sợi thủy tinh dài, phân bố bằng cách kéo sợi định hướng riêng biệt và liên kết với nhau bằng chất liên kết.

Thí dụ sợi thủy tinh có ký hiệu AG-4B (không định hướng) có $\sigma_b = 8 \text{ KG/mm}^2$, $a_k = 25 \text{ KGcm/cm}^2$ còn sợi AG-4C (có định hướng) có $\sigma_b = 20-40 \text{ KG/mm}^2$, $a_k = 100 \text{ KGcm/cm}^2$. Sợi thủy tinh có thể làm việc trong khoảng nhiệt độ -60°C đến $+200^\circ\text{C}$ trong điều kiện nhiệt đới và có thể chịu quá tải.

2.3.4. Các chất dẻo lớp (chất dẻo dẹt tấm)

Chất dẻo lớp là chất dẻo có chất độn ở dạng tấm xếp thành nhiều lớp xen kẽ nhau không cùng hướng, lệch nhau những góc $20-25^\circ$ hoặc 90° .

Chất độn có thể là giấy, vải thủy tinh, vải sợi, vải amiăng, tấm gỗ... Chất liên kết là các loại nhựa fenol formaldehyd, nhựa ure-melaminformaldehyd, nhựa epoxi, nhựa silic hữu cơ, nhựa polieste, nhựa poliimid...

Chất dẻo dẹt tấm là các chất dẻo chịu lực có độ bền khá cao, chịu được các môi trường hóa học, chịu nhiệt tốt. Thường dùng các loại sau :

a) Hetinac :

Là chất dẻo có chất độn là giấy (ở dạng giấy thấm hoặc carton) tấm nhựa fenol hoặc anilin formaldehyd hoặc nhựa cacbamat. Hetinac chia làm hai loại: hetinac cách điện và hetinac trang trí. Loại trang trí sau khi tấm nhựa có in màu sắc, các loại vân giả gạch bông hoặc vân gỗ, vân đá quý... để trang trí nội thất, trên toa tàu hỏa, tàu thủy, cabin máy bay...

Hêtinac làm việc đến $120-140^{\circ}\text{C}$, chịu được các môi trường hóa học, thực phẩm...

b) Tectolit : có nhiều loại

1. Tectolit vải : Có chất độn là vải bông, chất liên kết là các loại nhựa nhiệt rắn.

Ưu điểm của loại này là chống rung tốt, khó rách.

Công dụng : dùng trong kỹ thuật điện, trong ngành chế tạo máy... Dùng làm bánh răng trong các bộ truyền động không ổn khi có số vòng quay đến 3000 vòng/phút. Làm ổ trượt có thời gian sử dụng lâu hơn đồng thanh 10-15 lần. Khi làm ổ trượt, người ta pha thêm graphit gọi là hợp bakelit-graphit. Nhưng nhiệt độ làm việc chỉ đến $80-90^{\circ}\text{C}$. Ngoài ra còn làm một số chi tiết chịu mài mòn trong máy cán, bơm ly tâm, tuabin...

2. Tectolit amiăng : Chứa 38-43% chất liên kết, còn lại là amiăng dạng vải. Tectolit amiăng là loại vật liệu kết cấu, chống mài mòn và cách nhiệt rất tốt. Để làm vật liệu cách nhiệt, tốt nhất là dùng chất liên kết silic hữu cơ, có thể chịu đến 300°C , đồng thời có độ bền cơ học cao hơn chất liên kết fenol.

Tectolit dùng để làm cánh quay bơm xăng, đĩa ma sát, má hãm. Hệ số ma sát khi không bôi trơn $f = 0,3-0,38$, khi có bôi trơn $f = 0,05-0,07$.

Khi dùng để giữ nhiệt và cách nhiệt, tectolit amiăng làm việc từ 1-4 giờ ở nhiệt độ $250-500^{\circ}\text{C}$ còn trong thời gian ngắn có thể đến 3000°C .

3. Tectolit thủy tinh : Có chất độn là vải thủy tinh, cơ tính của tectolit phụ thuộc cách dệt của tấm vải. Chất liên kết là fenol formaldehyd chống rung kém hơn nhưng chịu nhiệt và cách điện tốt hơn. Chất liên kết là silic hữu cơ thì chịu nhiệt và chịu lạnh tốt nhất nhưng cơ tính kém hơn. Chất liên kết là nhựa epoxi có độ bền cao nhất. Khi chế tạo các chi tiết có kích thước lớn, người ta dùng chất liên kết là nhựa epoxi hoặc các loại polieste chưa no vì không cần tác dụng lực hoặc chỉ tác dụng lực ép nhỏ.

4. Chất dẻo độn tấm gỗ : gồm chất độn là các tấm gỗ lạng dày từ 0,55 mm đến 1,5 mm, ép lên chất dẻo loại fenol formaldehyd, thường dùng nhất là hỗn hợp ure-melamin-formaldehyd, ở nhiệt độ 150°C , áp lực 50KG/cm^2 .

Tùy tính chất sử dụng mà các tấm gỗ có thể đặt song song, thẳng góc, hoặc lệch góc $20-25^{\circ}$. Số tấm gỗ có thể từ 2 đến 20. Trên mặt in thêm các lớp vân giả gỗ, vân cẩm thạch... có tên thường gọi là formica. Formica chịu được môi trường axit sulfuric 40% ở 20°C , axit HCl 20%, chịu được dầu khoáng nóng đến $80-90^{\circ}\text{C}$, chịu được các ête, axit hữu cơ thông thường. Chịu nóng đến $120-150^{\circ}\text{C}$. Sử dụng làm vật liệu trang trí nội thất như mặt bàn, mặt tủ, lát tường trên tàu hỏa, máy bay, tàu thủy. Trong chế tạo máy để chế tạo các chi tiết chịu va đập, bánh răng, ổ trượt, các chi tiết trong máy biến áp điện...

2.3.5. Các chất dẻo độn khí

Chất dẻo độn khí là một hệ thống dị pha phân tán, gồm pha rắn và pha khí. Pha rắn được chế tạo bằng các chất dẻo đàn hồi, có thể là nhiệt dẻo hoặc nhiệt rắn. Pha khí bên trong làm chất độn. Cấu tạo như vậy làm cho chất dẻo có khối lượng riêng nhỏ, có tính chất cách nhiệt, cách âm rất tốt. Phụ thuộc tổ chức vật lý, chất dẻo độn khí chia làm hai nhóm:

a) Chất dẻo bọt:

Đây là vật liệu có các bọt khí bên trong, cách ly lẫn nhau và cách môi trường bên ngoài bằng các lớp chất liên kết polime.

b) Chất dẻo xốp:

Đây là vật liệu có các bọt rỗng hở liên kết với nhau và liên kết với môi trường bên ngoài.

Các chất dẻo bọt được sử dụng rộng rãi nhất. Khối lượng riêng của chất dẻo bọt khoảng từ $0,02$ đến $0,2 \text{ g/cm}^3$. Các bọt khí kín làm cho chất dẻo nổi và cách nhiệt tốt, hệ số dẫn nhiệt thấp từ $0,002$ đến $0,05 \text{ Kcal/m.h.}^\circ\text{C}$.

Chế tạo các chất dẻo bọt thường dùng các nhựa nhiệt dẻo như polistiren (PS), polivinylclorua (PVC) có thể làm việc đến 60°C , còn dùng nhựa nhiệt rắn như fenol formaldehyd, fenol cao su có thể làm việc đến $120^\circ - 160^\circ\text{C}$. Cho thêm bột nhôm vào fenol có thể làm việc đến $200-250^\circ\text{C}$.

Chất dẻo bọt trên cơ sở silic hữu cơ có thể làm việc đến 300°C .

Khi chế tạo chất dẻo bọt, người ta trộn chất liên kết với chất tạo bọt, đổ vào khuôn và tạo bọt ở nhiệt độ khoảng $120-150^\circ\text{C}$, làm nguội để chất dẻo đông cứng lại. Đối với chất dẻo xốp khi ép để tạo bọt, tác dụng một áp suất nhất định sau đó trong quá trình cho chất dẻo đông cứng giảm dần áp suất bên ngoài.

Các chất dẻo bọt trên cơ sở poliuretan và poliepoxi là các chất dẻo tự sủi bọt. Loại này có tính bền hóa học cao, cách điện tốt, hút nước kém. Chất dẻo bọt thường dùng làm các tấm cách nhiệt trong cabin, container, tủ lạnh, phòng lạnh, ống dẫn hơi. Còn dùng chống rung để bảo quản máy móc, tivi, radio, dụng cụ chính xác, dụng cụ quang học trong quá trình vận chuyển.

Chất dẻo xốp có khối lượng riêng khoảng $0,025$ đến $0,5 \text{ g/cm}^3$, được chế tạo trên cơ sở các polieste. Công dụng dùng để hút nước, lót giữa cánh máy bay, đuôi máy bay, dùng trong ngành xây dựng dân dụng...

CHƯƠNG 3

VẬT LIỆU KẾT HỢP

(Còn gọi là vật liệu compôzit (từ tiếng Pháp : composite))

3.1. Cấu tạo và tính chất chung

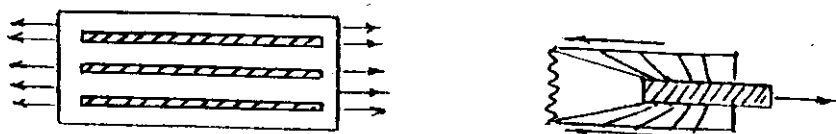
Vật liệu kết hợp là loại vật liệu gồm hai hay nhiều vật liệu khác nhau kết hợp lại, trong đó các ưu điểm của mỗi loại được kết hợp với nhau, hoặc tạo nên một chất lượng mới hoàn toàn mà nếu dùng riêng lẻ không một loại vật liệu thành phần nào có thể đáp ứng được.

Vật liệu kết hợp có hai thành phần chính là vật liệu cốt và vật liệu nền. Nhiệm vụ chính của vật liệu cốt là chịu tải trọng nên phải có độ bền cao. Vật liệu cốt thường ở dạng sợi như sợi cacbon, sợi thủy tinh, sợi Bơ, sợi polime, sợi kim loại, sợi graphit, hoặc có thể ở dạng hạt như hạt cacborun (SiC), corindon (Al_2O_3), cacbit Bơ (B_4C)... Vật liệu nền thực hiện nhiệm vụ chất liên kết tạo nên sự liên kết tốt giữa các thành phần cốt.

Vật liệu nền là các vật liệu có tính dẻo cao. Vật liệu nền thông dụng chia ra ba loại : polime, cacbon và kim loại dẻo. Vật liệu nền polime thường là các polieste, vật liệu nền kim loại thường là nhôm, đồng, niken...

Quá trình biến dạng của vật liệu kết hợp gồm biến dạng của các sợi cốt cứng và biến dạng của nền dẻo như sau : Khi đặt tải trọng, nền dẻo có khả năng biến dạng nhiều, còn các sợi cốt cứng có khả năng biến dạng ít. Nhưng vì chúng là một khối thống nhất nên độ biến dạng của chúng phải bằng nhau. Kết quả là ứng suất thực tế tác dụng lên các sợi cốt lớn gấp nhiều lần ứng suất thực tế tác dụng lên nền đến mức có thể bỏ qua phần đóng góp của nền để truyền tải trọng. Khi tải ngoại lực, nếu tại một chỗ nào đó của sợi cốt xuất hiện vết nứt thì quá trình phát triển của nó xảy ra chậm vì sự tập trung ứng suất ở đây được nền truyền sang các vùng lân cận. Qua cơ chế biến dạng đã nêu, ta thấy rằng vật liệu kết hợp vừa có độ bền cao, vừa có tính dẻo cao. Ngoài ra vật liệu kết hợp còn có khả năng chịu nhiệt độ cao, vì độ bền nhiệt của nó chủ yếu phụ thuộc vào độ bền nhiệt của vật liệu cốt. Còn vật liệu nền lại quyết định tính chịu uốn, chịu nén và độ bền mỏi của vật liệu kết hợp.

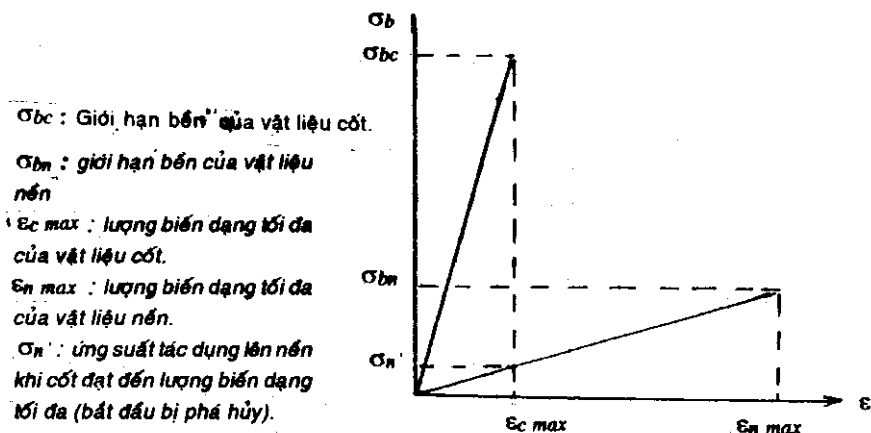
Trên hình 3-1 nêu sơ đồ truyền tải trọng giữa các thành phần cốt và nền trong vật liệu kết hợp.



Hình 3-1. Sơ đồ truyền tải trọng vật liệu kết hợp.

Để nghiên cứu độ bền của vật liệu kết hợp, ta xét mối quan hệ giữa độ bền của các vật liệu thành phần và sự biến dạng của chúng.

Hình 3-2. Biểu diễn qui luật ứng suất biến dạng của cốt và nền dùng khi nghiên cứu sự phá hủy của vật liệu kết hợp.



Hình 3-2.

Xét khối vật liệu gồm các sợi cốt dài liên tục nằm song song nhau theo phương đặt tải trọng P. Theo nguyên lý độ biến dạng bằng nhau giữa cốt và nền ta có :

$$P = P_c + P_n$$

$$\text{hoặc } F \cdot \sigma_b = F_c \cdot \sigma_c + F_n \cdot \sigma_n \quad (1)$$

Trong đó F : tiết diện chung của vật liệu kết hợp

F_c : tiết diện của cốt

F_n : tiết diện của nền

σ_b : ứng suất chung tác dụng lên vật liệu kết hợp

σ_c : ứng suất tác dụng lên vật liệu cốt

σ_n : ứng suất tác dụng lên vật liệu nền

Nếu gọi v_c : phần trăm thể tích của cốt

v_n : phần trăm thể tích của nền, nghĩa là : $v_n = 1 - v_c$

thì biểu thức (1) có thể viết

$$\sigma_b = \sigma_c \cdot v_c + \sigma_n (1 - v_c) \quad (2)$$

Chú ý rằng nếu v_c quá bé thì ứng suất trong các sợi cốt rất nhanh chóng đạt tới giới hạn bền của cốt và cốt sẽ bị phá hủy. Do đó biểu thức (2) chỉ đúng cho trường hợp v_c lớn hơn một giá trị $v_{c \min}$ nào đó.

Trong trường hợp này, độ bền σ_b của vật liệu kết hợp có thể xác định thông qua độ bền của các thành phần cốt và nền σ_{bc} , σ_{bn} và phần trăm thể tích theo biểu thức:

$$\sigma_b = \sigma_{bc} \cdot v_c + \sigma'_n (1 - v_c) \quad (3)$$

trong đó σ'_n là ứng suất tác dụng lên nền khi sợi cốt bắt đầu bị phá hủy.

Nếu $v_c < v_{c \min}$ thì các sợi cốt không thực hiện được vai trò "làm cốt" của mình nữa, độ bền của vật liệu kết hợp giảm theo v_c :

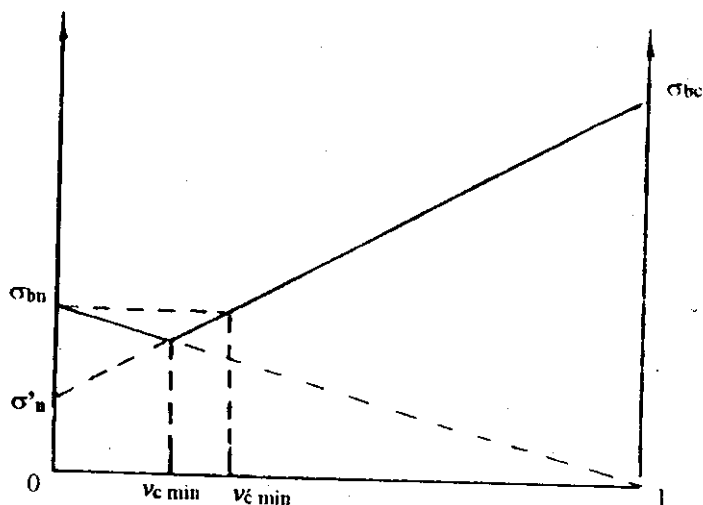
$$\sigma_b = \sigma_{bn} (1 - v_c) \quad (4)$$

Trên hình 3-3 nêu quan hệ đồ thị của độ bền vật liệu kết hợp. Từ đồ thị ta thấy do độ bền của vật liệu kết hợp không thể nhỏ hơn độ bền của vật liệu nền, nghĩa là $(3) \geq (4)$ ta có:

$$\sigma_{bc} \cdot v_c + \sigma'_n (1 - v_c) \geq \sigma_{bn} (1 - v_c) \quad (5)$$

Thành phần thể tích của cốt phải lớn hơn một giá trị nhất định $v'_{c \min}$ được tính theo bất đẳng thức (5)

$$v_c > v'_{c \min} = \frac{\sigma_{bn} - \sigma'_n}{\sigma_{bc} + \sigma_{bn} - \sigma'_n}$$



Hình 3-3. Độ bền của vật liệu kết hợp phụ thuộc vào thành phần thể tích của cốt.

3.2. Các loại vật liệu kết hợp thông dụng

3.2.1. Sợi thủy tinh

Là vật liệu kết hợp thông dụng nhất, gồm cốt là sợi thủy tinh (xem phương pháp chế tạo ở chương 2 mục chất dẻo dẻo sợi), nền thường dùng là polieste, có lúc dùng nhựa bakêlit. Ưu điểm của sợi thủy tinh là có độ bền cao, chịu va đập tốt hơn so với sợi cacbon, ổn định trong nhiều môi trường hóa học và giá thành rẻ.

Ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành sản xuất khác nhau. Thí dụ các hãng chế tạo ô tô ở Mỹ, Anh, Nhật dùng sợi thủy tinh nền polieste để chế tạo mũ xe du lịch, tấm đầu mũ xe du lịch, cabin, chup, chấn bunn trước, cửa, thùng xe lạnh, xi-tec. Trong ngành chế tạo máy bay, chế tạo mũ đầu máy bay, đuôi, nắp động cơ có thể làm việc đến 540°C . Chế tạo vỏ bảo vệ buồng lái con tàu vũ trụ bằng sợi thủy tinh nền nhựa bakêlit. Trong các ngành chế tạo dụng cụ và thiết bị gia dụng, sợi thủy tinh dùng để chế tạo một số bộ phận trong máy điều hòa nhiệt độ như cánh quạt, vỏ máy, bộ lọc khí, làm thùng chứa trong máy rửa chén đĩa, vỏ máy lạnh, máy lọc bụi trong thiết bị làm giấy. Sợi cáp quang cũng là một dạng sợi thủy tinh dùng trong ngành thông tin liên lạc.

3.2.2. Sợi cacbon

Sợi cacbon hay chất dẻo cacbon là một dạng vật liệu kết hợp gồm vật liệu cốt là sợi cacbon hóa và nền là các loại polime.

Sợi cốt cacbon nhân được bằng cách nhiệt luyện các sợi hữu cơ.

Sợi hữu cơ thường dùng ở dạng sợi chỉ, sợi bện, tấm phốt, tấm vải. Thực tế trong kỹ thuật thường dùng các loại sợi visco và poli acrilonitril (PAN).

Phụ thuộc nhiệt độ nhiệt luyện và lượng chứa cacbon trong sợi sau khi nhiệt luyện, sợi cacbon được chia làm ba loại: sợi cacbon hóa một phần (nhiệt độ nhiệt luyện 900°C , lượng chứa cacbon 85-90%), sợi cacbon hóa ($900-1500^{\circ}\text{C}$, 95-99%) và sợi graphit hóa ($1500-3500^{\circ}\text{C}$, >99%). Hai loại sau có giá trị cao và được dùng nhiều.

Tính chất của sợi phụ thuộc vào chế độ nhiệt luyện. Nhiệt độ nhiệt luyện càng cao, khả năng tạo các lớp cacbon mạng lục giác càng cao, sự trật tự hóa càng cao, độ bền càng cao. Tổ chức của sợi là các thớ sợi nhỏ. Mỗi thớ sợi nhỏ lại chứa nhiều sợi tế vi tạo thành các dải, tách biệt nhau bằng các bọt khí rất nhỏ, hẹp, kéo dài theo thớ. Khi kéo dãn hướng nhân được các sợi có độ bền cao và modun đàn hồi cao.

Các sợi cacbon thông thường có $\sigma_b = 50-100 \text{ KG/mm}^2$;

$E = 2000-7000 \text{ KG/mm}^2$; loại có độ bền cao và modun cao đạt được $\sigma_b > 150 \text{ KG/mm}^2$ và $E > 15.000 \text{ KG/mm}^2$.

Năng lượng liên kết C-C trong sợi cacbon cao bảo đảm cho nó giữ được độ bền ở nhiệt độ rất cao (trong môi trường trung tính và hoàn nguyên đến 2200°C), và cả

ở nhiệt độ thấp. Ở môi trường oxy hóa do nhiệt phân trên bề mặt tạo một lớp bảo vệ.

Khác với sợi thủy tinh, sợi cacbon chịu ẩm thực, chịu đánh bóng tốt hơn do tính thấm ướt của chất liên kết kém hơn.

Chất liên kết làm nền trong sợi cacbon thường dùng nhựa epoxi, nhựa bakelit hoặc poliimid...

3.2.2.1. Sợi cacbon nền epoxi-fenol : Ở dạng các sợi chỉ xoắn có thể làm việc lâu dài ở nhiệt độ 200°C

Sợi cacbon nền epoxi-anilin-formaldehyd sử dụng ở nhiệt độ đến 100°C , nhưng có tính công nghệ tốt.

Sợi cacbon nền poliimid có thể làm việc đến 300°C .

Sợi cacbon có tính chịu mài mòn tốt, ổn định trong nước và trong nhiều môi trường hóa học.

Sợi cacbon có tính dẫn nhiệt cao 1,5-2 lần so với sợi thủy tinh. Các tính chất điện $\rho = 0,0024 - 0,0034 \Omega \text{cm}$; $\epsilon = 10$ và $\text{tg}\delta = 0,01$ (khí tần số 10^{10}Hz).

3.2.2.2. Sợi cacbon thủy tinh

Gồm vật liệu cốt đồng thời là sợi cacbon và sợi thủy tinh, nền là epoxi hoặc polieste. Tỷ lệ cốt trong vật liệu chiếm khoảng 62%. Ưu điểm của sợi cacbon thủy tinh là rẻ tiền. Cơ tính phụ thuộc lượng chứa sợi cacbon trong vật liệu.

3.2.2.3. Sợi cacbon nền cacbon

Vật liệu cốt là sợi cacbon graphit hóa được xếp thành hình chữ tiết, cho vào lò kín có nhiệt độ 1100°C với áp lực dư 20mmHg . Cho một luồng khí metan đi qua, metan bị phân ly và cacbon sau khi phân ly ngưng tụ lên các dây cốt tạo thành chất liên kết, đóng vai trò nền của vật liệu kết hợp.

Cacbon phân ly như vậy có tính bám dính với sợi cốt rất tốt, do đó sợi cacbon nền cacbon có độ bền cơ khí cao, có tính chống tan mòn tốt, ổn định với va đập nhiệt, có độ dai và đập gấp 5-10 lần các vật liệu graphit đặc biệt. Khi nung nóng trong môi trường khí trơ hoặc chân không, độ bền giữ được đến 2200°C , trong môi trường oxy hóa giữ được đến 450°C .

Sợi cacbon nền epoxi dùng nhiều trong công nghiệp chế tạo máy bay quân sự, dùng làm cánh quạt máy nén, vỏ động cơ, thân máy bay, phần lái cánh máy bay, ống giảm thanh.

Sợi cacbon nền cacbon chế tạo các bộ phận bảo vệ khỏi tia nhiệt của động cơ, làm đĩa ma sát.

Sợi cacbon còn được dùng trong công nghiệp ô tô chế tạo ổ lan, thùng xe, panen. Dùng trong công nghiệp tàu thủy, máy tính, thiết bị hóa học, thiết bị roa ghen...

3.2.3. Sợi bo

Sợi Bo là vật liệu kết hợp gồm sợi cốt là sợi bo, nền thường là epoxi biến tính hoặc poliimid.

Sợi bo có độ bền nén, bền uốn, bền cắt cao, giới hạn chảy thấp, độ cứng và modun đàn hồi cao, dẫn nhiệt, dẫn điện tốt.

Để có được sợi bo, người ta cho ngưng tụ bo ở trạng thái hơi lên các dây vonfram đã được nung nóng. Do khuếch tán và tác dụng tương hỗ giữa bo và vonfram, xảy ra phản ứng tạo thành borit vonfram. Kết quả nhận được sợi bo có vỏ ngoài là bo kim loại, còn lõi bên trong là borit vonfram tinh thể. Sợi bo có đường kính từ 90-150 μm , $\sigma_b = 280\text{-}320 \text{ KG/mm}^2$, $\epsilon = 0,7 - 0,8\%$, $E = 39.000\text{-}40.000 \text{ KG/mm}^2$. Ở nhiệt độ trên 400°C , dây bị oxi hóa do đó yêu cầu một lớp phủ bảo vệ bằng cacbit.

Thông thường khi sử dụng, sợi bo được chế tạo với sợi cốt là sợi kết hợp giữa sợi bo và sợi thủy tinh, cái đó làm dễ dàng cho công nghệ chế tạo.

Sợi bo có độ bền mỏi cao (đến $30\text{-}40 \text{ KG/mm}^2$), tính chất có thể thay đổi tùy thuộc sợi cốt. Sợi bo ổn định trong nước, các dung môi hữu cơ, nhiên liệu và vật liệu bôi trơn, ổn định dưới tác dụng bức xạ.

Sợi bo là vật liệu bán dẫn, do đó có tính dẫn nhiệt và dẫn điện tốt: $\lambda = 43 \text{ Kcal/m.h}^\circ\text{C}$; $\alpha = 4.10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\rho = 1,91.10^7 \text{ } \Omega \text{ cm}$, $\epsilon = 12,6\text{-}20,5$ (khi 10^7 Hz), $\text{tg}\delta = 0,02\text{-}0,051$ (khi 10^7 Hz). Độ bền nén của sợi bo lớn gấp 2-2,5 lần sợi cacbon.

Bảng 3-1 : TÍNH CHẤT CỦA CÁC SỢI CỐT

Loại sợi	Mật độ g/cm^3	σ_b KG/mm^2	$E.10^3$ KG/mm^2	Độ dẫn đài $\delta\%$	Nhiệt độ ổn định $^\circ\text{C}$
Sợi thủy tinh					
- nhôm-bo- silicat	2,5-2,6	140-220	6	2-3	700
- môđun cao	2,5-2,6	390-470	9,5-11	4,4-5	đến 870
Sợi cacbon môđun cao	1,75- 1,95	230-290	28-31	0,7-1	2200
Sợi bo	2,5	280-320	39-40	0,7-0,8	980
Oxit nhôm	3,97	210	17	-	1000-1500
Cacbit silic	3,18	350	42	-	1200-1700
Sợi tổng hợp-capron	1,14	77-85	0,32-0,35	13-17	196- 216
Sợi tổng hợp-lavsan	1,38	48- 62	1,02- 1,1	14-15	235-255
Sợi tổng hợp-nitron	1,17	46-56	0,46-0,58	16- 17	-
Sợi tổng hợp-vinlon	1,26	60-100	2,5	7-12	-
Sợi tổng hợp-poliamid thơm	1,4	200-280	11-12	2-5	-
Dây kim loại-vonfram	19,3	220-430	35-42	-	-
Dây kim loại-molipden	10,2	215	36	-	-
Dây kim loại-titan	4,72	190-200	12	-	-
Dây kim loại-thép	7,9	420	20	-	-

Bảng 3-2 : TÍNH CHẤT CƠ LÝ CỦA CÁC SỢI CARBON-EPOXI, BO-EPOXI VÀ CARBON NÉN CARBON ĐƯỢC ĐỊNH HƯỚNG MỘT TRỤC

Vật liệu	Mật độ (g/cm ³)	Giới hạn bền (KG/mm ²)				Modun đàn hồi (KG/mm ²)			Độ dãn dài tương đối (%)	Độ dai và đập ak (KGcm/ cm ²)	Hệ số Poisson	Độ bền mỗi trên mỗi 10 ⁷ vòng (KG/mm ²)	Độ bền lâu dài khí uốn sau 1000h (KG/mm ²)
		kéo	nén	uốn	cắt	kéo	uốn	cắt					
Sợi carbon													
KMU-1L	1,4	65	35	80	2,5	12.000	10.000	280	0,5	50	0,22	30	48
KMU-1U	1,47	102	40	110	3	18.000	14.000	350	0,6	44	0,27	50	88
KMU-1V	1,55	100	54	120	4,5	18.000	16.000	535	0,6	84	0,22	35	90
Sợi bo													
KMB-1M	2,1	130	116	175	6	27.000	25.000	980	0,3-0,5	90	0,22	40	137
KMB-1K	2,0	90	92	125	4,8	21.000	22.300	700	0,3	78	0,22	35	122
KMB-2K	2,0	100	125	155	6	26.000	21.500	680	0,3-0,4	110	0,18	40	120
KMB-3K	2,0	130	150	145	7,5	26.000	23.800	720	0,3-0,4	110	0,2	42	130
Sợi carbon nén carbon													
KUP-VM	1,35	20	26	64	4,2	16.500	16.000	-	-	12	-	24	-

3.2.4. Sợi hữu cơ

Sợi hữu cơ là vật liệu kết hợp gồm vật liệu nền là polime và vật liệu cốt là các sợi polime tổng hợp. Sợi hữu cơ có khối lượng riêng nhỏ, độ bền riêng cao và cứng, ổn định dưới tác dụng của tải trọng chu kỳ và thay đổi nhiệt độ đột ngột.

Để làm vật liệu cốt, người ta thường dùng các sợi đàn hồi như capron, lavsan, nitron, các sợi cứng như vinol, poliamid thơm... Cốt có thể ở dạng sợi chỉ, vải thưa, vải dày. Sợi tổng hợp khi dệt thành vải độ bền có giảm đi một ít, chúng ít bị hư hỏng.

Để làm vật liệu nền dùng nhựa nhiệt rắn epoxi, fenol formaldehyd, poliimid...

Trong sợi hữu cơ, giá trị môđun đàn hồi và hệ số giãn nở nhiệt của nền và cốt gần bằng nhau. Trong sợi hữu cơ có sự khuếch tán của các cấu tử nền vào cốt, có mối liên hệ hóa học giữa chúng. Tổ chức của vật liệu không có khuyết tật. Các bọt rỗng không vượt quá 1-3% (trong lúc ở các vật liệu khác đến 10-20%). Do đó sợi hữu cơ có tính chất cơ khí ổn định khi nhiệt độ giảm đột ngột hoặc khi có tác dụng của tải trọng va đập chu kỳ. Độ dai và đập cao (đến 320-650 KGcm/cm²).

Nhược điểm của sợi hữu cơ là có độ bền nén thấp, có tính chảy dẻo cao (đặc biệt ở loại cốt có sợi đàn hồi).

Sợi hữu cơ ổn định hóa học trong các môi trường ăn mòn, trong khí hậu nhiệt đới; có tính điện môi cao, dẫn nhiệt thấp. Đa số các sợi hữu cơ làm việc lâu dài ở nhiệt độ 100-150°C. Sợi gồm nền là poliimid, cốt là polioxadiazol làm việc đến 200-300°C.

Sợi gồm nền là fenol formaldehyd, cốt là các sợi đàn hồi có khối lượng riêng $\gamma = 1,15 - 1,3 \text{ g/cm}^3$, độ bền $\sigma_b = 10 - 19 \text{ KG/mm}^2$, $\sigma_n = 7,5 \text{ KG/mm}^2$, $\sigma_u = 10 - 18 \text{ KG/mm}^2$, $E = 250 - 800 \text{ KG/mm}^2$, $\epsilon = 10 - 20\%$, $a_k = 500 - 600 \text{ KGcm/cm}^2$; còn cốt là sợi cứng (poliamid thơm) có $\gamma = 1,2 - 1,4$, $\sigma_b = 65 - 70$, $\sigma_n = 18 - 20$, $\sigma_u = 40 - 45$, $E = 3500$, $\epsilon = 2 - 5\%$.

Người ta còn dùng các loại sợi mà cốt là kết hợp giữa sợi tổng hợp với sợi thủy tinh, sợi cacbon hoặc sợi bo. Vật liệu đó có độ bền và độ cứng cao hơn. Sợi hữu cơ thường được dùng làm các vật liệu cách điện, cách nhiệt, vật liệu kết cấu trong các ngành chế tạo máy bay, ô tô, kỹ thuật điện tử...

3.2.5. Kim loại bọc sợi

Vật liệu kết hợp kim loại :

Kim loại bọc sợi là vật liệu kết hợp gồm nền là các kim loại hoặc các hợp kim có độ dẻo cao, cốt là các sợi kim loại định hướng hoặc các sợi bo, sợi cacbon.

Kim loại làm nền được chọn phải có tính chống oxi hóa và chống ăn mòn hóa học tốt, có tính dẻo cao.

Khi chế tạo vật liệu kết hợp kim loại người ta có thể chế tạo theo nhiều phương pháp khác nhau. Thí dụ: Có thể nhúng các sợi cốt vào kim loại làm nền đang nóng chảy hoặc xếp xen kẽ các sợi cốt giữa các tấm kim loại nền rồi ép nóng cho khuếch tán.

Để làm vật liệu nền, thường người ta dùng các kim loại nhẹ như nhôm, magie và các hợp kim của chúng, niken, coban...; thành phần cốt loại vật liệu này có thể đến 30-50% thể tích.

Vật liệu kết hợp gốm nền là nhôm, cốt là sợi bo có các giá trị về độ bền, modun đàn hồi và độ bền mỏi (ở 500°C) vượt xa các hợp kim dựa chịu nóng.

Vật liệu gốm nền là nhôm, cốt là các sợi thép không gỉ ($d=0,15-0,3\text{mm}$) có giá thành rẻ và hệ số dẫn điện dẫn nhiệt tốt hơn.

Các vật liệu kết hợp kim loại nhẹ có tính ổn định nhiệt đến 450°C . Vật liệu gốm nền niken, cốt là dây vonfram ở 20°C có $\sigma_b = 70 \text{ KG/mm}^2$ nhưng ở 1200°C có $\sigma_b = 38 \text{ KG/mm}^2$ (trong lúc các vật liệu khác ở $800-1000^{\circ}\text{C}$ độ bền giảm xuống còn 1/10 giá trị bền ở 20°C).

Bảng 3-3 dẫn ra tính chất cơ lý của các vật liệu kết hợp kim loại.

Bảng 3-3. TÍNH CHẤT CỦA MỘT SỐ VẬT LIỆU KẾT HỢP KIM LOẠI

Vật liệu	% sợi cốt	Mật độ (g/cm^3)	Giới hạn bền kéo (KG/mm^2)		Modun đàn hồi (KG/mm^2)	Độ bền mỏi sau 10^7 vòng (KG/mm^2)	Độ bền lâu dài sau 100 h ở 400°C (KG/mm^2)	Hệ số dẫn nhiệt theo nhiệt độ $\alpha \cdot 10^6/^{\circ}\text{C}$
			ở 20°C	ở 400°C				
Nhôm-sợi thép	40	4,8	160	80	12.000	35	45	11,8
Nhôm-sợi bo	50	2,85	115	85	24.000	60	65	6,0
Magiê-sợi bo	45	2,2	125	90	20.000	55	60	6,5
Niken-sợi vonfram	50	-	70	53 (ở 1100°C)	-	-	15 (ở 1100°C)	-
Nhôm-sợi cacbon	30-40	2,3	70-80	60-70	13.000-15.000	-	-	-
Magiê-sợi cacbon	30-40	1,8	70-80	60-70	13.000-15.000	-	-	-

CHƯƠNG 4

CAO SU

4.1. Khái niệm chung, cấu tạo, thành phần và phân loại

Cao su là một loại vật liệu kỹ thuật có đặc tính đặc biệt là khả năng đàn hồi cao. Cao su là một polyme hữu cơ mà ở nhiệt độ thường nó đã ở trạng thái đàn hồi cao, khả năng biến dạng đàn hồi ở nhiệt độ trong phòng có thể đến 1000% (trong lúc đó kim loại nhỏ hơn 1%). Modun đàn hồi thấp $E = 0,1 - 1 \text{ KG/mm}^2$. Cao su chịu kéo tốt nhưng chịu nén rất kém. Cao su không thấm khí, không thấm nước, ổn định trong các môi trường tẩy rửa, cách điện tốt, có mật độ thấp.

Về cấu tạo, cao su là một polyme có các phân tử vô giới hạn, có một mối nối đôi giữa các nguyên tử cacbon trong mạch nguyên tử của đại phân tử. Khối lượng phân tử có thể đạt đến 400.000 - 450.000. Cấu tạo đại phân tử mạch thẳng hoặc mạch nhánh yếu và gồm các mắt xích riêng biệt, có xu hướng gấp lại thành cụm, chiếm thể tích nhỏ. Nhưng do bị cản trở bởi lực tác dụng tương hỗ giữa các phân tử nên các phân tử cao su bị uốn thành hình zig zắc. Hình dáng của các phân tử cao su chính là nguyên nhân làm cho cao su có tính đàn hồi đặc biệt.

Về tính chất, cao su là polyme nhiệt dẻo. Sự có mặt trong các phân tử cao su các mối liên kết vô hạn bảo đảm ở những điều kiện nhất định chuyển sang trạng thái ổn định nhiệt. Khi cho lưu huỳnh vào cao su, các nguyên tử lưu huỳnh hóa trị 2 tách mối nối kép giữa 2 nguyên tử cacbon trong mạch chính để nối các mạch cao su với nhau theo hướng cắt ngang, nguyên tử S đóng vai trò như "chiếc cầu" giữa các phân tử sợi cao su, do đó nhận được cấu tạo mạch không gian gọi là cao su được lưu hóa. Phụ thuộc vào lượng lưu huỳnh đưa vào cao su độ dày đặc của mạch lưới có khác nhau. Khi lượng lưu huỳnh từ 1-5% tạo thành cao su mạch lưới thưa, có tính chất mềm, đàn hồi cao. Tăng lượng lưu huỳnh mạch không gian của cao su trở nên dày đặc hơn, tính chất cao su cứng hơn và khi lượng lưu huỳnh tối đa (30%) cao su bão hòa lưu huỳnh tạo nên vật liệu cứng, hầu như không đàn hồi được gọi là ebônít.

Thí dụ đối với cao su thiên nhiên chưa lưu hóa có độ bền $\sigma_b = 0,10 - 0,15 \text{ KG/mm}^2$, sau khi lưu hóa $\sigma_b = 3,5 \text{ KG/mm}^2$ đồng thời tăng độ cứng và tăng tính chống mài mòn.

Hiện nay trong các ngành công nghiệp sử dụng hai loại cao su : cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp.

Cao su tổng hợp lại có các cách phân loại khác nhau :

- Theo công dụng chia ra : cao su tổng hợp công dụng chung và cao su tổng hợp công dụng đặc biệt.

- Theo cấu tạo hóa học chia ra 3 nhóm : cao su có cấu tạo điều chỉnh được, cao su đồng trùng hợp và cao su đặc biệt.

Dưới đây nghiên cứu một số cao su thông dụng :

4.2. Cao su thiên nhiên

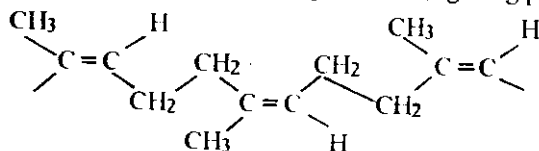
Cao su thiên nhiên lấy từ mủ của một loại cây rừng nguồn gốc từ các rừng nhiệt đới châu Á và châu Mỹ La Tinh có tên là hêvea. Hiện nay loại cây này được trồng nhiều ở nước ta và các nước vùng Đông Nam Á thành các nông trường, mủ của cây hêvea chảy ra gọi là latex. Latex là một hỗn hợp màu trắng đục gồm khoảng 40% hạt cao su khô nằm lơ lửng trong nước có chứa một số các chất hòa tan. Mỗi mol latex có nồng độ trung bình 35% thành phần hạt khô, chứa khoảng 200 triệu hạt. Các hạt khô cao su có kích thước từ $0,159\mu\text{m}$ đến $6\mu\text{m}$. Latex sau khi chảy ra khỏi cây có đặc trưng kiềm yếu ($\text{pH} = 7,2$) có thể ổn định trong một thời gian ngắn. Sau đó độ pH giảm dần đến 6,9 - 6,6, bắt đầu keo tụ, các hạt cao su tách ra khỏi pha lỏng, khi keo tụ dưới tác dụng của vi khuẩn, một số axit được tạo thành và bắt đầu có mùi. Để ngăn ngừa keo tụ lúc chưa kịp lọc hạt cao su ra khỏi dung dịch người ta cho vào latex khoảng 0,15% NH_3 , độ pH phải đạt đến 11 - 13 latex mới có thể ổn định trong thời gian dài.

Để dễ chuyển chở đến các nhà máy chế biến cao su hoặc xuất khẩu, mủ latex được cô đặc lại, tách phần nước ra bằng phương pháp ly tâm, cán thành các tấm mỏng gọi là crep. Sau đó cho vào nước để một số chất tan trong nước hoặc một số axit còn bám trên mặt cao su tan hết vào nước. Sấy khô crep bằng khói ở nhiệt độ $40 - 45^\circ\text{C}$ nên sau khi sấy crep có màu vàng gọi là crep khói. Sau khi sấy bằng khói, nhờ lớp fenol tạo thành trên bề mặt cao su làm hạn chế hoặc tiêu diệt các vi khuẩn có thể làm biến chất cao su khi bảo quản thời gian dài. Nếu khi cô đặc cho vào latex 1% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, khi keo tụ H_2SO_4 tách ra tẩy trắng cao su và diệt vi khuẩn khi bảo quản nên gọi là crep trắng.

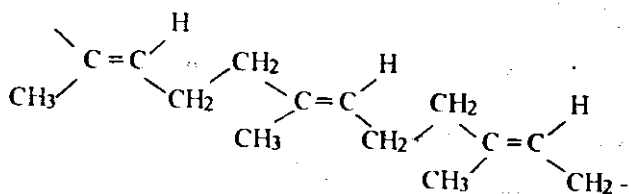
Cấu tạo mạch phân tử cao su thiên nhiên gồm các mắt xích chuỗi dài của một số lớn các nhóm izopenten ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-$)_n



hay gọi là izopren được sắp xếp chủ yếu theo dạng đồng phân sis :



Trong cao su thiên nhiên còn chứa khoảng 2 - 2,2% guttaper là dạng sắp xếp theo đồng phân trans :



Dạng đồng phân trans không có tính đàn hồi cao.

Cao su thiên nhiên có một số tính chất quý mà trong cao su nhân tạo không có. Như cao su thiên nhiên giữ trong 10-15 năm mà chưa bị lão hóa là do trong nó có các chất chống lão hóa tự nhiên như các chất có công thức $C_{27}H_{42}O_3$ và $C_{20}H_{30}O$ chiếm 0,008 - 0,16%, chất carotin chứa khoảng 0,002%. Các chất này có tác dụng hấp thụ ánh sáng nên có tính chống lão hóa ánh sáng. Ngoài ra còn có chất khử oxi mạnh làm tăng tính chống lão hóa oxi. Chất albumin có trong cao su vừa có tác dụng tăng tính chống lão hóa nhưng khi bị phân hủy tạo thành axit amin là môi trường phát triển cho vi khuẩn làm cho cao su thiên nhiên dễ bị nấm mốc.

Tính chất chung của cao su thiên nhiên :

Tỷ trọng 0,91-0,93 g/cm³

Hệ số dẫn nở thể tích $656 \cdot 10^{-6}$

Độ dẫn nhiệt $335 \cdot 10^{-6}$ cal/cm.sec.°C

Nhiệt dung 0,45 - 0,5 cal/g.°C

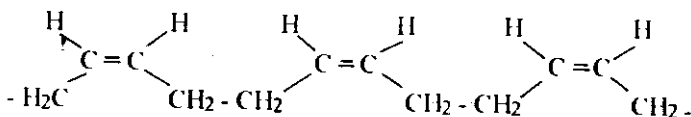
Khi nung nóng đến 80 - 100°C trở nên dẻo, đến 200°C bị phân hóa. Ở -70°C trở nên giòn ($t_g = -70^\circ C$). Cao su thiên nhiên hòa tan trong các dung môi béo và thơm (benzen, xăng, clorofoc, H₂S v.v...).

4.3. Cao su divinyl (C_4H_6)_n

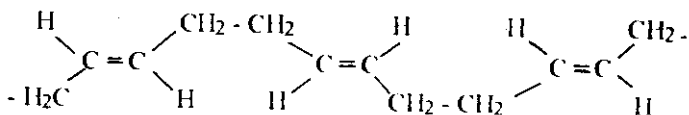
Divinyl hay butadien là tên gọi của monome ban đầu để tổng hợp thành cao su butadien, có công thức $(C_4H_6)_n$.

Butadien có thể ở 3 dạng cấu tạo :

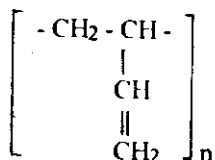
1) Cấu tạo sis 1,4 :



2) Cấu tạo trans 1,4 :



3) Cấu tạo isotactic :



Tính chất chung của cao su butadien

Tỷ trọng	0,91g/cm ³
Nhiệt độ thủy tinh hóa	-110°C
Giới hạn bền kéo đứt	200KG/cm ²
Độ đàn hồi tương đối khi kéo đứt	470%

Cao su divinyl so với cao su thiên nhiên có ưu điểm là ít mài mòn hơn, nhưng độ bền nhiệt, tính chịu lạnh và chống xé rách kém hơn cao su thiên nhiên.

Cao su divinyl thường dùng làm vỏ (lốp) ô tô, xe gắn máy. Nhưng tốt nhất là pha thêm cao su thiên nhiên.

Khi sử dụng cao su divinyl để chế tạo sản phẩm phải dùng chất độn với tỷ lệ cao hơn so với các loại cao su khác.

4.4. Cao su poliizopren

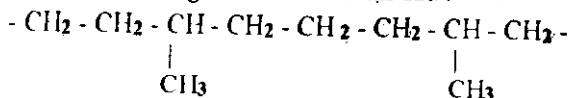
Người ta có thể tổng hợp được cao su izopren có cấu tạo tương tự như cao su thiên nhiên (C₅H₈)_n. Nhưng trong cao su tổng hợp izopren vừa có đồng phân cis, vừa có đồng phân trans và chúng liên kết với nhau theo sắp xếp 1,2, do đó cao su izopren có độ nhớt thấp, tính đàn hồi không cao, khi pha chất độn vào khó trộn đồng đều, một số tính chất cơ lý khác không bằng cao su thiên nhiên, nhưng so với cao su butadien thì tốt hơn.

Tính chất chung của cao su tổng hợp izopren :

Tỷ trọng	0,92g/cm ³
Nhiệt độ thủy tinh hóa	-70°C
Trọng lượng phân tử khoảng	230.000
Giới hạn bền kéo đứt	250 - 300 KG/cm ²
Độ đàn dài khi kéo đứt	770%

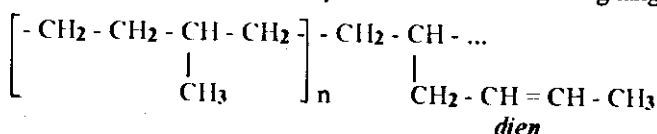
4.5. Cao su etylenpropylen

Là cao su được đồng trùng hợp từ etylen và propylen, polime đồng trùng hợp tạo thành mạch thẳng theo sơ đồ cấu tạo sau :



Trong phân tử không có sự sắp xếp trật tự và đồng đều giữa hai cấu tử tạo thành etylen và propylen.

Nếu các mắt xích etylen liên tiếp quá lớn làm cho cao su kết tinh cục bộ và ảnh hưởng không tốt đến tính đàn hồi, ngược lại nếu các mắt xích propylen lớn làm giảm tính chất cơ học và tính đàn hồi khi lưu hóa. Khi trong mạch có thêm một cấu tử thứ 3 nối ở mạch nhánh có mối nối đôi (gọi là dien) thì làm cho vận tốc lưu hóa tăng lên và độ bền cơ học của sản phẩm sau khi lưu hóa cũng tăng lên.



Tính chất của cao su etylenpropylen :

Tỷ trọng	0,86 - 0,89 g/cm ³
Nhiệt độ thủy tinh hóa	- 73°C
Giới hạn bền khi kéo đứt	250 KG/cm ²
Độ đàn dài khi kéo đứt	600%

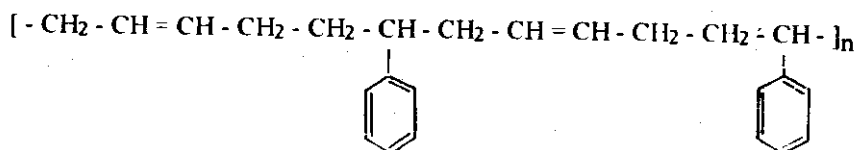
Khi chế tạo sản phẩm, cao su 2 cấu tử phải được lưu hóa bằng peroxit và có thêm chất độn hoạt tính như bồ hóng và SiO₂.

Với cao su 3 cấu tử có thể lưu hóa bằng lưu huỳnh với lượng lưu huỳnh 10-15%.

4.6. Cao su divinylstyren (cao su butadienstyren, hay Buna- S)

Cao su butadienstyren là cao su tổng hợp từ cao su butadien và polistiren với lượng styren từ 10 đến 50%.

Mạch cao su có cấu tạo :



Thứ tự kết hợp của các phân tử butadien (C₄H₆) và styren (CH₂ = CH - C₆H₅) có thể rất khác nhau.

Cao su butadienstyren có cấu trúc vô định hình.

Tùy thuộc lượng styren, mức độ trùng hợp và cấu tạo của những polime thu được mà tính chất cơ lý hóa của chúng rất khác nhau.

Trọng lượng riêng tăng tùy thuộc lượng styren tăng.

Thí dụ :	cao su 10% styren	$\gamma = 0,919 \text{ g/cm}^3$
	cao su 30% styren	$\gamma = 0,944 \text{ g/cm}^3$
	cao su 50% styren	$\gamma = 0,970 \text{ g/cm}^3$

Nhiệt độ thủy tinh hóa : Khi 10% styren là -75°C

Khi 30% styren là -50°C

Cao su butadienstyren bền đối với tác dụng của ánh sáng và của các muối Mg, Fe, Cu tốt hơn từ 20 - 40 lần so với cao su thiên nhiên.

Trên đây là các loại cao su thông dụng. Khi chế tạo các sản phẩm sử dụng thông thường như vỏ, ruột ô tô, xe gắn máy, xe đạp, gang tay, áo mưa, các sản phẩm công nghiệp làm việc trong điều kiện thông thường người ta phải cho thêm một số chất phụ vào cao su để điều chỉnh một số tính chất cơ lý, đồng thời làm cho quá trình công nghệ gia công dễ dàng hơn.

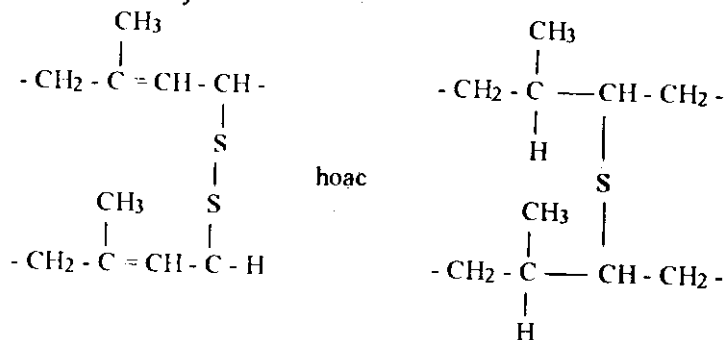
4.7. Các chất phụ gia cho vào cao su

Ngoài cao su (cao su thiên nhiên, cao su tổng hợp izopren, cao su butadien, cao su etylenpropylen) đóng vai trò chất liên kết, các chất phụ gia cho vào được chia ra các loại :

- Chất lưu hóa.
- Chất xúc tiến lưu hóa.
- Chất trợ xúc tiến.
- Chất chống lão hóa.
- Chất hóa dẻo.
- Chất độn.
- Chất màu và một số chất phụ gia đặc biệt khác.

4.7.1. Chất lưu hóa

Chất lưu hóa nguyên thủy và thông dụng nhất là lưu huỳnh trộn với cao su thiên nhiên hoặc cao su butadien và các cao su nguyên liệu khác khi nung lên $140-160^{\circ}\text{C}$, tạo mối liên kết ngang giữa các mạch cao su, chuyển cao su dạng mạch thẳng thành mạch lưới (mạch không gian). Các nguyên tử lưu huỳnh có thể nối với các nguyên tử cacbon có mối nối đôi hoặc cũng có thể nối với các nguyên tử cacbon cạnh mối nối đôi như sơ đồ dưới đây :



Khi lưu hóa tính dẻo sẽ giảm, nhưng độ bền tăng và modulus đàn hồi tăng. Thường lượng lưu huỳnh cho vào khoảng 1 - 8% trọng lượng.

Nhược điểm của lưu huỳnh là ăn mòn đồng, do đó trong một số trường hợp không dùng lưu huỳnh để lưu hóa mà dùng các chất khác không chứa lưu huỳnh như selen (Se), peroxit benzoic, peroxit paraclobenzoic, peroxit 2,4 - diclobenzoic, hợp chất diazo, quinon và dẫn xuất của chúng.

4.7.2. Chất xúc tiến lưu hóa

Là chất làm tăng tốc độ lưu hóa, vì bản thân lưu huỳnh có tốc độ lưu hóa rất chậm.

Chất xúc tiến lưu hóa có nhiều loại, có thể là chất vô cơ hoặc hữu cơ. Một số chất xúc tiến vừa có tác dụng xúc tiến vừa có tác dụng lưu hóa như polisulfua, thiuram. Một số khác như dibenzo thiasolyl disulfit là chất xúc tiến đối với cao su thiên nhiên, nhưng đối với cao su policloropren lại là chất hóa dẻo và kìm hãm quá trình lưu hóa.

Các chất xúc tiến thường dùng là Na kim loại, Na_2CO_3 , nhóm thiazol, nhóm thiuram, dithiocacbammat, nhóm guanidin...

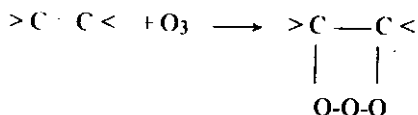
MgO , PbO , CaO vừa có tính xúc tiến vừa tự xúc tiến, lại có vai trò như là các chất độn gọi là chất độn hoạt tính.

4.7.3. Chất chống lão hóa

Nguyên nhân lão hóa chủ yếu của cao su là cao su bị oxy hóa trong quá trình sử dụng.

Khi có ánh sáng và oxy tác dụng thì trên bề mặt cao su bị lão hóa. Ngoài ra các tia tử ngoại, tia tím và tia hồng ngoại cũng có tác dụng làm lão hóa mạnh hơn.

Ôzôn (O_3) cũng có tác dụng làm lão hóa cao su. Vào mùa xuân, những lúc trời giông, hoặc khi phát hồ quang điện đều làm cho nồng độ O_3 trong không khí tăng lên. Ôzôn tác dụng lên các mối nối đôi của cao su để tạo thành ôzônit :



ôzônit không bền và nhanh chóng tạo thành izoôzônit bền hơn :



izoôzônit lại dễ dàng phân hủy để tạo thành các oxit cao su.

Tác dụng của ứng suất và biến dạng nhiều lần lên cao su cũng làm cho cao su lão hóa do dưới tác dụng của ứng suất với tần số càng cao, cao su bị mỏi và trở nên bền hơn, cứng hơn, cuối cùng làm đứt các mạch đại phân tử cao su.

Các chất lưu hóa, xúc tác và chất độn cũng có ảnh hưởng đến quá trình lão hóa nhưng rất khác nhau. Thí dụ : Lưu huỳnh làm chậm quá trình lão hóa, các chất xúc tác như nhóm thiazol, Na_2CO_3 , Na kim loại làm tăng quá trình lão hóa, ngược lại chất xúc tác là muối Ni của axit dibutyldithio cacbamat lại làm chậm quá trình lão hóa.

Để chống lão hóa không có một chất nào có tác dụng vạn năng mà tùy thuộc điều kiện làm việc và thành phần của sản phẩm cao su để chọn chất chống lão hóa thích hợp. Để chống lão hóa do ôxi và ôzôn dùng chất nhóm fenol như oxidifenyl, dioxidifenyl, diaminodifenyl sulfit, aminofenol, naphtylamin. Với cao su có màu khi lão hóa hay biến màu, dùng 1-2 mercaptobenzimidazol hoặc resorsilinden, làm chất chống lão hóa và giữ màu. Còn để chống lão hóa do ánh sáng dùng các chất crizoidien và aniloran. Chống lão hóa do ôzôn dùng dimetyl dietyl, dibutyl dithio cacbamat.

Bồ hóng (than đen) có tác dụng vừa chống lão hóa do ôxi vừa chống lão hóa do ánh sáng đều tốt, lại có tác dụng như là một chất độn hoạt tính nên được dùng rộng rãi nhất.

4.7.4. Chất hóa dẻo

Chất hóa dẻo có tác dụng làm tăng tính dẻo, tính đàn hồi của cao su, tăng tính chịu lạnh, hạ thấp nhiệt độ thủy tinh hóa, làm dễ dàng cho công nghệ gia công cao su. Chất hóa dẻo có rất nhiều loại : các sản phẩm của dầu mỏ như gudron, naphtalen, hắc ín bitum, nhựa than đá, nhựa thông, dầu thực vật, các axit béo như axit oleic, axit palmitic, axit stearic...

Khi gia công đối với cao su thiên nhiên lượng chất hóa dẻo cho vào khoảng 3-5% trọng lượng cao su là đủ. Nhưng khi gia công cao su butadien do độ cứng của cao su lớn nên lượng chất hóa dẻo phải cao. Thí dụ dùng chất hóa dẻo naphtalen cho cao su butadien phải đến 15 - 20%.

4.7.5. Chất độn

Khi dùng cao su thiên nhiên hoặc cao su chloropren, cao su butyl có thể không cần dùng chất độn, tất cả các cao su tổng hợp còn lại đều phải dùng chất độn. Chất độn có tác dụng tăng độ bền kéo đứt đối với cao su thiên nhiên sau khi lưu hóa lên 1,6 - 2 lần, đối với cao su tổng hợp tăng đến 8 - 10 lần.

Ngoài ra còn tăng độ cứng, chống mài mòn, tăng tính chống xé rách.

Chất độn chia làm 2 loại : Chất độn trơ và chất độn hoạt tính hay chất độn tăng cường lực.

Đối với cao su thiên nhiên tuy không cần chất độn trợ, nhưng nếu thêm chất độn hoạt tính sẽ làm tăng độ bền. Ngoài ra chất độn còn làm tăng thể tích của cao su và do đó làm giảm giá thành sản phẩm.

Ranh giới giữa chất độn hoạt tính và chất độn trợ không thực sự rõ nét. Một số là chất độn trợ với cao su này nhưng lại là hoạt tính với cao su kia.

Các chất độn thường dùng :

$Mg_2(OH)_2CO_3$ màu trắng.

Cao lanh ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) màu trắng.

Than trắng $SiO_2 \cdot nH_2O$

$BaSO_4$ có tạp chất Fe_2O_3 , FeO , SiO_2 màu trắng

Bột tan $2MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$

Các chất trên có tác dụng như chất độn trợ nhưng cũng có tác dụng chịu nhiệt, tăng độ bền cho các loại cao su butadien, cao su silicon.

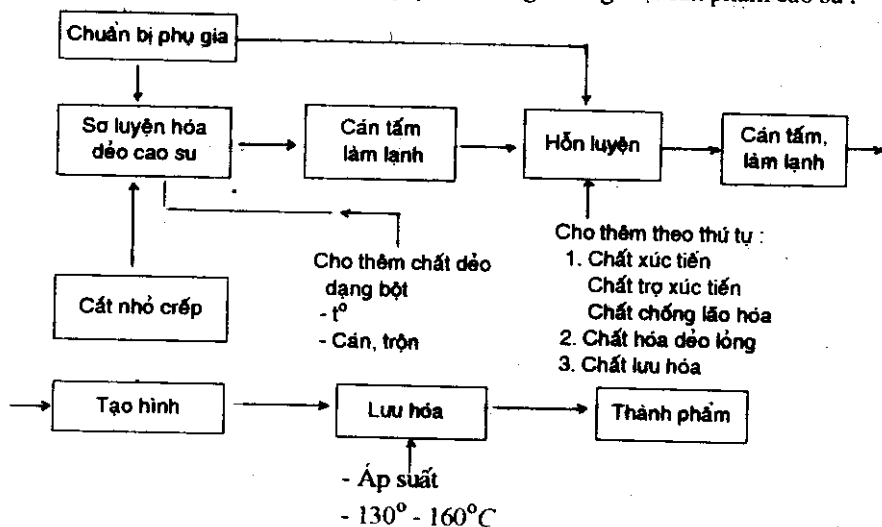
Các chất độn hoạt tính khác có :

Oxit kẽm (ZnO), oxit magiê (MgO), bồ hóng. Khi cho chất độn, gia công cao su có khó khăn hơn, lực trộn, lực cán, ép đều phải tăng.

4.8. Gia công cao su

Quá trình chế tạo một sản phẩm cao su gồm nhiều giai đoạn. Các thông số kỹ thuật của từng giai đoạn, thành phần pha chế và thứ tự pha chế cũng tùy thuộc từng loại cao su khác nhau.

Sau đây trình bày một cách tổng quát sơ đồ gia công một sản phẩm cao su :



Tác dụng của giai đoạn sơ luyện : cao su khi nung nóng khoảng $160 - 180^{\circ}\text{C}$ các mạch cao su sẽ bị đứt ra, độ bền sẽ giảm nhanh chóng, tính dẻo, tính bám dính tăng lên. Đối với một số cao su tương đối cứng, để giảm lực cán trộn người ta có thể cho thêm một ít chất hóa dẻo ở dạng bột. Sau khi hóa dẻo, cao su được cán thành tấm mỏng để các bọt khí, hơi nước trong cao su bốc ra hết, sau đó làm lạnh để tránh bị vón cục hoặc các tấm dính với nhau.

Tác dụng của giai đoạn hỗn luyện là bảo đảm các chất phụ gia phải được trộn đều để tăng diện tích tiếp xúc giữa chúng và chất liên kết là cao su. Vì cuối giai đoạn hỗn luyện có cho chất lưu hóa nên nhiệt độ hỗn luyện không được cao quá $110 - 115^{\circ}\text{C}$, là nhiệt độ lưu huỳnh chảy lỏng để tạo phản ứng lưu hóa. Sau khi cho chất lưu hóa vào thời gian trộn thêm không quá 5 phút phải lấy hỗn hợp ra và đưa vào máy cán tấm và làm lạnh để cao su được sấy khô.

Giai đoạn tạo hình tùy thuộc đặc điểm của từng loại sản phẩm mà sử dụng các phương pháp tạo hình khác nhau như :

- Phương pháp cán tráng để cán thành tấm cao su mỏng ép lên các tấm vải, hoặc xen kẽ nhiều lớp vải - cao su - vải - cao su... hoặc chỉ tạo một tấm mỏng cao su dài liên tục.

- Phương pháp ép xuất (hay ép dùn).

Cao su được ép qua máy ép trục vít đẩy vào khuôn ép (dầu dùn) tạo thành ống dài liên tục. Phương pháp này dùng để tạo các sản phẩm dạng ống dài liên tục như ruột xe đạp, ô tô, bọc dây điện... Để chế tạo vỏ ô tô, xe đạp, xe gắn máy sau khi cán tráng nhiều lớp cao su xen kẽ với các lớp vải (bố), đem ép vào khuôn và đem lưu hóa trong khuôn. Để chế tạo gang tay cao su, cao su được hòa tan vào dung dịch tạo thành một hỗn hợp nhớt, dùng khuôn có hình bàn tay nhúng nhiều lần vào hỗn hợp để tạo được một chiều dày nhất định, sấy khô và đem lưu hóa.

Quá trình lưu hóa là công đoạn cuối cùng của quá trình sản xuất. Trong quá trình lưu hóa, lưu huỳnh và các chất lưu hóa khác tạo các phản ứng và tạo các mối liên kết ngang như là cầu nối giữa các mạch cao su với nhau. Đồng thời mạch cao su khi hóa dẻo bị đứt ra, nay lại được nối lại với nhau do đó độ dẻo giảm, tính đàn hồi tăng, độ bền tăng, mô đun đàn hồi tăng.

4.9. Các loại cao su công dụng đặc biệt

4.9.1. Cao su chịu dầu mỡ

Các loại cao su thông thường như cao su thiên nhiên, cao su divinyl, cao su izopren là những cao su có tính chất không phân cực, dễ bị dầu mỡ ăn mòn vì chúng dễ hòa tan trong các dung môi béo. Muốn cao su ổn định trong dầu mỡ, thì cấu tạo mạch của nó phải có tính phân cực. Các monome để tạo nên cao su chịu dầu mỡ thường là các cao su tổng hợp. Tùy thuộc yêu cầu và công dụng của các sản phẩm

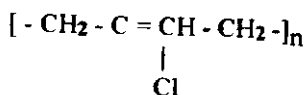
mà thành phần các chất phụ gia cho vào cũng khác nhau và công nghệ chế biến cũng khác nhau.

Sau đây là một số cao su chịu dầu mỡ thông dụng :

4.9.1.1. Cao su cloropren

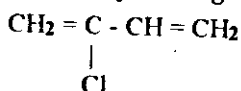
Có tên thường gọi là nairit, neopren, perbunan-C

Công thức cấu tạo



Có cấu tạo đồng phân trans -1-4.

Nguyên liệu sản xuất từ axetylen trùng hợp thành monome cloropren



Từ monome cloropren trùng hợp thành policloropren (cao su) hoặc đồng trùng hợp với acrilonitril tạo được cao su chịu dầu mỡ đặc biệt tốt.

Do có nguyên tử clo móc vào bên hông nguyên tử cacbon trong mạch tạo nên sự phân cực mạnh làm cho cao su khó hòa tan vào các dung môi. Lưu hóa cao su cloropren không bằng lưu huỳnh mà bằng các peroxit, chất xúc tác là thiuran hay bằng oxit kẽm, oxit magiê...

Khi đồng trùng hợp cloropren với izopren có thể dùng lưu huỳnh để lưu hóa.

Do không dùng lưu huỳnh để lưu hóa nên cao su cloropren không ăn mòn đồng nên nó thường dùng để bọc dây điện. Mặt khác cao su cloropren lại có tính chống lão hóa ôzôn rất tốt nên dùng bọc dây điện cao áp.

Tỷ trọng $1,21 - 1,25 \text{ g/cm}^3$

Giới hạn bền khi kéo $\sigma_b = 2 - 2,65 \text{ KG/mm}^2$

Độ giãn dài tương đối 600 - 750%

Nhiệt độ làm việc $100 - 130^\circ\text{C}$

Nhiệt độ chịu lạnh -34°C

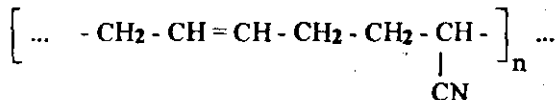
Nhiệt độ lưu hóa khi có chất xúc tác ZnO, MgO bắt đầu sớm $80 - 90^\circ\text{C}$.

Cao su cloropren có tính đàn hồi tốt, chống rung tốt, ổn định trong dầu mỡ nhiên liệu. Chống lão hóa O_2 , O_3 , lão hóa nhiệt tốt. Nhưng tính chịu nhiệt và chịu lạnh kém hơn cao su thiên nhiên và cao su butadien.

4.9.1.2. Cao su butadien nitril

Còn có tên là haicar, perbunan, buna-N.

Là sản phẩm đồng trùng hợp của butadien và nitril của axit acrylic, có công thức cấu tạo chung :



Vì cao su này có tính dẻo cao nên khi gia công không cần có thêm chất hóa dẻo.

Lưu hóa bằng lưu huỳnh nhưng với lượng S khoảng 1,5 - 2%, khi chế tạo cao su cứng có thể đến 15% S.

Các tính chất cơ lý phụ thuộc lượng nitril ở trong cao su.

Lượng nitril (%)	18	26	40
Tỷ trọng (g/cm^3)	0,943	0,962	0,986
Nhiệt độ thủy tinh hóa ($^{\circ}\text{C}$)	-55	-42	-32
Độ bền kéo đứt (KG/cm^2)	-	280	350
Độ giãn dài (%)	-	600	

Cao su butadiennitril là chất bán dẫn, điện trở riêng $\rho = 10^{10} - 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$.

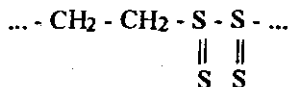
Có tính chống mài mòn tốt nhưng tính đàn hồi kém hơn cao su thiên nhiên, có tính chống lão hóa tốt. Làm việc ổn định trong các môi trường xăng, dầu, nhiên liệu từ nhiệt độ -30 đến $+130^{\circ}\text{C}$.

Cao su có 18% và 26% nitril là cao su mềm, có 40% nitril là cao su cứng.

Được sử dụng rộng rãi để chế tạo dây đai, băng tải, ống dẫn, đệm, lót, phớt trong các máy bơm dầu...

4.9.1.3. Cao su polysulfua còn có tên là tiocol

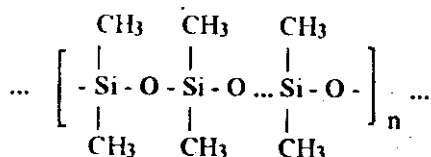
Là sản phẩm tổng hợp từ dẫn xuất halogen của các hydrocarbon và các hợp chất chứa lưu huỳnh của các kim loại kiềm có công thức chung là.



Lưu hóa bằng các peroxit. Lưu huỳnh có mặt trong mạch của đại phân tử tạo nên sự phân cực và do đó làm cho cao su ổn định trong dầu mỡ, nhiên liệu, chịu được tác dụng của oxi, ôzôn, ánh sáng mặt trời. Lưu huỳnh cũng làm cho cao su tiocol chống thấm khí tốt, do đó cao su tiocol là vật liệu bít kín rất tốt (tốt hơn cao su thiên nhiên). Cơ tính không cao. Chịu lạnh đến $-40 - -60^{\circ}\text{C}$. Chịu nhiệt không quá 70°C .

4.9.2. Cao su chịu nhiệt

Cao su chịu nhiệt nhận được trên cơ sở cao su silicon chưa lưu hóa có cấu tạo mạch thẳng :



Trong phân tử không có mối nối đôi nên có tính bền nhiệt và không tham gia vào các phản ứng kết hợp. Trong mạch chính của nó không có cacbon mà do silic và oxi kết hợp lần lượt với nhau, ở mỗi nguyên tử silic có dính hai gốc hữu cơ, do đó còn gọi là mạch siloxan.

Thường dùng nhất là cao su dimetyl siloxan.

Thay thế một phần các nhóm methyl (-CH₃) bằng các gốc phenyl (-C₆H₅), ethyl (-C₂H₅), vinyl, nitril, triflor, propyl và những nhóm khác có ảnh hưởng đến tính chất của nó.

Hoặc đưa vào mạch chính những nguyên tố : nhôm, titan, photpho, bo, thiếc, magiê, nito... cũng làm thay đổi tính chất của polime. Thí dụ : cao su dimetyl siloxan làm việc trong khoảng nhiệt độ từ -60 đến +250°C, có tính bám dính kém vì liên kết Si-O có tính phân cực yếu, bị trương nở trong các dung môi và dầu mỡ, có độ bền thấp, có tính thấm khí cao, chống mài mòn kém.

Nếu thay gốc methyl bằng vinyl gọi là cao su metylvinyl siloxan thì có thể làm việc trong khoảng nhiệt độ từ -55 đến +300°C, chống lão hóa tốt và chảy dẻo khi nén giảm. Thay gốc methyl bằng một gốc phenyl được cao su metyl phenyl siloxan chịu lạnh -80 đến -100°C, chống bức xạ tốt, có độ bền cơ học cao. Nếu thay ở vị trí gốc methyl bằng nguyên tử F hoặc nhóm nitril (-CN) làm cho cao su có tính phân cực mạnh và ổn định trong dầu mỡ, nhiên liệu. Nếu đưa vào mạch chính nguyên tử B, P... làm tăng tính chịu nhiệt đến 350-400°C và tăng khả năng bám dính tốt.

Các loại cao su silicon có trọng lượng phân tử lớn, từ $2,9 \cdot 10^5$ đến $2,8 \cdot 10^6$. Cao su silicon thuộc loại có khả năng kết tinh ở nhiệt độ thấp hoặc khi kéo căng. Nhiệt độ tinh thể hóa +40°C, nhiệt độ thủy tinh hóa từ -65°C đến -74°C.

Trọng lượng riêng cao su dimetylsiloxan	2,13g/cm ³
metylêtylsiloxan	2,04g/cm ³
dietylsiloxan	1,62g/cm ³

Tính chất điện môi :

Điện trở riêng thể tích $9,4 \cdot 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$

Tang góc tổn thất điện môi khi tần số $10^3 - 10^6 \text{ Hz}$: 0,006-0,001

Điện thế chọc thủng : $26-28 \text{ KV/mm}$

Cao su silicon không lưu hóa bằng lưu huỳnh được mà phải dùng peroxit.

Chất độn thường là SiO_2 , TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 ...

Chất chống lão hóa tốt nhất là các muối hữu cơ của Co, Cu, Fe, Mg...

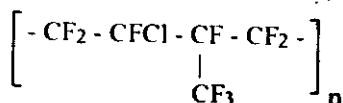
4.9.3. Cao su chịu ánh sáng

Cao su làm việc ổn định dưới tác dụng của ánh sáng được chế tạo trên cơ sở cao su bão hòa chứa F, cao su etylenpropylen, cao su butyl.

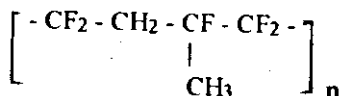
4.9.3.1. Cao su flor

Cao su flor là sản phẩm đồng trùng hợp của cao su với hydrocacbon không no chứa F.

Thí dụ : Cao su kel-F của Anh là sản phẩm trùng hợp từ triflormonocloetylen với hexaflorpropylen được cao su có cấu tạo



Hoặc cao su vitona được làm từ difloretylen với triflorpropylen được cao su có cấu tạo



Cao su flor có trọng lượng phân tử 100.000-200.000, trọng lượng riêng khoảng $1,14 \text{ g/cm}^3$. Trong mạch phân tử không có mối nối đôi, là polime hoàn toàn no chứa nhiều nguyên tử F nên rất bền với nhiều chất oxi hóa mạnh kể cả ôzôn nên cao su flor không những bền O_2 , O_3 mà cả bền dầu mỡ và bền nhiệt.

Tiếp xúc với các chất oxi hóa và dầu mỡ chịu được đến 170°C . Ở điều kiện thông thường làm việc lâu dài đến $200-250^\circ \text{C}$.

Cao su flor lưu hóa bằng các chất peroxit hữu cơ và chất xúc tiến diizoxianat.

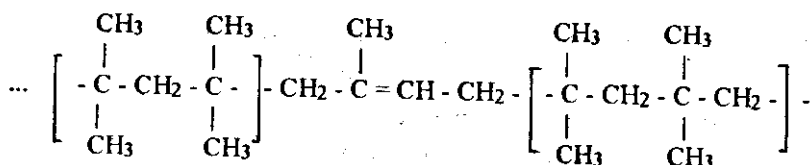
Nhược điểm của cao su flor là tính chịu lạnh kém (-40°C)

Độ bền kéo đứt $\sigma_b = 0,7 - 2 \text{ KG/mm}^2$.

Độ giãn dài tương đối 200-400%.

4.9.3.2. Cao su butyl

Nhận được bằng cách đồng trùng hợp từ izobutylen và 2-3% izopren, có cấu tạo hóa học :



Trong phân tử có rất ít mối nối đôi nên tính chất của cao su butyl rất khác với cao su thiên nhiên. Tỷ trọng $0,92\text{g/cm}^3$, không có mùi, bên ngoài giống crep trắng, ít thấm khí và không hấp phụ nước. Có tính điện môi cao ngay cả trong môi trường ẩm ướt.

Điện trở riêng : $10^{16}\Omega\text{cm}$

Tang góc tổn thất điện môi khi 10^5Hz : 0,0055;

Độ thấm thấu điện môi ở $20-25^\circ\text{C}$: 2,3.

Cao su sau khi lưu hóa :

Độ bền kéo đứt : $1,60-2,40\text{KG/mm}^2$;

Độ giãn dài tương đối : 600-800%;

Nhiệt độ làm việc : đến 130°C ;

Nhiệt độ chịu lạnh : -30°C đến -70°C .

Lưu hóa cao su butyl bằng lưu huỳnh nhưng tốc độ lưu hóa chậm, thường dùng các hợp chất polisunfit, chất xúc tiến lưu hóa thường dùng là thiuram, dibutyl dithiocarbamat kẽm.

Nhiệt độ lưu hóa trên 150°C .

Cao su butyl thường trộn với cao su cloropren để tăng độ bền cơ học, tăng khả năng chống xé rách và chịu mài mòn.

Do tính thấm khí rất thấp và không hấp thụ nước, cao su butyl dùng làm ruột ô tô và các chi tiết bền nước.

Do tính bền oxy, bền ôzôn nên dùng bọc dây điện cao áp. Cao su butyl có tính ổn định hóa học cao, dùng làm các chi tiết tiếp xúc với axit đậm đặc và các hóa chất khác.

4.9.4. Cao su chống mài mòn

Cao su uretan là cao su có tính chất chống mài mòn cao, cao su uretan có độ bền cao, đàn hồi tốt, chống mài mòn tốt, ổn định trong dầu mỡ. Vì trong cấu tạo mạch không có mối nối đôi (liên kết không no) nên nó rất ổn định với oxy và ôzôn, chống thấm khí tốt gấp 10-20 lần so với cao su thiên nhiên. Nhiệt độ làm việc từ -30°C đến $+130^\circ\text{C}$. Cao su uretan ổn định bức xạ. Cao su uretan thương phẩm còn có tên adipren, Gentan S, elastotan.

Công dụng : Dùng chế tạo vỏ ô tô, băng tải, bọc ống và máng vận chuyển vật liệu hạt, làm gót giày v.v...

CHƯƠNG 5

VẬT LIỆU KEO

5.1. Khái niệm, thành phần và phân loại keo

Keo dán là một loại dung dịch hóa học ở dạng keo của các polime tạo màng, có khả năng khi dát thành màng mỏng thì đông cứng lại và liên kết được các vật liệu khác nhau lại với nhau.

Keo dán có các ưu điểm :

- Có khả năng liên kết các vật liệu khác nhau như : gỗ, giấy, kim loại, chất dẻo, thủy tinh, gốm v.v...
- Ổn định trong khí quyển và các môi trường an mòn,
- Bít kín mối liên kết,
- Có khả năng liên kết các vật mỏng,
- Giá thành sản xuất thấp,
- Tiết kiệm nguyên liệu và có công nghệ liên kết đơn giản.

Nhược điểm của mối dán bằng keo là tính ổn định nhiệt thấp (đến 350°C), có độ bền không cao khi đứt không đều, dễ bị lão hóa.

Tuy nhiên khi so sánh những phương pháp liên kết cơ khí như hàn, tán ri-vê, bắt vít, bu lông, rãnh đuôi én, nêm, chốt, then v.v... với phương pháp dán bằng keo thì kỹ thuật dán có nhiều ưu điểm như nhanh, công nghệ đơn giản và tinh thẩm mỹ của mối liên kết cao. Do đó trong nhiều trường hợp dán bằng keo là một kỹ thuật không thể thiếu được hoặc thậm chí không thể thay được trong sản xuất cơ khí.

5.1.1. Độ bền của mối dán

Về độ bền của mối dán bằng keo, có nhiều thuyết giải thích khác nhau. Nhưng nhiều tác giả có quan điểm gần nhau và chiếm đa số thì cho rằng :

Độ bền của mối dán bằng keo phụ thuộc 3 yếu tố :

- Tính chất bám dính của keo hay còn gọi là tính kết dính ngoại (adhesion),
- Tính cố kết của keo hay còn gọi là tính kết dính nội (cohesion),
- Tính ghép cơ khí hay tổ chức và trạng thái bề mặt của vật liệu dán.

5.1.1.1. Tính cố kết - Tính kết dính nội

Là độ bền riêng của bản thân mỗi loại keo, là khả năng dán của loại keo đó. Tính chất này phụ thuộc vào cấu tạo và bản chất của những nhóm chức trong phân tử keo cũng như khối lượng của phân tử đó.

Khối lượng phân tử càng cao độ bền uốn, kéo, độ dai và đập của keo càng cao. Nhưng mạch phân tử càng dài, độ hòa tan của keo càng kém, nhiệt độ chảy nhớt càng cao tuy tính kết dính nội tốt lên nhưng tính kết dính ngoại lại yếu đi, khả năng dán lại kém. Mạch phân tử càng ngắn, sự tiếp xúc giữa keo và bề mặt vật dán tăng, khả năng khuếch tán của các bọt khí tăng, khả năng định hướng ngẫu cục tăng làm cho tính bám dính tốt hơn. Nhưng phân tử mạch dài lại làm cho tính dẻo của keo khi đã đông cứng tốt hơn. Do đó để có được độ bền thích hợp cho keo cần phải kết hợp các yếu tố khối lượng phân tử lớn và khối lượng phân tử nhỏ của polime

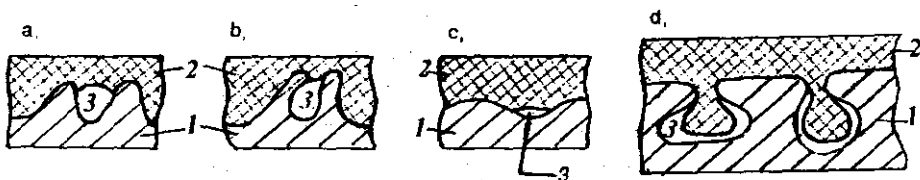
Khối lượng phân tử mạch nhánh của polime cũng có ảnh hưởng đến độ bền vì tăng khối lượng mạch nhánh làm tăng khối lượng chung nhưng có thể giảm ngắn chiều dài mạch chính do đó vừa tăng cơ tính của bản thân keo (tính kết dính nội) vừa tăng độ dẻo và khả năng tiếp xúc của keo (tính kết dính ngoại).

5.1.1.2. Tính bám dính - Tính kết dính ngoại

Là khả năng giữ một cách bền vững màng keo lên bề mặt vật liệu dán. Tính bám dính thể hiện quan hệ giữa vật liệu keo và vật liệu dán tại mặt tiếp xúc giữa chúng.

Tính bám dính của keo phụ thuộc vào thành phần keo, cấu tạo vật liệu dán và điều kiện tạo thành các mối liên kết bám dính.

Khi dán keo tiếp xúc với bề mặt vật dán có bề mặt nhấp nhô theo các dạng khác nhau. Trên hình 5.1 biểu diễn các dạng khác nhau của bề mặt nhấp nhô của vật dán.



Hình 5-1. Các dạng đặc trưng về sự nhấp nhô của bề mặt vật dán

a- Lỗ nhấp nhô hình nón hở; b- Lỗ nhấp nhô hình nón kín; c- Lỗ nhấp nhô hình đĩa; d- Lỗ hình chén; 1- Vật liệu dán; 2- Lớp keo; 3- Bọt không khí.

Trường hợp a và b keo tiếp xúc bề mặt tốt hơn, còn trường hợp c, keo tiếp xúc khó hơn do bên trong sâu có một lớp không khí.

Để giải thích tính bám dính của keo, nhiều thuyết đưa ra như sau :

a) *Thuyết cơ khí* : Trên hình 5-1d biểu diễn keo chảy vào lỗ rỗng và được nẹp cứng lại trong vật liệu dán. Có thể keo chỉ tạo thành một lớp tơ mỏng, nằm trên bề

mặt lõ xốp nhưng sau khi đông cứng thì cố định một cách bền vững trên miệng lõ xốp đó. Sự bám dính, thấm vào lõ xốp, được giữ lại một cách bền vững ở mặt trong của lõ xốp, không những chỉ thể hiện khi dán các mặt phẳng mà còn đúng cho cả khi dán các sợi vải, giấy, da với nhau.

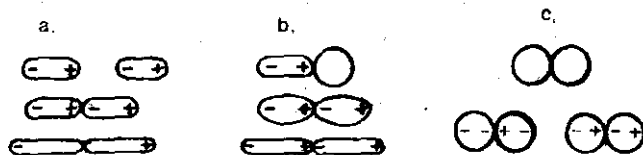
Nhưng thuyết cơ khí không đủ để giải thích độ bền cao của các mối nối bằng keo, mà người ta còn nhận thấy các hiện tượng tác dụng tương hỗ của các lực vật lý, hóa học và được gọi là thuyết phân tử hay thuyết lực hút tĩnh điện.

b) Thuyết lực hút tĩnh điện thể hiện rõ khi dán các vật liệu vô cơ như kim loại, gốm hoặc các vật liệu hữu cơ phân cực như chất dẻo, giấy, gỗ bằng keo tổng hợp phân cực (như keo epoxi, keo polyuretán...).

Khi dán các vật liệu như vậy, xảy ra sự hấp phụ các phân tử bám dính do lực kéo của các phân tử trên bề mặt, dẫn đến các phân tử ở bên trong vật dán được phân bố theo một thứ tự nhất định và được bao bọc xung quanh một cách đồng đều bằng các phân tử khác sao cho trường lực được bù lẫn cho nhau. Ở các phân tử nằm trên bề mặt vật dán, do trường lực về phía mặt ngoài không được bù nên bề mặt này có thể bị các phân tử của môi trường xung quanh kéo (trong trường hợp này chính là các phân tử keo) và xuất hiện lực giữa các phân tử tương tự như lực tĩnh điện.

Đối với các vật liệu phân cực do các phân tử của chúng phân bố không đối xứng, nghĩa là tâm của các hạt tích điện âm và các hạt tích điện dương không trùng nhau để năng lượng tác dụng tương hỗ của chúng là nhỏ nhất. Lúc này xảy ra sự biến dạng của từng phân tử dưới tác dụng của cực phân bố gần của các phân tử bên cạnh. Trên hình 5-2a biểu diễn hình dáng ngẫu cực của mỗi phân tử bằng các vòng dẹt (chiều dày nhỏ).

Trong trường hợp dán các vật liệu phân cực bằng keo không phân cực hoặc dán các vật liệu không phân cực bằng keo phân cực thì trước tiên ở các phân tử không phân cực xuất hiện cái gọi là ngẫu cực cảm ứng (hình 5-2b) dưới tác dụng của lực cảm ứng



Hình 5-2. Sơ đồ tác dụng tương hỗ của các phân tử bám dính với các phân tử của vật liệu dán trong trường hợp :

- a- Hai phân tử phân cực; b- Các phân tử phân cực và không phân cực;
c- Hai phân tử không phân cực.

Sau đó ngẫu cực cảm ứng lại tác dụng tương hỗ với các ngẫu cực của các phân tử phân cực. Lực cảm ứng đóng vai trò quan trọng khi dán kim loại là vật liệu không phân cực nhưng dễ phân cực hóa dưới tác dụng của keo phân cực.

Trong trường hợp dán hai vật liệu không phân cực, thí dụ dán 2 miếng polietylen bằng keo không phân cực thì dường như không xuất hiện một lực kéo nào. Nhưng trong mỗi nguyên tử của vật liệu dán không phân cực này xảy ra sự quay liên tục của các điện tử và chuyển động dao động của hạt nhân. Cái đó dẫn đến sự xáo trộn tương đối một số quỹ đạo điện tử với hạt nhân và tạo nên ngẫu cực. Ngẫu cực như vậy đương nhiên sẽ ảnh hưởng đến sự định hướng của các ngẫu cực tạm thời tương tự xuất hiện ở các nguyên tử hoặc phân tử bên cạnh. Sự tác dụng tương hỗ giữa các phân tử như vậy dẫn đến tạo lực phân tán (hình 5-2c).

Trong số các lực phân cực, lực bám dính do tạo mối liên kết hydro đóng vai trò quan trọng đặc biệt. Lực này xuất hiện khi các nhóm chức có chứa nguyên tử hydro (như nhóm cacboxyl -COOH; nhóm hydroxyl -OH) tiếp cận với các nguyên tử tích điện âm như oxi hoặc clo. Trên bề mặt của đa số các kim loại dưới tác dụng của oxi và hơi nước của không khí tạo thành các vẩy oxit chứa các nhóm hydroxyl, nhóm này lại tạo mối liên kết hydro do lực kéo của các nguyên tử hydro phân cực trong vành điện tử của phân tử với các nhóm chức phân cực có mặt trong thành phần của keo.



Về bản chất mối liên kết hydro cơ bản là mối liên kết tĩnh điện.

c) Thuyết khuếch tán

Trong trường hợp dán hai vật liệu polime với nhau, thí dụ dán 2 tấm thủy tinh hữu cơ với nhau, bằng keo trên cơ sở polimetylmecrilat (PMM), thì quá trình khuếch tán ở bề mặt tiếp xúc đóng vai trò quan trọng và gọi là thuyết khuếch tán bám dính. Sự bám dính xảy ra do sự khuếch tán của các phân tử polime qua biên giới của mặt tiếp xúc. Vì keo thường có chứa dung môi, nên các đại phân tử của keo có khả năng di chuyển mạnh hơn các đại phân tử của vật dán, do đó sự bám dính tạo nên do khuếch tán của phân tử keo sang vật liệu dán. Nếu vật liệu dán có thể trương nở trong dung môi của keo thì lại có thể xảy ra sự khuếch tán của các phân tử vật dán vào keo. Quá trình này không phải ở trên mặt phân chia mà ở bên trong khối polime và được coi như là hiện tượng hòa tan lẫn nhau của các polime, làm xóa mất ranh giới giữa các vật dán với sự chuyển tiếp dần dần từ polime này sang polime kia. Độ bền của mối dán như vậy được xác định do lực phân tử tác dụng giữa các đại phân tử đan vào nhau. Độ hòa tan vào nhau của các polime được xác định bằng tỷ lệ giữa độ phân cực của chúng (nghĩa là các vật liệu phân cực hóa

tan dễ vào vật liệu phân cực, còn không phân cực thì dễ hòa tan vào vật liệu không phân cực).

Khi dán các polime khác nhau nhiều về độ phân cực, độ hòa tan giữa các polime không phân cực vào polime phân cực là rất ít và tạo thành các tổ chức tế vi không đồng nhất vì các polime phân cực chứa các mạch gồm những phần phân cực và những phần không phân cực. Trên mặt tiếp xúc giữa các pha của hai polime không tương hợp xảy ra sự khuếch tán chỉ của các phần tử riêng rẽ của đại phân tử. Sự khuếch tán tương hỗ trên chiều sâu từ 0,5 đến 1 μm . Tương ứng với chiều dài của vài mắt xích của đại phân tử, làm tăng diện tích tiếp xúc phân tử lên 3-5 lần.

Độ bền của mối dán khi có sự khuếch tán tương hỗ phụ thuộc thời gian tiếp xúc : Lúc đầu nó tăng nhanh sau đó giảm dần cho đến khi có sự cân bằng trong hệ thống. Tăng nhiệt độ làm tăng tốc độ khuếch tán của keo vào vật liệu dán do đó làm tăng độ bền của mối dán.

Lý thuyết khuếch tán hàm dính chỉ dùng để giải thích khi dán các polime tương hợp.

d) Thuyết điện bám dính

Khi dán các polime với kim loại xảy ra sự hấp thụ định hướng của các nhóm phân cực của polime lên bề mặt kim loại. Lúc này có thể xảy ra quá trình chuyển các điện tử qua mặt phân chia và tạo nên một lớp điện tích kép. Mối liên kết giữa các nguyên tử kim loại và các nhóm phân cực của polime luôn luôn có tính phân cực một phần, nghĩa là vùng giữa chúng mật độ các điện tử phân bố không đối xứng. Do đó trong mối ghép như vậy khi phá hủy chúng thường thấy có sự phóng điện, còn trên bề mặt phá hủy thường thấy có các hạt tích điện ngược dấu nhau. Lực để phá hủy mối nối bám dính là lực để tách đám mây tích tụ phân tử tạo thành khi dán.

5.1.1.3. Tính ghép cơ khí

Tính ghép cơ khí phụ thuộc trạng thái tiếp xúc giữa hai mặt vật dán. Độ bền của mối dán càng cao khi diện tích tiếp xúc giữa hai mặt vật dán càng cao. Để tăng diện tích tiếp xúc, trước khi dán, bề mặt vật dán được chà nhám, hoặc tạo các vết khía đều hoặc phun cát. Các vết dầu mỡ, vết bẩn, vẩy oxit trên mặt vật dán dù nhỏ cũng đều có ảnh hưởng xấu đến độ bền mối dán.

5.1.2. Thành phần của keo

Trong thành phần của keo gồm nhiều chất.

5.1.2.1. Chất tạo màng là thành phần cơ bản của keo. Chất tạo màng quyết định tính bám dính, tính cố kết và các đặc tính lý hóa cơ bản của mối dán keo.

Chất tạo màng có thể là các hợp chất thiên nhiên như cao su, da động vật, sữa, xương, cánh kiến..., có thể là các hợp chất nhân tạo (hợp chất tổng hợp) như các loại chất dẻo, nước thủy tinh, v.v...

5.1.2.2. Dung môi có tác dụng hòa tan chất tạo màng, làm giảm độ nhớt của keo như cồn, axêton, benzen, xăng v.v...

5.1.2.3. Chất làm dẻo làm giảm độ co của keo và làm tăng tính đàn hồi cho keo, giảm ứng bên trong khi keo đông cứng. Nếu nhiều chất làm dẻo độ bền của keo sẽ bị giảm và giảm tính chịu nhiệt.

5.1.2.4. Chất đông cứng và chất xúc tác đông cứng có tác dụng chuyển keo từ dạng màng sang dạng cứng ổn định, có nghĩa là chuyển keo từ dạng mạch thẳng hay mạch nhánh sang mạch lưới do đó tăng độ bền và tính ổn định nhiệt. Chất đông cứng sử dụng tùy thuộc chất tạo màng.

5.1.2.5. Chất độn có tác dụng làm giảm độ co của màng keo, tăng độ bền của mối dán và do đó có khả năng làm giảm hiện tượng trượt giữa hai mặt vật dán làm tăng độ chính xác của kết cấu mối dán và giảm giá thành của vật liệu keo.

Một số chất độn còn làm tăng tính chịu nhiệt như bột nhôm, bột oxit nhôm (Al_2O_3) bột thạch anh (SiO_2), một số chất độn khác làm tăng tính dẫn điện như bột Ag, Cu, Ni và graphit.

Ngoài ra một số keo chế tạo bằng chất tạo màng là các hợp chất hữu cơ thiên nhiên như tinh bột, da trâu... thường phải cho thêm chất bảo quản để ngăn cản hoạt động của vi sinh vật phá hủy màng keo, cho thêm chất ổn định để ngăn ngừa những phản ứng oxy hóa, làm cho keo ít bị thay đổi tính chất theo thời gian.

Một số trường hợp đặc biệt người ta còn cho thêm chất chống cháy như kẽm borat, hợp chất antimoan, pentabromflorbenzen, v.v...

5.1.3. Phân loại keo

Có thể phân loại keo theo nhiều phương pháp khác nhau :

5.1.3.1. Phân loại theo chất tạo màng là kiểu phổ biến nhất, theo phương pháp này :

- Chất tạo màng thiên nhiên có keo da, keo xương, keo cá, keo casein (keo sữa), keo abunin, keo cánh kiến, keo tinh bột, keo dextrin, keo cao su thiên nhiên, keo sơn ta, v.v...

- Chất tạo màng tổng hợp vô cơ có keo silicat (từ thủy tinh nước), keo trên cơ sở magiê oxiclora, canxi sulfat, v.v...

- Chất tạo màng tổng hợp hữu cơ có : keo phenol, keo epoxi, keo siloxan, keo polyizobutylen, keo polyvinylacetat, keo polyacrilat, keo polymethylmetacrilat v.v...

- Chất tạo màng từ cao su tổng hợp gọi chung là các chất elastome.

5.1.3.2. Phân loại theo tính chất bám dính có : keo tổng hợp và keo bám dính chọn lựa.

Keo tổng hợp là keo có thể dán được nhiều vật liệu khác nhau. Thí dụ các loại keo trên cơ sở các chất dẻo nhiệt rắn hoặc nhiệt dẻo là keo tổng hợp, còn các keo chọn lựa như keo protein, keo tinh bột, keo cao su v.v... chỉ dán được một vài loại vật liệu.

5.1.3.3. Phân loại theo quan hệ nung nóng có : keo nhiệt dẻo và keo nhiệt rắn.

Keo nhiệt dẻo có thể chỉ có một cấu tử, khi dán chất tạo màng đông cứng lại dưới tác dụng của nhiệt độ. Còn keo nhiệt rắn có hai hay nhiều cấu tử chỉ đông cứng khi có chất đông cứng hoặc cả chất xúc tác đông cứng ở nhiệt độ thường hoặc nhiệt độ cao. Dưới tác dụng của chất đông cứng keo có cấu tạo mạch lưới. Khi nung nóng keo không nóng chảy, không hòa tan trong dung môi, còn khi quá nung nó sẽ bị phân hủy. Keo này có khối lượng phân tử không cao khoảng 200 - 6000, nên còn gọi là oligome.

Keo trên cơ sở polime nhiệt dẻo có khối lượng phân tử lớn (trên 10.000), khi nung nóng thì mềm ra, để nguội thì cứng lại và không thay đổi các tính chất ban đầu.

5.1.3.4. Phân loại theo nhiệt độ dán có :

- Keo nguội (đông cứng ở nhiệt độ 0 đến 25°C);
- Keo ấm vừa (từ 25 - 100°C);
- Keo nóng (từ 100 - 250°C).

5.1.3.5. Phân loại theo trạng thái hóa lý có 5 nhóm :

- Nhóm tan trong nước;
- Nhóm tan trong dung môi hữu cơ;
- Nhóm khuếch tán trong môi trường nước;
- Nhóm hạt dễ nóng chảy và màng dính.

5.1.3.6. Phân loại theo công dụng có :

- Keo chịu lực. Thường là keo nhiệt rắn có độ bền cao, chịu nhiệt tốt dùng để dán các kết cấu chịu lực bằng kim loại hoặc phi kim loại.

- Keo không chịu lực thường chế tạo trên cơ sở các nhựa nhiệt dẻo chịu lực không lớn dùng để dán các kết cấu không chịu lực.

5.2. Các loại keo công nghiệp

5.2.1. Keo trên cơ sở các polime nhiệt rắn

5.2.1.1. Keo phenol

Nhựa phenol formalehit là thành phần cơ bản của nhiều loại keo.

Để pha chế keo, người ta thường dùng loại rezol có khối lượng phân tử từ 700 - 1000, hòa tan trong nước hoặc rượu.

Có thể thay phenol bằng những đồng đẳng như crezol ($\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$) hoặc các phenol đa chức; có thể thay formaldehyt bằng các aldehyt khác như furfural.

Khi biến tính phenol formaldehyd bằng cao su tổng hợp, polivinylaxetal hoặc poliamid keo đỡ giòn hơn.

a) Keo phenol - cao su

Dùng phenol formaldehyd và cao su tổng hợp (cao su nitril hoặc cao su neopren) hòa tan trong dung môi hữu cơ. Chất đông cứng là chất thông thường đối với phenol formaldehyd như chất urotropin. Keo phenol - cao su có tính đàn hồi cao, chịu nhiệt đến $165 - 200^\circ\text{C}$ trong thời gian 1 - 2 giờ dưới áp lực $5 - 20 \text{ KG/cm}^2$.

Dùng để dán các tấm cách nhiệt, cách âm trong ô tô, máy bay, các công trình xây dựng, dán da, các kết cấu bằng kim loại.

b) Keo phenol - formaldehyd biến tính bằng polivinylbuteral hay polivinyl buteralfurfural trong dung môi là cồn là keo có tính dính kết rất cao với vật liệu kim loại và phi kim loại vì trong đó có các nhóm hydroxyl với số lượng tối ưu. Dùng để dán các tấm nhôm, đồng, thép mà khi gia công cơ khí mới dán không bị phá hủy. Thí dụ nếu dán các tấm nhôm thì lực phá hủy mỗi dán ở nhiệt độ thường không nhỏ hơn $100 - 150 \text{ KG/cm}^2$, còn ở 200°C - 20 KG/cm^2 .

c) Keo resorsin - formaldehyd

Thay phenol bằng resorsin ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) thu được resorsin - formaldehyd. Trước khi dán cho thêm paraform làm chất đông cứng. Keo resorsin - formaldehyd dùng để dán da, cao su, chất dẻo.

5.2.1.2. Keo từ nhựa amin

Keo từ nhựa amin có các loại ure - formaldehyt và melamin - formaldehyd. Đây là loại keo thường dùng nhất để dán gỗ. Keo này có ưu điểm là không màu, bền ánh sáng và ít độc hại. Tuy nhiên keo amin kém bền với nước và độ bền mỗi dán không cao. Chất đông cứng cho keo amin thường là axit lactic, axit oxalic, các muối amoni của các axit mạnh. Tốc độ đông cứng phụ thuộc môi trường. Khi độ pH = 5,6 - 6,0, keo đông cứng ở nhiệt độ cao, nhưng khi pH = 3 - 5 keo đông cứng ngay ở nhiệt độ thường.

Khi đông cứng, keo bị co ngót, gây ứng suất bên trong và có thể làm mối dán bị nứt. Để chống hiện tượng này cho thêm chất độn (bột gỗ, tinh bột, các chất vô cơ) chất làm dẻo (rượu đa chức).

Để làm cho keo đàn hồi tốt hơn người ta biến tính keo bằng latex cao su, latex methylmetacrilat, polivinylaxetat... và gọi là keo amino - latex. Khi dùng chất đông

cứng là amoni clorua 1% thì keo đông cứng ở nhiệt độ thường, còn dùng axit oxalic 5% keo đông cứng khi nung nóng.

5.2.1.3. Keo từ nhựa epoxi

Là loại keo chế tạo trên cơ sở nhựa epoxi, oligome có khối lượng phân tử từ 200 - 3500. Keo epoxi tuy giá thành cao nhưng bù lại có nhiều tính chất quý, đáp ứng được hầu hết các yêu cầu của keo dán và do đó được dùng rộng rãi để dán đồ sứ, kim loại, thủy tinh, chất dẻo và nhiều vật liệu khác.

Những ưu điểm của keo epoxi thể hiện ở các mặt :

- Nhờ có những nhóm hydroxyl và amin phân cực nên keo epoxi có tính bám dính rất cao, ngay cả với những bề mặt kim loại nhẵn bóng, thủy tinh, gốm, sứ, chất dẻo (xem chương "Chất dẻo").
- Keo sau khi đông cứng có độ bền xé rất cao, vì có tính kết dính nội cao.
- Khi đông cứng, không tách ra các sản phẩm phụ (nước, dung môi) nên keo rất thích hợp cho các bề mặt không có tính hấp thu như kim loại, thủy tinh...
- Keo có độ co ngót nhỏ. Nếu cho thêm chất độn thì hầu như không co ngót nữa.
- Độ "dẻo" của keo rất nhỏ, bảo đảm giữ được hình dáng khi chịu tải trọng lâu dài.
- Bền trong dung môi và môi trường ẩm ướt, có tính cách điện cao.

Trên cơ sở từ nhựa epoxi, người ta chế biến thành 2 loại keo : keo đông cứng nguội và keo đông cứng nóng. Hai loại keo này khác nhau về cơ chế đông cứng, tính chất và kỹ thuật sử dụng.

Nhựa epoxi được điều chế từ phenol lưỡng chức (thường dùng nhất là diphenololpropan) với epichlorhydrin, dùng chất đông cứng là các anhydric của các axit như axit maleic, axit phtalic, tetrahydrophthalic) và các amin.

Phenol đa chức có thể thay thế bằng resorsin, hydroquinon, nhựa novolac, nhựa resol còn epichlorhydrin có thể thay thế bằng 1,3 - diclorhydrin của glixerin.

Trong mạch epoxi, ngoài liên kết C-C, còn có cả liên kết ete. Những nhóm hydroxyl và epoxi sắp xếp dọc theo mạch với khoảng cách rất "lý tưởng" để các chất đông cứng dễ dàng nối các đại phân tử mạch thẳng thành mạch lưới tạo thành nhựa nhiệt rắn, nhưng đồng thời cũng đủ xa nhau để nhựa đã đông rắn có tính đàn hồi do sự "uốn chuyển" của các phân tử. Nhóm hydroxyl của phenol bị ete hóa khiến nhựa không màu và không bị thay đổi màu khi bảo quản.

Khi chế tạo keo epoxi đông cứng nguội dùng chất đông cứng là các amin béo, thông dụng nhất là hexametylenđiamin và polietylenpoliamin. Thời gian đông cứng (tính từ khi pha trộn chất đông cứng đến khi keo cứng lại) dao động từ vài phút đến vài giờ tùy loại amin sử dụng.

Khi chế tạo keo epoxi đông cứng nóng dùng chất đông cứng là anhydric của axit dicarboxylic, dixiandiamid, urê, diurê v.v... Xúc tác cho quá trình đông cứng dùng kiềm, axit photphoric, muối nhôm, kẽm, chì ... của axit hữu cơ và các chất khác.

Nhiệt độ để dán và tạo phản ứng đông cứng phải cao hơn 100°C . Để tăng nhanh quá trình đông cứng cho thêm dimetylamin với lượng 1% so với lượng anhydrit. Dán ở nhiệt độ 130°C thời gian đông cứng là 3 giờ, ở 260°C thời gian đông cứng 20 phút.

Keo dán nguội có độ bền thấp hơn keo dán nóng.

Để tăng tính đàn hồi cho keo người ta cho thêm vào keo chất hóa dẻo như dibutylphthalat, tricrezylphosphat; cho thêm chất biến tính như latex, cao su tiocol, oligoeteacrilat, poliamid phân tử thấp, polivinylaxetal, polivinylbuteral.

Một số loại keo epoxi thường dùng :

a) *Keo nhào polimetal* là hỗn hợp của nhựa epoxi diamin, chất đông cứng polietylenpoliamin, chất làm dẻo dibutylphthalat và có chất độn. Chất độn có thể là TiO_2 , bột tan, ZnO , bột nhôm, bột barit, bột silicagen, bột thạch anh, đá bột. Keo nhào dùng để dán kim loại, gốm, thủy tinh, gỗ. Có thể dùng để quét phủ lên lớp men trên kim loại, hoặc sửa chữa các lỗ rỗ khi lớp men bị vỡ v.v... Chuẩn bị hỗn hợp keo epoxi này chỉ thực hiện trước khi dán, không được để lâu vì nó chỉ tồn tại ở trạng thái nhão trong vòng nửa giờ. Ở nhiệt độ thường keo sẽ đông cứng sau 24 giờ, ở 60°C chỉ sau 5 giờ và ở 120°C sau 30 phút.

Ứng suất phá hủy khi uốn khi dán thép và hợp kim nhôm 5-10 MPa ($50-100\text{KG/cm}^2$).

b) *Keo đồng trùng hợp khối epoxi - novôlác* là keo kết hợp giữa oligome epoxi ED-16 (16% nhóm epoxi) với oligome phenolformaldehyd biến tính loại novôlác. Quá trình đồng trùng hợp xảy ra trong thời gian 0,5-1 giờ ở nhiệt độ 120°C khi tỷ lệ epoxi : novôlác theo phần trăm khối lượng là 60 : 40. Chất độn giống như trong keo polimetal.

Keo dùng để dán kim loại và vật liệu phi kim loại, làm việc ở nhiệt độ từ -196°C đến $+100^{\circ}\text{C}$. Keo ở dạng thanh cứng hay bột, có thể bảo quản trong vòng 2 năm. Quá trình đông cứng xảy ra ở 180°C trong thời gian 4-6 giờ. Khi cho thêm vào keo 0,1% trietanolamin nhiệt độ và thời gian đông cứng sẽ giảm xuống còn 120°C trong 1-2 giờ. Keo có thể dùng ở dạng dung dịch trong các dung môi hữu cơ như đioxan, axeton, metyletylketon, butylaxetal...

Ứng suất phá hủy khi uốn khi dán thép CT3 là 280KG/cm^2 dán thép Cr13Ni10 - 240KG/cm^2 , hợp kim dura-210; latông - 125; đồng đỏ - 55.

c) Keo epoxi biến tính

Dùng keo polimetal biến tính bằng polivinylbuteral. Dùng chất hóa dẻo là oligoeteacrilat (hoặc dibutylxêbaxinat) dùng các chất độn như các keo epoxi kể trên cho các tính chất đặc biệt (dẫn nhiệt tốt, không cháy, dẫn từ và dẫn điện), keo thường được cán lên màng polietylen thành keo màng có thời gian bảo quản 1,5 năm ở nhiệt độ thường.

Khi dán, cắt thành từng miếng có hình dáng và kích thước yêu cầu, ép lên giữa 2 mặt cần dán của vật dán, nung nóng ở 180°C , ép với lực $1-5\text{KG/cm}^2$ trong thời gian 4-6 giờ.

Keo dùng để dán kim loại và vật liệu phi kim loại làm việc ở nhiệt độ từ -253°C đến $+80^{\circ}\text{C}$.

Ứng suất phá hủy khi uốn lớp keo dán khi cán các vật liệu khác nhau :

- Thép CT3	ứng suất $380-400\text{KG/cm}^2$
- Thép Cr13Ni10	310
- Dura	350
- Latông	170
- Đồng đỏ	160

5.2.1.4. Keo poliuretun

Nhựa poliuretun tạo thành do phản ứng giữa izoxyanat và các hợp chất polihydroxyl theo cơ chế bậc với sự dịch chuyển nguyên tử H từ nhóm hydroxyl sang nitơ của nhóm izoxyanat.

Các nhóm NHCO - phân cực tạo nên tính kết dính cao của loại nhựa này. Cần chú ý là khi chế tạo keo người ta không dùng poliuretun trực tiếp mà dùng ngay các monome ban đầu tức izoxyanat và các polihydroxyl. Trong quá trình dán có chất độn quá trình polime hóa xảy ra và tạo thành poliuretun.

a) Keo PU-2 là hỗn hợp của oligomepoliete và tolulendiizoxyanat trong axêton, chất độn là ximang, thời gian cho phép giữ ở trạng thái lỏng ở nhiệt độ thường là 2 giờ. Dán nóng ở 100°C , áp lực 3KG/cm^2 , thời gian đông cứng là 4 giờ. Khi dán hợp kim nhôm, sau khi dán với điều kiện như trên để thêm 3 ngày đêm, đem thử uốn, mối dán sẽ bị phá hủy với độ bền uốn là 120KG/cm^2 . Keo dùng để dán các kim loại khác nhau, vật liệu phi kim loại, chất dẻo, vải.

Keo chịu nước tốt, dẫn hồi và chịu nhiệt tốt. Nhưng có tính độc do dùng muối izoxianat nên phải cẩn thận khi dán.

b) Keo vilat là keo kết hợp trên cơ sở các polieste chứa nhóm hydroxyl và diizoxyanat.

Keo vilat -1K dùng để dán lông tuyết lên đệm trong điện trường khi chế tạo đệm lông, hoặc dán gỗ, vải, da, gôm v.v... Thời gian đông cứng của keo vilat - 1K khi dán ở nhiệt độ 120°C là 6-8 *phút*.

Keo vilat -3K dùng để dán lông tuyết poliete lên đệm cao su hoặc dán phục hồi giày cao su. Thời gian đông cứng 3-5 *phút* ở nhiệt độ $160-250^{\circ}\text{C}$.

Keo vilat -6K dùng để dán các màng PVC đã được hóa dẻo lên các tấm kim loại để chống ăn mòn cho kim loại hoặc để trang trí cho bề mặt kim loại bằng các tấm PVC.

Keo vilat -7K dùng để dán nhiều lớp polime màng với nhau và giấy bằng máy phun sơn với tốc độ dán 100m/phút .

Keo vilat -11K dùng để dán các vật liệu kết cấu. Keo có thể đông cứng ở nhiệt độ thường cũng như khi nung nóng. Keo chống rung tốt, ổn định trong xăng, dầu khi nhiệt độ thay đổi từ -190°C đến $+150^{\circ}\text{C}$. Ứng suất phá hủy uốn khi dán các kết cấu thép là 300KG/cm^2 ở 20°C và 100KG/cm^2 ở 80°C .

5.2.1.5. Keo từ nhựa polieste

Keo chế tạo trên cơ sở các nhựa polieste không no và một số monome như styren, metylmetacrilat, vinylacetat, oligoeteacrilat, v.v... Sự có mặt của các nhóm cacboxyl và hydroxyl trên mạch phân tử làm cho keo có tính bám dính tốt. Chất đông cứng thường dùng là peroxit benzoyl hoặc 50% peroxit benzoyl trong dibutylphtalat.

Quá trình đông cứng có thể xảy ra ở nhiệt độ thấp (từ -10°C) cũng như ở nhiệt độ cao (80°C). Thời gian đông cứng từ vài phút đến vài ngày. Khi đông cứng keo sẽ co mạnh. Để giảm ứng suất bên trong do co, người ta cho thêm chất độn như thạch cao nửa khan. Keo polieste không những đông cứng ở trong không khí, mà có thể đông cứng trong hơi ẩm và thậm chí cả trong nước.

Trên cơ sở keo polieste và acrilat người ta cho thêm oligome poliuretane tạo thành keo có thể dán được các bề mặt chưa làm sạch dầu mỡ. Ứng suất phá hủy khi kéo đứt đều đặn của mối dán thép đã làm sạch bề mặt trước khi dán là 312KG/cm^2 , nhưng thép như vậy khi dán trong nước là 180KG/cm^2 , dán trong dầu mỡ là 160KG/cm^2 .

Keo kết cấu ký hiệu VAK chế tạo từ hỗn hợp polybutylmetacrilat và metylmetacrilat có thể đông cứng trong không khí và dưới nước.

Điều chỉnh độ loãng của nó bằng cách cho thêm peroxit benzoyl và dimetyl-anilin. Độ bền uốn khi dán thép dưới nước với áp lực dán 5KG/cm^2 sau mười ngày đêm là 160KG/cm^2 , độ bền kéo đứt đều đặn với mối dán kết cấu thép dưới nước sau 5 ngày đêm là 200KG/cm^2 . Keo VAK dùng để sửa chữa tàu thủy, để dán các công taitơ kim loại, các bồn chứa xăng dầu, các kết cấu chứa khí ở dạng trần, nghĩa là không thể dán với các loại keo khác.

5.2.1.6. Keo silic hữu cơ

Keo này giữ được tính bền ở nhiệt độ cao từ 300°C đến 1000°C . Do trong mạch siloxan của polime chứa các nguyên tử Si và O xen kẽ nhau tạo mối liên kết có tính bền nhiệt cao. Keo silic hữu cơ dùng để dán thép, hợp kim titan, dán kim loại với các vật liệu phi kim loại chịu nhiệt làm việc lâu dài ở nhiệt độ cao. Vì liên kết Si-O có độ phân cực không cao, nên tính bám dính không cao. Để cải thiện tính bám dính người ta cho thêm hợp chất cacboran có công thức chung $\text{B}_n\text{C}_2\text{H}_{n+2}$.

Thí dụ keo silic hữu cơ có chứa cacboran thêm chất độn là bột amiang dán kim loại hoặc gốm ở nhiệt độ 200°C trong thời gian 3 giờ dưới áp lực 8KG/cm^2 có thể làm việc lâu dài ở 600°C và ngắn hạn ở 1200°C . Thời gian keo giữ ở trạng thái lỏng ở 20°C có thể đến 6 tháng.

5.2.2. Keo trên cơ sở các polime nhiệt dẻo

Thành phần cơ bản của keo nhiệt dẻo là những polime nhiệt dẻo. Đó là những hợp chất cao phân tử thu được chủ yếu bằng phản ứng trùng hợp của các monome chứa một hay nhiều liên kết đôi, nhưng cũng có thể là một số cao phân tử hình thành do phản ứng đa tụ.

Đặc điểm của các keo nhiệt dẻo khác với keo nhiệt rắn là trong quá trình dán (nung nóng và làm nguội) không xảy ra phản ứng hóa học giữa các cấu tử của keo. Lớp keo được tạo thành do sự bay hơi hoặc bay hơi nước của các dung dịch hữu cơ, do sự polime hóa hay do sự nguội dần của các dung dịch keo hóa được nung nóng khi dán.

Keo nhiệt dẻo rất thuận lợi cho các công nghệ dán tự động hay cơ khí hóa quá trình dán.

Keo nhiệt dẻo có tính đàn hồi cao nhưng độ bền cơ khí thấp và độ bền nhiệt cũng thấp. Keo chỉ dùng để dán các vật liệu phi kim loại và các sản phẩm không chịu lực.

Keo nhiệt dẻo thường được sử dụng ở dưới dạng dung dịch trong dung môi hữu cơ hoặc trong chính monome dạng chất lỏng nhớt của những sản phẩm ban đầu của phản ứng trùng hợp hoặc các màng keo đã chế biến sẵn.

Đặc biệt trong công nghiệp cơ khí người ta thường dùng keo nhiệt dẻo ở dạng nóng chảy. Keo nóng chảy có ưu thế về độ bền so với keo ở dạng dung dịch.

Khi dán bằng keo nóng chảy nhiệt độ dán thường lấy cao hơn nhiệt độ chảy nhớt của keo một chút và phụ thuộc độ nhớt yêu cầu khi dán. Nếu độ nhớt quá lớn, keo khó thấm ướt bề mặt vật dán và tính chất lớp keo kém. Nếu độ nhớt quá cao sẽ xảy ra sự phá hủy keo và đương nhiên là cơ tính của mối dán cũng giảm.

Keo nhiệt dẻo được chế tạo trên cơ sở các cao phân tử nhóm poliolefin, polime và copolime của vinylclorua, polivinylalcol, dẫn xuất của axit acrylic và metacrylic, poliamid, poliarilen dị mạch.

Trong nhóm các polime chịu nhiệt, cần chú ý polibenzimidazol, poliimid, và một số polime di vòng thơm dùng để chế tạo keo chịu nhiệt.

5.2.2.1. Keo poliolefin

Keo poliolefin dựa trên các polime do sự trùng hợp olefin. Tiêu biểu nhất loại này là polietylen (PE), là polime không phân cực, không có tính kết dính, vì vậy rất khó dán.

Để tăng tính bám dính phải cho thêm các phụ gia phân cực như axit maleic, caprolactam.

Keo polietylen thường dùng nhất ở dạng nóng chảy, là keo trùng hợp giữa polietylen với vinylaxetat.

Keo có tính chịu nước và chịu dầu mỡ tốt, nhưng dưới tác dụng của axit và kiềm thì bị phá hủy vì kiềm và axit thấm polivinylaxetat.

Keo polietylen thường dùng trong công nghiệp đóng giày để dán da. Trong công nghiệp ô tô và đồ gỗ để dán các chi tiết bằng gỗ, da, chất dẻo với kim loại.

5.2.2.2. Keo từ polime và copolime của vinylclorua

Polivinylclorua là polime phân cực nên khó tan trong dung môi hữu cơ, nhưng lại là loại chất dẻo rất thông dụng và rẻ tiền nên người ta cố gắng hướng việc sử dụng chất dẻo này để làm keo, vì khi đã keo hóa nó lại có tính bám dính tốt.

Để có thể hòa tan PVC trong dung môi người ta phải giải trùng hợp (hay còn gọi là depolime hóa) một phần hoặc clo hóa tiếp tục. Khi PVC được clo hóa tiếp tục chứa 64-66% clo gọi là peclovinyl lại có tính dính kết cao hơn và tan trong nhiều dung môi hơn.

Keo PVC clo hóa trong dung môi axêton, clobenzen, butylaxetat, dicloetan, hóa dẻo bằng dibutylphthalat dùng để dán da, thủy tinh hữu cơ, chất dẻo, đặc biệt là dùng để dán các sản phẩm từ polivinylclorua như các ống nước cứng, hộp đựng dụng cụ, can nhựa cứng bằng nhựa PVC.

Keo PVC clo hóa với epoxi, nhựa alkit có thêm chất hóa dẻo và chất ổn định dùng để dán gỗ, vải.

Keo dán da rất tốt pha chế gồm 20% peclovinyl + 8% este polivinylmetilol + 4% tricresyl photphat + 68% etylaxetat.

Các loại keo khác trên cơ sở nhựa PVC :

- Keo chứa 87% vinylclorua + 13% vinylaxetat trong dung môi kêtôn, nitroparafin, tetrahydrofuran, dioxan, có chất hóa dẻo tricresyl photphat, dibutylse-baxinat, dioctylphtalat dùng dán vải.

- Keo chứa 86% vinylclorua + 13% vinylaxetat + 1% vinylmaleinat có tính dính kết cao, bền ánh sáng dùng để dán kim loại, vải, gỗ, giấy.

5.2.2.3. Keo polivinylaxetat

Keo polivinylaxetat là loại keo dùng thông dụng nhất, được dùng từ 1940 để thay các keo động vật.

Keo được chế tạo từ polivinylaxetat, hòa tan trong rượu, axeton, etylaxetat, toluen... Bản thân nhựa trong suốt, không màu, không mùi, không độc, bền ánh sáng, dễ tương hợp với các loại nhựa thiên nhiên và nhựa tổng hợp khác như cánh kiến, nhựa alkit...

Theo trạng thái bên ngoài keo chia làm 3 nhóm : keo dung dịch, keo không chứa dung môi bay hơi và keo nhũ tương.

- *Keo dung dịch* : Hòa tan polime trong axeton, etylaxetat, toluen... với nồng độ 25-70%, chủ yếu để dán các tấm thủy tinh vô cơ làm cửa sổ, kính ô tô, máy bay. Khi bị đập mạnh, kính chỉ bị rạn chứ không bắn những mảnh thủy tinh vụn gây nguy hiểm.

Khi dung môi là hỗn hợp rượu và xyclohexanon keo dùng để dán các chi tiết thủy tinh quang học.

- *Keo không chứa dung môi bay hơi* chính là dung dịch trong dung môi hoạt tính (là monome) hoặc polime có khối lượng phân tử thấp, có bổ sung một lượng nhỏ chất khơi mào cho quá trình trùng hợp. Khi dùng thường ta cho thêm cánh kiến, nhựa thông, alkit biến tính để tăng tính chảy lỏng và tính dính kết của keo.

- *Keo nhũ tương trong nước* là sản phẩm trùng hợp vinylaxetal trong môi trường nước có chất khơi mào và tạo nhũ. Keo này rẻ tiền, không cháy, không độc được dùng để dán giấy, vải, gỗ v.v...

5.2.2.4. Keo polivinylbutiral

Là sản phẩm ngưng tụ của polivinylalcol và butiraldehyd. Keo có ý nghĩa kỹ thuật rất lớn. Keo không màu, trong suốt dùng để dán các tấm thủy tinh hữu cơ làm tấm chắn gió trên ô tô, máy bay, tàu thủy, dán các chi tiết thủy tinh quang học, làm các màng keo trong suốt bảo vệ phủ lên kim loại, dây dẫn, vải, giấy... Nếu hóa dẻo màng keo bằng các este của axit phtalic và xêbaxic sẽ tăng độ đàn hồi và tính chịu lạnh (tới -60°C). Nếu pha với nhựa melamin-formaldehyd keo chịu nhiệt tốt hơn.

5.2.2.5. Keo từ dẫn xuất của axit acrylic và metacrylic

Polieste của axit acrylic và metacrylic, một số dẫn xuất da chức của axit metacrylic và este của axit α -xianacrylic gọi chung là thủy tinh hữu cơ là những chất phổ biến dùng làm keo.

Dung dịch polimetylmetacrilat trong dioxetan, axit formic và các dung môi khác dùng để dán các polime nhiệt dẻo, vải, giấy, xelophan (giấy bóng kính) và những vật liệu phi kim loại. Este etyl, metyl, butyl của axit poliactic dùng dưới dạng keo màng để dán các tấm thủy tinh hữu cơ.

Dung dịch polibutylmetacrilat (40 phần) trong butylmetacrilat (60 phần) thêm bột thạch anh (50 phần) và một lượng nhỏ peroxit sẽ đông cứng không cần nung nóng. Nhưng chất dẻo và chất đông cứng chỉ cho vào trước khi sử dụng. Keo bền nước, đàn hồi tốt. Có thể gặp nhiều lần mà mỗi lần không bị nứt, gãy và không bong, bền dưới tác dụng các loại hóa chất. Hiện tượng hóa già xảy ra chậm. Sau 3 năm mới dần dần giữ nguyên độ bền và độ đàn hồi.

Các hợp chất trên cơ sở alkyl-aryl-xianacrilat có khả năng kết dính cao, có thể trùng hợp trong quá trình dán không cần xúc tác, gọi là keo xyacrin. Keo đông cứng rất nhanh trong vòng từ 20-200 giây không cần có chất xúc tác nào. Đây là ưu điểm nhưng cũng là nhược điểm của nó. Keo được sử dụng trong phạm vi nhiệt độ từ -60°C đến $+100^{\circ}\text{C}$ dùng để dán kim loại, thủy tinh, gỗ, chất dẻo và nhiều vật liệu khác. Trong trường hợp diện tích dán rất nhỏ như các linh kiện điện tử, keo xyacrin tỏ ra rất có hiệu quả. Keo khá bền trong nước, xăng, dầu. Có thể cho thêm các hợp chất da chức để tăng độ chịu nhiệt và giảm tính hấp thụ nước của keo. Cho thêm chất dẻo làm tăng độ bền của màng keo. Cho thêm chất hóa dẻo như dibutylphthalat, trifenylphosphat có thể điều chỉnh được thời gian đông cứng của keo.

Có thể dùng keo xyacrin trong ngành y tế để dán xương, các mô sống, các vết mổ thể thay cho chỉ khâu.

5.2.2.6. Keo từ poliamid

Keo chế tạo từ nhựa poliamid có thể sử dụng ở dạng nóng chảy hoặc hòa tan trong dung môi. Tính chất của chúng thay đổi trong phạm vi rộng phụ thuộc tỷ lệ của các cấu tử ban đầu dùng để tổng hợp tính chất của các poliamid khác nhau có trong thành phần của keo cũng như các chất hóa dẻo và chất dẻo cho vào keo.

Khi dùng keo poliamid nóng chảy, khối lượng phân tử của keo được sử dụng trong khoảng từ 2000 đến 10.000, nhiệt độ biến mềm từ 100° đến 275°C .

Thí dụ keo poliamid nóng chảy ký hiệu B-26 là loại vật liệu thủy tinh hóa có độ bám dính cao với các vật liệu khác nhau. Keo được chế tạo bằng cách biến tính poliamid P-548 (trên cơ sở caprolactam- ϵ) bằng nhựa thông có mặt axit adipic. Nhiệt độ biến mềm của keo trong khoảng $90-105^{\circ}\text{C}$, chỉ tiêu chảy của keo ở 150°C là 25-30g trong 10 phút. Mỗi lần dán keo khi dán các tấm hợp kim nhôm có ứng suất phá

hủy khi uốn là 50 KG/cm^2 , còn khi dán da với phốt 3 lớp có độ bền xé rách là $80-95 \text{ KG/2,5cm}$.

Keo poliamid ở dạng đường dịch là sản phẩm đa tụ của axit maleic và polimetylendiamin. Polime này hòa tan trong rượu, glicol và đông cứng khi nung nóng. Để tăng khả năng dính kết người ta xử lý bằng formaldehyd để chuyển hóa thành nhựa metylol poliamid, đông cứng khi nung nóng và trong môi trường axit hữu cơ.

Khi dùng nhựa metylol poliamid 25-30% trong rượu và nước làm keo dán thủy tinh silicat, thủy tinh hữu cơ, kim loại, đồ gỗ, da, bê tông, giấy, chất dẻo, có chất xúc tác có thể đông cứng ở nhiệt độ thường.

Keo này có tính đàn hồi tốt nhưng ít bền nhiệt và bền nước.

Keo yếm khí

Là keo trên cơ sở một số dẫn xuất của acrylic có khả năng polime hóa nhanh ở nhiệt độ thường trong điều kiện không có không khí và mỗi lần dán bằng keo này có thể giữ không dưới một năm.

Keo yếm khí dùng để hàn các liên kết ren, cố định vị trí của bulông, vít cấy, chốt, để thay thế các mối hàn và mối hàn vẩy khi sửa chữa các ống dẫn và để bịt các lỗ rò vật đúc.

Thành phần cơ bản của keo yếm khí là oligoêteacrilat. Ngoài ra cho thêm chất độn khoáng như oxit titan..., chất làm đặc là polime acrilat, cho thêm styren, chất làm dẻo, chất khai mào, chất kim hàn polime hóa các gốc. Để làm chất xúc tác dùng peroxit và hydroperoxit, để tăng nhanh các quá trình trên dùng các hợp chất chứa nitrơ hoặc muối kim loại có hóa trị thay đổi.

Người ta chế tạo keo yếm khí có tên là Anaterm với các mức khác nhau có độ nhớt thay đổi từ 125 đến 25.000 centipoa (tương ứng 0,125 đến 25 *Pasec*). Keo này có thể chảy vào các khe nhỏ và nhấp nhô bất kỳ. Do đó có thể dùng để sản xuất các chi tiết máy và các cụm máy có độ chính xác chế tạo thấp và tương ứng là rẻ tiền.

Ở trạng thái đông cứng mỗi lần dán keo bảo đảm bịt kín dưới tác dụng của các môi trường hoạt tính, nhiệt độ thay đổi từ -193 đến $+150^\circ\text{C}$, rung động và va đập. Keo có tính chống lên nấm và không tiết ra các chất có hại khi tiếp xúc với các sản phẩm thực phẩm. Ưu điểm nữa của keo anaterm là nó không ăn mòn kim loại và phá hủy mối liên kết ren.

Khi hàn ren nó không làm giảm độ bền uốn của ren nên bảo đảm độ tin cậy của mối liên kết.

Độ bền phá hủy khi uốn của mỗi lần dán bằng keo anaterm là $100-200 \text{ KG/cm}^2$ phụ thuộc bản chất của vật liệu keo.

5.2.3. Keo elastome

Keo elastome là keo trên cơ sở cao su tổng hợp dùng để dán cao su với cao su và cao su với các vật liệu khác như kim loại, gỗ, thủy tinh v.v...

Các loại cao su nhân tạo thường được dùng như cao su cloropren, cao su butadienacrilonitril, cao su butadien- styren, poliizobutylen, v.v...

Keo elastome chia làm 2 nhóm : nhóm không lưu hóa và nhóm lưu hóa.

Nhóm không lưu hóa chế tạo trên cơ sở cao su thiên nhiên ở dạng latex hoặc crep hoặc cao su tái sinh hòa tan trong benzen hoặc ligrôn thêm 1% colophan (nhựa thông) để tăng tính bám dính. Để chống hiện tượng lão hóa do oxi và ánh sáng người ta có thể cho thêm các chất chống lão hóa như phenyl- β - naphtylamin. Keo này dùng để dán vỏ, ruột ô tô, xe gắn máy, xe đạp, dán giấy, vải, da.

Nhóm elastome lưu hóa ngoài cao su và các chất phụ như chất dẻo, chất hóa dẻo, chất chống oxi hóa còn cho thêm chất lưu hóa. Quá trình lưu hóa xảy ra ở 140-150°C (dán nóng), nhưng cũng có thể xảy ra ở nhiệt độ thường (dán nguội) nghĩa là keo tự lưu hóa nếu cho thêm chất xúc tác lưu hóa như cacbonat của dialkylamin. Dung môi hòa tan là các dung môi thơm chứa clo hoặc hydrocacbon clo hóa. Các dung môi này có khả năng hòa tan cao, nhưng đắt và độc nên ít được dùng. Thường phải chọn các dung môi ít độc, khó cháy nổ, không có mùi khó chịu, dễ hòa tan và bay hơi nhanh như dicloetan, axetatetyl, axetatamin, benzen, toluen, dioxan, dầu thông v.v... Đối với keo dán nguội, để tránh hiện tượng lưu hóa sớm, khi pha chế keo cần pha riêng 2 phần : phần chứa chất lưu hóa và phần kia chứa chất xúc tác lưu hóa, chỉ trộn với nhau trước khi dùng.

1. Keo từ policloropren

Cao su thường dùng là cao su policloropren có tên thương mại là cao su nairit, loại lưu hóa khi dán nóng có thành phần sau :

Policloropren	100 phần
MgO	4 -
ZnO	4 -
Toluen đủ để được dung dịch 20%	

Với keo tự lưu hóa có thành phần như sau :

Policloropren	100 phần
Chất xúc tác lưu hóa	0,25 phần
Axit stearic	0,50 -
MgO	4 -
ZnO	5 -
Phenyl- α -naphtylamin	2 -

Dung môi đủ để bảo đảm nồng độ 15%.

Chất xúc tiến lưu hóa có thể dùng di- và poliphenol, hexametylentetramin.

2. Keo từ cao su butadien-acrilonitril

Là copolime của butadien với nitril của axit acrylic. Cao su đã lưu hóa không bị trương nở trong hydrocacbon no, nhưng bị trương mạnh trong các hợp chất hữu cơ thơm và chứa clo.

Cao su butadien-acrilonitril có thể tương hợp tốt với các polime phân cực, nhựa phenol formaldehyd và tiocol. Keo butadien-acrilonitril có pha phenol- formaldehyd thêm nhựa thông là loại keo có độ bền cao, dán hồi tốt và chịu xăng dầu tốt không những dùng dán cao su vào các vật liệu khác, mà còn có thể dùng dán nhôm lá vào thép không rỉ, dán các chi tiết trong máy bay, dán má phanh ô tô, đế giày, dán các panen trong ngành xây dựng v.v...

3. Băng keo

Keo elastome có thể chế tạo dưới dạng băng keo. Băng có thể bằng vải, giấy, băng kim loại mỏng hoặc băng polime như PE, PVC. Keo dùng cao su thiên nhiên hoặc cao su tổng hợp trong dung môi, có thêm chất hóa dẻo, chất dẻo và chất ổn định. Keo có thể tráng một mặt hoặc cả 2 mặt của băng. Để chống dính khi cuộn băng người ta phủ lên lưng của băng một lớp chống dính (thường dùng nhựa silic hữu cơ có khối lượng phân tử thấp).

5.3. Kỹ thuật dán

Như đã nói ở phần đầu, độ bền của mối dán bằng keo không những phụ thuộc vào thành phần và bản chất của các cấu tử tạo thành keo trong đó thể hiện tính bám dính (tính kết dính ngoại) và tính cố kết (tính kết dính nội) mà còn phụ thuộc trạng thái bề mặt của vật dán và kỹ thuật dán, trong đó áp lực và nhiệt độ dán có ảnh hưởng lớn đến tính chất của mối dán.

5.3.1. Chuẩn bị keo

Đối với loại keo nhiệt dẻo mà trong quá trình dán không xảy ra các phản ứng hóa học giữa các cấu tử của keo, quá trình đông cứng của keo xảy ra do sự bay hơi của dung môi hoặc đông cứng sau khi làm nguội keo đối với các loại keo nóng chảy thì keo đã được pha sẵn và bảo quản lâu dài nên không cần phải chuẩn bị gì nhiều trước khi dán.

Đối với keo nhiệt rắn dán nóng cũng đã được pha chế sẵn và bảo quản lâu dài. Với keo elastome dán nóng cũng tương tự. Nên trước khi dán các keo này chỉ cần kiểm tra lại độ nhớt của keo. Nếu keo để lâu ngày bị đặc quá do bay hơi dung môi thì cần phải bổ sung dung môi để đạt được độ nhớt thích hợp. Nếu keo đặc quá

không thể "tràn" đồng đều lên bề mặt vật dán. Ngược lại nếu pha keo quá loãng sẽ kéo dài thời gian dán.

Đối với keo nhiệt rắn dán nguội (keo epoxi) hoặc keo cao su tự lưu hóa dán nguội thì các thành phần của keo thường được để riêng và chỉ được trộn lẫn với nhau trước khi dán, do đó cần phải chuẩn bị keo theo đơn trước khi dán. Cần dùng bao nhiêu chỉ pha trộn đủ lượng cần thiết để dán.

5.3.2. Chuẩn bị bề mặt vật dán

Làm sạch và chà nhám bề mặt vật dán. Làm sạch bề mặt vật dán có thể bằng xử lý hóa học hoặc cơ học.

Xử lý hóa học bằng cách tắm cồn, xăng, axêton, benzen, tricloetylen... lên bóng hoặc vải, chùi sạch mặt vật dán, không để bất kỳ vết bụi, dầu, mỡ nào.

Nếu bề mặt có các vẩy oxit hay các chất bẩn mà khó xử lý bằng hóa học thì dùng phương pháp cơ học như chà bằng bàn chải sắt, đánh bằng giấy nhám hoặc phun cát.

Sau khi làm sạch bề mặt vật dán cần chà nhám bằng giấy nhám thô, hoặc tạo các vết khía để tăng diện tích tiếp xúc giữa 2 mặt vật dán.

5.3.3. Rải keo và ép

Lớp keo rải lên bề mặt phải thật đều tại mọi vị trí trên mặt vật dán, tránh để các bọt khí sau khi dán làm giảm độ bền của mối dán.

Nếu keo loãng dùng bàn chải hay chổi lông (cọ) quét một lớp đều lên một hoặc cả 2 mặt vật dán.

Nếu keo bột hoặc keo nóng chảy, rải đều keo lên một mặt (bảo đảm hơi thừa) rồi ép mặt kia lại. Có thể nung sơ bộ vật dán trước khi rải keo. Ghép chính xác hai mặt vật dán, giữ nguyên vị trí và ép. Nếu dán nóng, giữ nguyên lực ép và nung nóng bằng các nguồn nhiệt khác nhau (thổi luồng gió nóng, nung điện trở, nung cảm ứng, đưa vào lò nung v.v...). Lực ép lớn, mối dán mỏng, độ bền cao. Ngược lại, lực ép thấp, mối dán "xốp", chiều dày lớp keo không đồng nhất thì độ bền thấp.

Trong quá trình keo đông cứng, kèm theo có hiện tượng co ngót làm xuất hiện ứng suất bên trong, ảnh hưởng xấu đến độ bền của mối dán. Keo nhiệt rắn thường có ứng suất bên trong lớn, keo nhiệt dẻo ứng suất nhỏ. Keo elastome hầu như không thể hiện có ứng suất bên trong.

CHƯƠNG 6

THỦY TINH VÔ CƠ

Ở chương 2 chúng ta đã nghiên cứu thủy tinh hữu cơ, ở chương này chúng ta đề cập đến thủy tinh vô cơ, hay còn gọi là thủy tinh silicat vì nó được cấu tạo trên cơ sở oxit silic (SiO_2). Thủy tinh silicat được chia làm 2 loại: thủy tinh vô cơ (ở dạng vô định hình) và xítan (thủy tinh tinh thể).

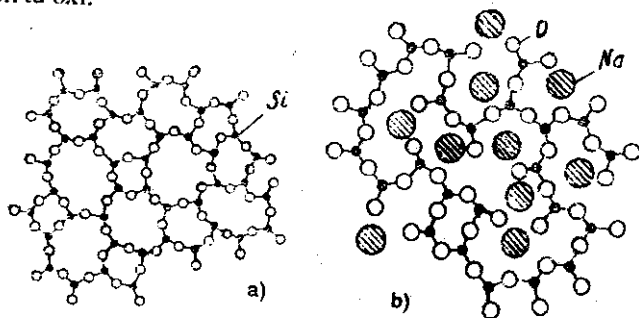
6.1. Thủy tinh vô cơ

Thủy tinh vô cơ được coi như là một dạng cấu tạo đặc biệt của các dung dịch đông đặc, là một khối nóng chảy phức tạp có độ nhớt cao của các oxit axit và oxit kiềm.

6.1.1. Cấu tạo của thủy tinh

Trạng thái thủy tinh hóa là một dạng khác của trạng thái vô định hình của vật chất. Khi thủy tinh chuyển từ trạng thái chảy lỏng sang trạng thái rắn vô định hình trong quá trình nguội nhanh và tăng độ nhớt thì tổ chức mất trật tự, đặc trưng của trạng thái lỏng, lại được giữ lại ở trạng thái đông đặc. Do đó thủy tinh vô cơ có đặc trưng của cấu trúc bên trong là mất trật tự và không đồng nhất.

Bộ sườn thủy tinh hóa của thủy tinh là một mạng lưới không gian phi qui luật, được tạo nên bởi các hình trực thoi của oxit silic $[\text{SiO}_4]^{-4}$. Trên hình 6-1a biểu diễn mạng của thủy tinh thạch anh, trong đó các vòng đen là nguyên tử Si, vòng trắng là nguyên tử oxy.



Hình 6-1. Cấu trúc của thủy tinh vô cơ

a- Thủy tinh thạch anh,

b- Thủy tinh silicat-natri.

Khi các nguyên tử như Al, B thay thế đồng hình từng phần các nguyên tử Si ở dạng trực thoi, tạo nên lưới tổ chức aluminosilicat $[\text{Si}_x\text{AlO}_4]^{z-}$ hoặc borosilicat $[\text{Si}_x\text{BO}_4]^{z-}$. Các ion kiềm (Na, K) và kiềm thổ (Ca, Mg, Ba) gọi là chất biến tính, trong lưới tổ chức của thủy tinh phân bố trung gian giữa các nhóm trực thoi (hình 6-1b). Vai trò của Na_2O hoặc các chất biến tính khác là tách mối liên kết Si-O-Si khá bền, làm giảm độ bền, giảm tính ổn định nhiệt và ổn định hóa học của thủy tinh, nhưng do đó làm dễ dàng cho công nghệ sản xuất thủy tinh. Đa số các thủy tinh có cấu trúc xốp, bên trong không đồng nhất và có nhiều khuyết tật bề mặt.

Trong thành phần của thủy tinh vô cơ có oxit silic, bo, photpho, giecmani, asen thủy tinh hóa tạo nên mạng lưới cấu trúc và các oxit biến tính natri, kali, canxi, magiê, bari làm thay đổi các tính chất lý hóa của thủy tinh. Ngoài ra trong thành phần của thủy tinh còn có các oxit nhôm, sắt, chì, titan, beri, v.v... mà bản thân chúng không tạo nên mạng lưới cấu trúc, nhưng chúng có thể xen vào từng phần cấu trúc của thủy tinh và làm cho thủy tinh có những đặc tính kỹ thuật cần thiết. Đó là những thủy tinh công nghiệp thuộc hệ thống nhiều nguyên phức tạp.

6.1.2. Phân loại thủy tinh theo nhiều dấu hiệu khác nhau

1. Theo bản chất hóa học của các chất thủy tinh hóa : chia ra thủy tinh silicat (SiO_2), thủy tinh aluminosilicat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), thủy tinh borosilicat ($\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$), thủy tinh aluminoborosilicat ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$), thủy tinh aluminophosphat ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$), v.v...

2. Theo lượng chứa các chất biến tính có thủy tinh kiềm (chứa các oxit Na_2O , K_2O), thủy tinh không kiềm và thủy tinh thạch anh.

3. Theo công dụng tất cả thủy tinh chia ra :

- Thủy tinh kỹ thuật (thủy tinh quang học, thủy tinh màu kỹ thuật, thủy tinh kỹ thuật điện, thủy tinh thí nghiệm hóa, thủy tinh khí cụ, thủy tinh ống).

- Thủy tinh xây dựng (thủy tinh làm cửa sổ, thủy tinh làm tủ kính, thủy tinh có cốt, gạch thủy tinh).

- Thủy tinh sinh hoạt (chậu thủy tinh, chén đĩa, kính soi v.v...).

Thủy tinh kỹ thuật đa số thuộc nhóm aluminoborosilicat và phân biệt nhau bằng các chất cho thêm khác nhau.

6.1.3. Tính chất chung của thủy tinh

Khi nung nóng thủy tinh nóng chảy trong một khoảng nhiệt độ nhất định, phụ thuộc vào thành phần của thủy tinh.

Hình 6-2 biểu diễn quan hệ của một số tính chất của thủy tinh thay đổi theo nhiệt độ, trong đó t_l là nhiệt độ thủy tinh hóa, thấp hơn nhiệt độ này thủy tinh rất giòn. Thủy tinh silicat công nghiệp có $t_l = 425-600^\circ\text{C}$, t_m gọi là nhiệt độ biến mềm, nằm trong khoảng $600-800^\circ\text{C}$. Trong khoảng nhiệt độ từ t_l đến t_m thủy tinh ở trạng

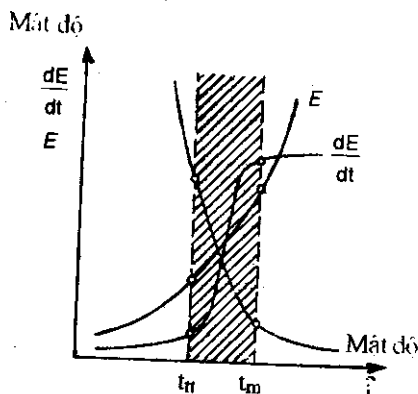
thải dẻo có độ nhớt cao. Khi tiến hành các công nghệ gia công thủy tinh thành các sản phẩm nhiệt độ thủy tinh phải ở trên t_m ($1000 - 1100^\circ\text{C}$).

Tính chất của thủy tinh cũng giống như tất cả mọi vật liệu vô định hình khác là vô hướng.

Mật độ của thủy tinh (khối lượng riêng) dao động trong khoảng 2,2 đến $6,5 \text{ g/cm}^3$ (thủy tinh có oxit chì và oxit bari đến 8 g/cm^3).

Tính chất cơ khí: Thủy tinh có độ bền nén cao ($50 - 200 \text{ KG/mm}^2$) nhưng có giới hạn bền kéo rất thấp ($3-9 \text{ KG/mm}^2$), độ bền uốn rất thấp ($5-15 \text{ KG/mm}^2$). Modun đàn hồi cao (4500 đến 10^4 KG/mm^2), hệ số poisson $\mu = 0,184 - 0,26$. Độ cứng của thủy tinh thường xác định theo thang độ cứng Moss bằng 5-7 đơn vị. Độ dai và đập thấp $\alpha_k = 1,5 - 2,5 \text{ KGcm/cm}^2$.

Thủy tinh thạch anh và thủy tinh không chứa kiềm có cơ tính cao hơn các thủy tinh khác.



Hình 6-2. Quan hệ giữa tính chất của thủy tinh và nhiệt độ

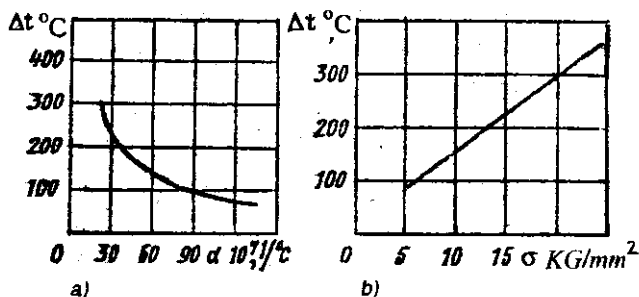
η : độ dai; E : Thể tích riêng và nhiệt dung;

$\frac{dE}{dt}$: hệ số giãn nở nhiệt.

Đặc tính kỹ thuật quan trọng của thủy tinh là các tính chất quang học: tinh trong suốt, tính phản xạ, tính tán xạ, tính hấp thụ và tính khúc xạ ánh sáng. Thủy tinh tẩm không nhuộm màu bình thường cho ánh sáng đi qua 90%, phản xạ 8%, hấp thụ 1% ánh sáng trắng và một phần tia hồng ngoại. Tia tử ngoại hầu như được thủy tinh hấp thụ toàn bộ. Thủy tinh thạch anh trong suốt đối với tia tử ngoại. Hệ số khúc xạ của thủy tinh 1,47 - 1,96, hệ số tán xạ nằm trong khoảng 20 đến 71. Thủy tinh có chứa lượng oxit chì lớn hấp thụ các tia Ronghen nên thường dùng làm kính bảo vệ trong các thiết bị và phòng làm việc có tia Ronghen.

Tính chịu nhiệt của thủy tinh là đặc trưng của tuổi thọ của nó trong điều kiện thay đổi nhiệt độ. Tính chịu nhiệt của thủy tinh được xác định bằng nhiệt độ mà từ nhiệt độ đó làm nguội nhanh trong nước (đến 0°C) mà thủy tinh không bị nứt.

Trên hình 6-3a chỉ rõ thủy tinh có hệ số giãn nở nhiệt càng nhỏ, tính chịu nhiệt càng cao. Hệ số giãn nở nhiệt của thủy tinh α từ $5,6 \cdot 10^{-7} \text{ } 1/^\circ\text{C}$ đối với thủy tinh xây dựng. Hệ số dẫn nhiệt từ 0,57 đến $1,3 \text{ Kcal/m.h.}^\circ\text{C}$. Đa số các thủy tinh có tính chịu nhiệt dao động từ 90 đến 170°C , riêng đối với thủy tinh thạch anh (quartz) chịu đến $800 - 1000^\circ\text{C}$. Tính ổn định hóa học của thủy tinh phụ thuộc các cấu tử tạo thành nó: các oxit SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , ZnO có độ bền hóa



Hình 6-3. Ảnh hưởng của sự giãn nở nhiệt (a) và độ bền (b) của thủy tinh đến tính chịu nhiệt của nó.

học cao, còn các oxit Li_2O , Na_2O , K_2O , BaO và PbO ngược lại làm thủy tinh bị ăn mòn. Trên hình 6-3b biểu diễn quan hệ giữa độ bền và tính chịu nhiệt của thủy tinh. Độ bền càng cao, tính chịu nhiệt của thủy tinh càng cao. Có thể nâng cao độ bền và tính chịu nhiệt của thủy tinh bằng tôi và hóa bền hóa nhiệt.

Tôi gồm có nung nóng thủy tinh cao hơn $t_{\text{đ}}$ sau đó làm nguội nhanh và đồng đều trong dòng không khí hoặc trong dầu (nhớt). Lúc này độ bền tải trong tĩnh tăng lên 3 - 6 lần, còn độ dai va đập tăng 5-7 lần và như vậy tính chịu nhiệt đương nhiên cũng sẽ tăng tương ứng.

Hóa bền hóa nhiệt thủy tinh là làm thay đổi tổ chức và tính chất của bề mặt thủy tinh. Thủy tinh đem tôi trong một bể chứa thủy tinh hữu cơ nóng chảy, làm cho trên bề mặt thủy tinh tạo thành một màng polime. Hóa bền như vậy thủy tinh được hóa bền cao hơn tôi thông thường.

Có thể nâng cao độ bền và tính chịu nhiệt của thủy tinh bằng cách tẩm thực thủy tinh đã tôi trong axit floríc (HF), làm như vậy loại bỏ được các khuyết tật bề mặt là nguyên nhân làm giảm chất lượng của thủy tinh.

Thủy tinh 3 lớp silicat (triplex) là thủy tinh gồm 2 lớp thủy tinh đã tôi (dày 2-3mm) ở giữa dán bằng một lớp keo polime trong suốt và đàn hồi. Khi bị vỡ triplex tạo thành những mảnh không nhọn (dạng hạt lựu) được giữ trên màng polime. Triplex thường có dạng tấm phẳng hoặc cong.

Termopan là thủy tinh 3 lớp gồm 2 lớp thủy tinh và ở giữa có 1 lớp không khí. Lớp không khí bảo đảm thủy tinh có tính cách nhiệt cao.

6.2. Xitan

Xitan là loại vật liệu thể rắn đa tinh thể, nhận được bằng cách kết tinh định hướng thủy tinh.

Từ Xitan (Sital) do ghép 2 từ silic và cristal (tinh thể) có nghĩa là thủy tinh tinh thể hay gốm thủy tinh.

Xitan nhân được bằng cách nấu chảy mẽ nguyên liệu thủy tinh có thành phần nhất định có thêm chất xúc tác (chất tạo mầm), làm nguội đến trạng thái dẻo và tạo hình bằng các công nghệ tạo hình thủy tinh, sau đó cho kết tinh gọi là xitan hóa. Như vậy xitan là loại vật liệu có nguồn gốc thủy tinh nhưng khác thủy tinh ở chỗ nó có cấu trúc tinh thể. Xitan cũng khác vật liệu gốm sứ thông thường vì pha tinh thể của nó được tạo ra từ một pha thủy tinh đồng thể ban đầu, còn ở sản phẩm gốm sứ, phần lớn pha tinh thể được đưa vào từ khi chuẩn bị phối liệu, mặc dù trong khi nung vẫn có thể có quá trình kết tinh lại hoặc đôi khi có phản ứng tạo ra pha tinh thể mới. Điểm khác nữa là pha tinh thể trong xitan có cấu trúc mịn hơn rất nhiều so với gốm thường. Những tính chất đó quyết định tính chất của xitan.

Trong thành phần của thủy tinh dùng để chế tạo xitan có các loại oxit Li_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , v.v..., các chất biến tinh kết tinh (chất tạo mầm) như Au, Ag, Cu. Các chất tạo mầm là các chất nhuộm dạng keo nằm lơ lửng trong thủy tinh dưới dạng các phần tử keo phân tán. Ngoài ra còn có một số chất tiêu âm là các hợp chất florua và photphat, TiO_2 v.v... các chất này khó hòa tan vào thủy tinh. Các chất tạo mầm có mạng tinh thể tương tự như các pha tinh thể tiết ra từ thủy tinh, có khả năng làm các trung tâm kết tinh ở điều kiện nhất định, làm cho sự kết tinh xảy ra đồng đều trong toàn khối thủy tinh.

Xitan chia làm 3 loại : xitan quang học, xitan nhiệt và xitan xỉ.

Xitan quang học nhận được từ thủy tinh hệ Li có chất tạo mầm là các chất nhuộm dạng keo. Quá trình hóa quang học xảy ra khi chiếu vào thủy tinh các tia cực tím hoặc tia ronghen. Lúc này hình dáng bên ngoài của thủy tinh không thay đổi. Quá trình kết tinh xảy ra khi nung lại sản phẩm.

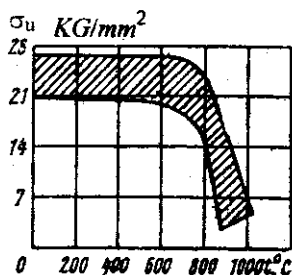
Xitan nhiệt chế tạo từ thủy tinh hệ $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ và một số hệ khác, chất tạo mầm là TiO_2 , FeS. Cấu trúc tinh thể của xitan chỉ tạo thành khi nhiệt luyện lại chi tiết đã được tạo hình. Tổ chức của xitan có nhiều pha, gồm các hạt cùng một loại hay một số loại tinh thể khác nhau, ở giữa các pha tinh thể này là một lớp thủy tinh (vô định hình). Lượng pha tinh thể dao động trong khoảng từ 30 đến 95%. Kích thước của mỗi tinh thể thường không quá $1-2\mu\text{m}$. Hình dáng bên ngoài của xitan có thể trong suốt hoặc không trong suốt (trong suốt khi lượng pha vô định hình đến 40%).

Xitan xỉ nhận được trên cơ sở xỉ lò cao và chất biến tinh (sulfat, bột sắt v.v...), còn cho thêm hợp chất của flor để tăng cường quá trình xitan hóa.

Khác với thủy tinh thông thường, tính chất của thủy tinh quyết định bởi thành phần hóa học của nó, còn tính chất của xitan lại quyết định bởi tổ chức và thành phần của các pha. Xitan có tính đẳng hướng. Bên trong hoàn toàn không có lỗ xốp. Độ co không đáng kể. Tinh chịu mài cao nên ít có khuynh hướng tạo khuyết tật bề mặt.

Mật độ của xitan trong khoảng $2,40 - 2,95 \text{ g/cm}^3$, độ bền uốn $\sigma_u = 7 - 35 \text{ KG/mm}^2$ (thậm chí đến 56 KG/mm^2). $\sigma_b = 11,2 - 16,1 \text{ KG/mm}^2$, $\sigma_n = 70 - 200 \text{ KG/mm}^2$, modun đàn hồi $(8,4 - 14,1) \cdot 10^3 \text{ KG/mm}^2$. Độ bền của xitan phụ thuộc nhiệt độ biểu diễn trên hình 6-4.

Dưới nhiệt độ $700 - 750^\circ\text{C}$ độ bền của vật liệu giảm ít, nhưng trên nhiệt độ này giảm nhanh. Tính bền nóng dưới tải trọng của xitan giữ được đến $800 - 1200^\circ\text{C}$. Nhiệt độ tối đa biến mềm là $1250 - 1350^\circ\text{C}$. Độ dai va đập của xitan cao hơn thủy tinh ($\alpha_k = 4,5 - 10,5 \text{ KGcm/cm}^2$), nhưng nó vẫn thuộc loại vật liệu giòn. Độ cứng gần bằng độ cứng của thép đã tôi. Xitan chống mài mòn tốt. Hệ số giãn nở trong khoảng từ $7 \cdot 10^{-7}$ đến $300 \cdot 10^{-7} \text{ } 1^\circ\text{C}$. Độ dẫn nhiệt của xitan cao hơn thủy



Hình 6-4. Quan hệ giữa nhiệt độ và độ bền uốn của xitan.

tinh ($\lambda = 7,4 - 16,9 \text{ Kcal/m.h.}^\circ\text{C}$) do có mật độ cao hơn. Tính chịu nhiệt cao ($\Delta t = 500 - 900^\circ\text{C}$). Xitan ổn định hóa học cao trong các axit và kiềm, không bị oxy hóa ngay cả ở nhiệt độ cao. Không hút khí và có độ thấm nước bằng 0.

Ứng dụng xitan theo tính chất của nó. Xitan dùng để chế tạo ổ đỡ, các chi tiết trong động cơ đốt trong, các ống dẫn trong công nghiệp hóa học, vỏ các dụng cụ điện tử chân không, các linh kiện điện tử. Xitan còn dùng để phủ kim loại có tác dụng chịu nhiệt ở nhiệt độ cao. Xitan còn dùng trong máy dệt, làm đá mài, làm khuôn kéo sợi tơ tổng hợp. Xitan có thể chế tạo cánh máy nén khí, làm vòi phun các động cơ phản lực. Có thể chế tạo calip và các dụng cụ đo chính xác.

6.3. Nấu thủy tinh

6.3.1. Nguyên liệu để nấu thủy tinh

6.3.1.1. Nguyên liệu chính : gồm cát để cung cấp SiO_2 , trong cát có thể có các tạp chất như Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O . Cát trắng là cát có ít tạp chất. Cát thạch anh là cát tốt nhất.

Khi chế tạo các thủy tinh khác người ta dùng các chất chứa bo như axit boric (H_3BO_3), hàn the ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), asarit ($2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) để cung cấp B_2O_3 , oxit nhôm kỹ thuật, tràng thạch, cao lanh... để cung cấp Al_2O_3 .

Đưa vào oxit kiềm như Na_2O dưới dạng Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , K_2O dưới dạng K_2CO_3 để hạ thấp nhiệt độ chảy của thủy tinh, tăng tốc độ hòa tan của cát vào thủy tinh, tăng tốc độ khử bọt.

Đưa vào các oxit kiềm thổ như CaO dưới dạng đá vôi (CaCO_3), MgO dưới dạng dolômít ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), BaO dưới dạng BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaSO_4 để giúp cho quá trình nấu và khử bọt dễ dàng và làm cho thủy tinh chịu tác dụng hóa học tốt hơn.

6.3.1.2. Nguyên liệu phụ gồm có

1) Chất nhuộm màu

Chất nhuộm màu có 2 loại : chất nhuộm màu phân tử và chất nhuộm màu keo khuếch tán.

Chất nhuộm màu phân tử khi hòa tan vào thủy tinh có khả năng hấp thụ chọn lọc các sóng ánh sáng và do đó làm cho thủy tinh có màu. Chất nhuộm màu phân tử tạo màu ngay sau khi nấu và không bị thay đổi màu trong quá trình gia công nhiệt.

Chất tạo màu keo khuếch tán thường không tạo màu ngay sau khi nấu mà chỉ sau khi nhiệt luyện chất tạo màu mới tách ra ở dạng các keo phân tán và dưới tác dụng tán xạ ánh sáng của các hạt keo ấy mà thủy tinh trở nên có màu.

Các chất tạo màu phân tử như :

Piroluzit và MnO_2 cho màu tím.

CoO cho màu xanh gọi là xanh coban.

Muối crôm và đồng cho màu xanh lục tới lục.

Cr_2O_3 cho màu lục vàng.

NiO khi lượng 0,25% tẩm thủy tinh mỏng cho màu khói,

Khi lượng 3% tẩm thủy tinh dày cho màu tím đỏ.

Fe_2O_3 màu vàng đến hung.

Fe_2O_3 + cacbon + lưu huỳnh cho màu da cam.

FeO cho màu lục xanh.

Fe_3O_4 cho màu lục.

FeS cho màu vàng hoặc nâu hung,

nếu FeS với lượng lớn cho màu đen.

CuO và CuSO_4 cho màu xanh lam.

U_3O_8 cho màu vàng đỏ.

Các chất tạo màu keo khuếch tán như :

Se cho màu đỏ và hồng,

Khi Se = 0,8 - 1,2% thêm CdS 2 - 3% cho màu đỏ rực.

AgNO_3 cho màu vàng.

Cu_2O cho màu đỏ (màu ngọc bích đồng).

2) Chất khử màu

Khi không cần nhuộm màu nhưng nếu trong thủy tinh có oxit sắt ở dạng Fe^{+2} làm cho thủy tinh có màu xanh lam, ở dạng Fe^{+3} có màu vàng nhạt.

Để có thủy tinh không màu phải khử màu.

Khi tổng lượng $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ không vượt quá 0,06% dùng chất khử màu là các chất oxi-hóa mạnh như nitrat, oxit asenic, oxit antimon, dioxit xêzi.

Khi lượng $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ đến 0,08% dùng chất khử là xêlen, oxit niken, oxit coban.

3) Chất oxi hóa và chất khử

Khi nấu thủy tinh màu yêu cầu phải nấu trong điều kiện oxi hóa để ngăn cản việc chuyển hóa các oxit nhuộm màu trở về các dạng hóa trị thấp nên phải dùng các chất oxi hóa mạnh như các muối nitrat, hợp chất asenic, peroxit mangan.

Trong một số trường hợp như nấu thủy tinh ngọc bích đồng phải dùng môi trường khử như tetrat kali axit ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) hoặc các chất khử khác như mạt cưa, than đá...

4) Chất gây đục

Khi muốn nấu thủy tinh đục cần đưa vào thủy tinh các hợp chất flor, photpho, hoặc hợp chất antimon hoặc thiếc.

5) Chất khử bọt

Để khử các bọt khí hòa tan trong khối thủy tinh cần cho vào nitrat, trioxit asenic và antimon, dioxit xêzi, sunfat natri...

6) Chất rút ngắn quá trình nấu

Dùng các hợp chất chứa flo, các muối amoni, clorua natri, oxit bo, oxit bari...

6.3.2. Quá trình nấu thủy tinh

Quá trình nấu thủy tinh có thể chia làm 5 giai đoạn khác nhau : tạo silicat, tạo thủy tinh, khử bọt, đồng nhất và làm nguội. Tuy nhiên sự phân chia này cũng chỉ mang tính qui ước. Vì chỉ có giai đoạn đầu và giai đoạn cuối là có thể tách biệt so với 3 giai đoạn giữa, còn giai đoạn 2, 3 và 4 gần như xảy ra đồng thời, nhưng giai đoạn 2 kết thúc trước, còn giai đoạn 3 và 4 tiếp tục cho đến cuối quá trình.

6.3.2.1. Giai đoạn tạo silicat

Trong giai đoạn đầu này, thành phần nguyên liệu chủ yếu là SiO_2 (cát), CaCO_3 (đá vôi) và xôđa (Na_2CO_3) phản ứng với nhau bắt đầu từ nhiệt độ 600°C và hoàn thành quá trình tạo silicat CaSiO_3 ở khoảng từ 1010° đến 1200°C .

6.3.2.2. Giai đoạn tạo thủy tinh

Sau khi tạo silicat trong hỗn hợp nóng chảy mới tạo thành còn nhiều hạt cát chưa tan hết. Giai đoạn tạo thủy tinh là giai đoạn hòa tan các hạt cát trong khối silicat nóng chảy.

Giai đoạn này xảy ra rất chậm, có thể chiếm 60 - 70% tổng số thời gian của quá trình nấu. Tốc độ tạo thủy tinh phụ thuộc vào tính chất của hạt cát, tính chất của hỗn hợp nóng chảy, các điều kiện bên ngoài và tốc độ trao đổi dung môi xung quanh

chất được hòa tan. Tốc độ tạo thủy tinh còn chịu ảnh hưởng của độ nhớt và sức căng bề mặt của hỗn hợp silicat nóng chảy. Độ nhớt cao, sức căng bề mặt lớn sẽ cản trở sự khuếch tán và ngăn cản sự thấm ướt các hạt phối liệu khó chảy bằng dung môi dễ chảy. Để giảm thời gian tạo thủy tinh cần phải giảm độ nhớt bằng cách cho vào phối liệu các oxit kiềm để tạo với SiO_2 thành những cùng tinh (eutecti) dễ chảy. Thời gian tạo thủy tinh được đặc trưng bằng hằng số τ , tính theo công thức sau :

$$\tau = \frac{(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)\% \text{ trọng lượng}}{(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + 0,5 \text{ B}_2\text{O}_3 + 0,125 \text{ PbO})\% \text{ trọng lượng}}$$

τ càng lớn, thời gian tạo thủy tinh càng dài.

6.3.2.3. Giai đoạn khử bọt

Trong giai đoạn tạo silicat và cả trong giai đoạn tạo thủy tinh có nhiều sản phẩm khí hình thành. Phần lớn khí này thoát vào không gian của lò, một phần còn lại trong thủy tinh ở dạng khí hòa tan. Ngoài ra trong quá trình nấu tùy áp lực của khí trong lò trên mặt khối thủy tinh lỏng và áp lực riêng của khí hòa tan trong thủy tinh mà khí có thể từ ngoài hòa tan lại vào khối thủy tinh lỏng hoặc ngược lại nghĩa là luôn luôn có thể xảy ra một quá trình cân bằng thuận nghịch của khí trong lò.

Tốc độ khử khí phụ thuộc đường kính của bọt khí, độ nhớt và sức căng bề mặt của khối thủy tinh lỏng, áp suất riêng phần của các sản phẩm khí tham gia vào việc tạo thành và khử bọt.

Kích thước bọt khí càng lớn càng dễ thoát ra khỏi khối lỏng. Thông thường khi không có chất khử bọt, kích thước bọt khí chỉ khoảng 0,01 - 0,1 mm. Khi đưa chất khử bọt vào trong khối thủy tinh lỏng các bọt thoát ra có kích thước khoảng 0,1 - 1 mm. Ở giai đoạn khử bọt nhiệt độ của thủy tinh lỏng phải là cao nhất và có độ nhớt khoảng 10^2 poa.

Khi khối khí trong lò trên bề mặt khối thủy tinh lỏng gồm nhiều chất khí khác nhau để áp suất riêng phần của mỗi chất khí nhỏ hơn áp suất riêng của khí tương ứng hòa tan trong thủy tinh lỏng thì khí đó dễ thoát ra khỏi khối thủy tinh lỏng và đi vào môi trường lò.

Giai đoạn khử bọt có ảnh hưởng trực tiếp đến chất lượng sản phẩm. Trong thực tế sản xuất, tùy theo yêu cầu về chất lượng và giá trị của sản phẩm người ta tiến hành khử bọt cho thủy tinh với các mức độ khác nhau và bằng các phương pháp khác nhau.

6.3.2.4. Giai đoạn đồng nhất hóa

Sau quá trình tạo silicat và tạo thủy tinh, khối thủy tinh nóng chảy được hình thành. Do nhiều nguyên nhân khác nhau như kích thước các hạt phối liệu không đồng đều, các loại nguyên liệu không phân bố thật đồng đều trong phối liệu, do sự bay hơi và phản ứng không đồng đều... mà khối thủy tinh lỏng đó chưa thật đồng

nhất về mặt thành phần hóa học. Sự không đồng nhất đó biểu hiện ở chỗ có những vùng thủy tinh có thành phần khác nhau và dẫn đến khuyết điểm của các sản phẩm thủy tinh gọi là vân.

Để đồng nhất hóa người ta dùng nhiều biện pháp khác nhau : Hat phối liệu có kích thước càng đồng đều càng tốt, đóng bảnh hoặc vẽ viên phối liệu, tang nhiệt độ để giảm độ nhớt làm cho các cấu tử trong thủy tinh khuếch tán dễ dàng đưa đến thành phần đồng đều hơn. Quá trình khử khí tạo sự khuấy trộn các cấu tử trong khối thủy tinh cũng làm tăng sự đồng nhất. Ngoài ra người ta còn dùng biện pháp khuấy tròn cơ học hoặc thổi khí (không khí) vào khối thủy tinh lỏng.

6.3.2.5. Giai đoạn làm nguội

Đây là giai đoạn cuối cùng. Trong giai đoạn này nhiệt độ khối thủy tinh giảm xuống, độ nhớt tăng đến giới hạn có thể tạo hình sản phẩm. Tùy thuộc từng loại thủy tinh mà nhiệt độ có thể giảm xuống khoảng 200 - 300° (đến 1200 - 1300°C). Trong giai đoạn này cần chú ý sự cân bằng giữa pha khí và pha lỏng. Nếu sự cân bằng này bị phá vỡ dẫn đến việc tái sinh bọt khí trong khối thủy tinh và lúc này rất khó khử những bọt khí mới tạo thành.

Khi nấu vài loại thủy tinh màu, người ta dùng các chế độ nhiệt đặc biệt và hoàn toàn rút khí ra khỏi lò trong giai đoạn làm nguội này. Với thủy tinh kỹ nghệ thông thường khi làm nguội cố gắng giảm nhiệt độ từ từ và đều dần, còn thành phần và áp lực khí trong môi trường lò cần được khống chế không thay đổi.

6.4. Tạo hình các sản phẩm thủy tinh

Thủy tinh có thể tạo hình bằng nhiều phương pháp khác nhau. Điều đáng quan tâm là trong quá trình tạo hình nhiệt độ thủy tinh giảm liên tục và do đó tính chất của thủy tinh cũng biến đổi theo.

Khả năng tạo hình của khối thủy tinh ở trạng thái dẻo có liên quan trước tiên là sự thay đổi độ nhớt theo nhiệt độ.

Khoảng nhiệt độ có thể tạo hình sản phẩm thủy tinh gọi là khoảng tạo hình hay khoảng gia công. Trong khoảng tạo hình độ nhớt của thủy tinh thay đổi từ 10^3 đến 10^9 poa. Khi đóng rắn hoàn toàn độ nhớt của thủy tinh vào khoảng 10^{13} poa. Căn cứ vào khoảng nhiệt độ ứng với khoảng độ nhớt 10^3 và 10^9 poa thủy tinh được chia thành thủy tinh "ngắn" và thủy tinh "dài". Khái niệm này có tính so sánh. Nếu khoảng nhiệt độ càng lớn thủy tinh càng "dài" và ngược lại, khoảng nhiệt độ càng nhỏ thủy tinh càng "ngắn".

Nhiệt độ và độ nhớt tạo hình phụ thuộc thành phần thủy tinh và phương pháp tạo hình. Thí dụ " Khi kéo kính tấm cần độ nhớt $10^{4.5}$ poa, khi thổi chai lọ $10^{3.2}$ poa, khi ép $10^{3.7}$ poa. Khoảng nhiệt độ tạo hình phải nằm ngoài khoảng đông đặc mạnh của thủy tinh. Muốn thế phải chọn thành phần thủy tinh thích hợp cho từng phương pháp gia công.

Khi tạo hình có khuôn, chế độ nhiệt độ của khuôn và chất lượng bề mặt của khuôn cũng ảnh hưởng đến chất lượng bề mặt sản phẩm. Khuôn thổi ít ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm hơn khuôn ép và khuôn cán. Khuôn quá nóng thủy tinh dễ bị dính vào khuôn, khuôn quá nguội thủy tinh đông rắn nhanh quá, bề mặt sản phẩm dễ bị rạn nứt. Nhiệt độ trên toàn bộ khuôn phải đồng đều, bề mặt khuôn phải nhẵn bóng. Khuôn thường làm bằng gang hay đồng thau. Trục cán, bàn cán thường chế tạo bằng thép. Khi kéo kính tấm, thuyền kéo làm bằng vật liệu chịu lửa.

Tùy thuộc hình dạng sản phẩm, có các phương pháp tạo hình khác nhau.

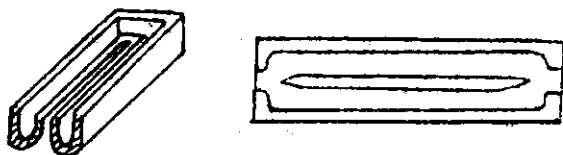
6.4.1. Tạo hình bằng phương pháp kéo

6.4.1.1. Kéo kính tấm

Kéo kính tấm có thể thực hiện theo 2 phương pháp : kéo kính có thuyền và kéo kính không thuyền.

a) Kéo kính có thuyền

Thuyền kéo kính là một khối gạch sa một hình khối chữ nhật dài và hẹp như trên hình 6.5. Dọc thân có một khe hẹp, thon hai đầu để thủy tinh đi lên. Khi tạo hình thuyền được nhấn vào khối thủy tinh đã làm nguội đến nhiệt độ gia công, mặt



Hình 6-5. Thuyền kéo kính.

trên của mép khe thuyền nằm thấp hơn mức thủy tinh trong bể. Dưới tác dụng của áp suất thủy tinh thủy tinh sẽ trôi lên khỏi mép thuyền, tạo thành "củ hành". Băng kính được kéo lên từ "củ hành" đó, như hình 6-6.

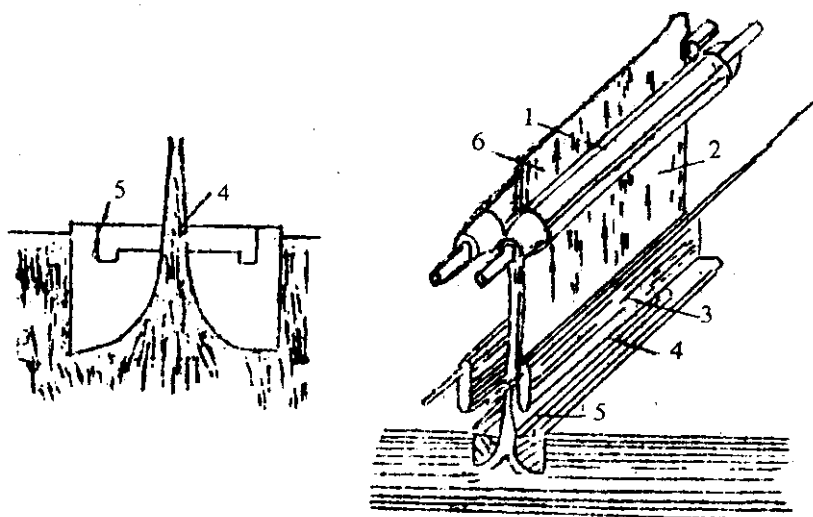
Dùng 2 ống làm nguội từ từ kéo băng kính lên. Điều chỉnh vị trí của 2 ống làm nguội có thể điều chỉnh chiều dày của băng kính và chế độ nhiệt độ ở "củ hành".

2) Kéo kính không thuyền

Trong trường hợp này băng kính được kéo lên trực tiếp từ bề mặt tự do của khối thủy tinh.

Việc tạo băng được thực hiện nhờ hai cặp trục tạo mép quay cường bức. Điều chỉnh tốc độ quay của hai cặp trục này có thể thay đổi được lượng thủy tinh đưa vào mép và tốc độ kéo mép.

Phương pháp này thực hiện khó hơn so với phương pháp kéo có thuyền nhưng tạo được băng kính có chất lượng cao hơn, tốc độ kéo lớn hơn.



Hình 6-6. Kéo kính bằng thuyền

1- Trục kéo, 2- Bảng kính, 3- Ống làm nguội,
4- Cù hành, 5- Thuyền, 6- Mép bảng.

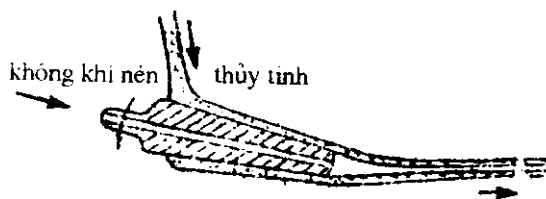
6.4.1.2. Kéo ống và kéo dũa

Có 2 phương pháp : kéo ngang và kéo đứng.

Phương pháp kéo ngang cho phép kéo các ống mỏng và dây có đường kính đến 40mm như sơ đồ hình 6-7. Phương pháp kéo đứng có thể kéo ống dây có đường kính từ 50 đến 200mm.

T h e o phương pháp này thủy tinh chảy vào bường dốt, ở đây có đặt một ống samốt quay quanh trục thẳng đứng. Ống samốt có kênh đứng để

dẫn khí nén. Ống được tạo thành sau khi nhúng mồi vào khối thủy tinh rồi kéo lên phía trên. Xung quanh ống cũng tạo ra một "củ hành" để kéo dần thành ống hình



Hình 6-7. Sơ đồ kéo ống theo phương pháp Damner.

trụ. Trong quá trình kéo, ống được làm nguội từ hai phía : phía ngoài bằng vòng khí làm nguội, phía trong bằng không khí nén tạo hình.

Muốn kéo hình dũa chỉ cần không cung cấp khí nén bên trong ống là được.

6.4.2. Tạo hình bằng phương pháp cán

Tấm thủy tinh cũng có thể sản xuất bằng phương pháp cán trên bàn phẳng cố định với một trục lăn hoặc giữa hai trục quay ngược chiều nhau.

Loại một trục cán để sản xuất tấm gián đoạn.

Kiểu 2 trục dùng để cán liên tục.

Khi cán gián đoạn, thủy tinh được đổ lên bàn kim loại và dùng trục lăn ép làm thủy tinh dãn ra thành tấm. Khi cán 2 trục thủy tinh chảy vào giữa 2 trục cán kim loại hình trụ quay ngược chiều nhau. Tấm thủy tinh sau khi qua trục cán tịnh tiến vào lò ủ.

Để tránh hiện tượng dính thủy tinh vào trục cán, dùng nước làm nguội bên trong trục cán.

6.4.3. Tạo hình bằng phương pháp thổi

Thổi là phương pháp tạo hình khá phổ biến dùng để tạo hình các sản phẩm mỏng, rỗng bên trong như bóng đèn, chai lọ, các sản phẩm mỹ nghệ v.v..

Thổi có thể dùng khuôn và không dùng khuôn.

Thổi không dùng khuôn gồm 3 giai đoạn :

- Dùng ống thổi để lấy thủy tinh từ trong lò ra theo đủ lượng cần thiết.
- Lăn mẫu thủy tinh trên tấm kim loại (mẫu vẫn dính ở đầu ống thổi) nhằm làm cho mẫu thủy tinh có hình dáng tương ứng với sản phẩm và đạt đến độ nhót cần thiết.
- Thổi khí qua ống để tạo rỗng bên trong thủy tinh đồng thời điều chỉnh hình bên ngoài.

Thổi dùng khuôn có năng suất cao và cơ khí hóa quá trình thổi. Thổi bằng khuôn có thể thực hiện theo 2 giai đoạn.

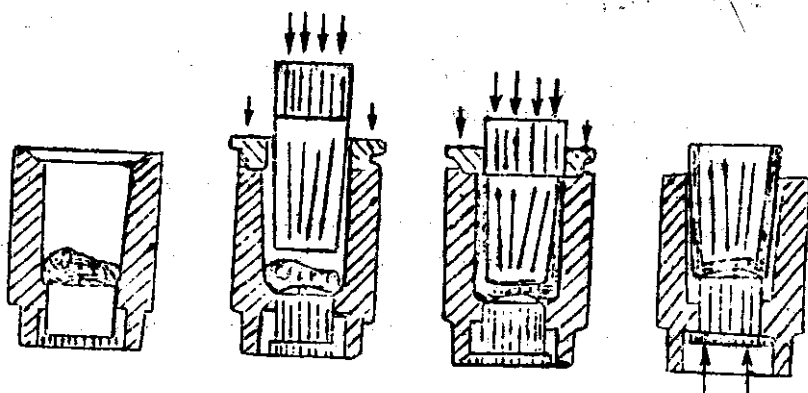
- Cho giọt thủy tinh vào khuôn có ống thổi khí nén từ dưới lên để tạo hình sơ bộ.
- Lật ngược 180° cho vào khuôn kết thúc thổi từ trên xuống hoặc hút chân không từ phía ngoài để tạo thành sản phẩm.

6.4.4. Tạo hình bằng ép

Đây là phương pháp tạo hình thủy tinh cổ điển nhất. Ưu điểm của phương pháp này là chính xác, đơn giản, có năng suất cao, không đòi hỏi thợ có trình độ lành nghề cao nên sản phẩm có giá thành hạ nhưng phạm vi sử dụng có hạn chế.

Phương pháp này dùng cho các sản phẩm có hình dáng đơn giản, bên trong rỗng nhưng thành không được quá mỏng, thành bên không được lồi ra lõm vào, miệng phải rộng hơn đáy.

Phương pháp được thực hiện như trên hình 6-8.



Hình 6-8. Tạo hình bằng phương pháp ép.

6.4.5. Tạo hình bằng phương pháp ly tâm

Gắn dây phương pháp này được sử dụng phổ biến để tạo hình các sản phẩm có hình tròn xoay, kích thước và khối lượng lớn (các sản phẩm trong kỹ thuật vô tuyến điện tử, dụng cụ quang học, chi tiết hình ống, hình trụ).

Thủy tinh lỏng đưa vào khuôn quay với tốc độ lớn (800-1200 vòng/phút). Do tác dụng của lực ly tâm, thủy tinh bị ép vào thành khuôn và tạo ra sản phẩm.

6.5. Nhiệt luyện thủy tinh

Nhiệt luyện thủy tinh sau khi tạo hình gồm có ủ hoặc tôi.

6.5.1. Ủ thủy tinh

Mục đích của ủ là làm giảm ứng suất bên trong thủy tinh đến mức độ bảo đảm thủy tinh làm việc lâu dài và bền vững.

Ứng suất bên trong thủy tinh hình thành do khi tạo hình làm nguội nhanh hoặc không đồng đều. Ứng suất có thể phá hủy thủy tinh khoảng 700 KG/cm^2 . Khi ủ chỉ cần giảm ứng suất còn 50% giá trị ứng suất phá hủy.

Nhiệt độ ủ thủy tinh phụ thuộc thành phần của thủy tinh và được giới hạn trong một khoảng nhiệt độ nhất định bởi nhiệt độ ủ cao và nhiệt độ ủ thấp.

Nhiệt độ ủ cao tương ứng với độ nhớt của thủy tinh vào khoảng 10^{13} poa . Tại nhiệt độ này, ủ sau 5 phút ứng suất giảm đi 10 lần. Nhiệt độ ủ thấp tương ứng với

độ nhớt 10^{15} poa. Ở nhiệt độ này cần giảm ứng suất 10 lần thời gian phải kéo dài gấp 100 lần so với ủ cao, nghĩa là mất 500 phút.

Thường chọn nhiệt độ ủ thấp hơn nhiệt độ thủy tinh hóa (t_g) khoảng $20-30^\circ$.

Chế độ ủ thường thực hiện theo bốn giai đoạn :

Giai đoạn 1 : Nung sản phẩm đến nhiệt độ ủ cao với tốc độ nung vừa phải không gây ra hiện tượng nứt vỡ.

Giai đoạn 2 : Giữ nhiệt với thời gian $T = 102a^2$, trong đó a là nửa chiều dày sản phẩm (a tính bằng mm, T tính bằng phút).

Giai đoạn 3 : Làm nguội chậm. Muốn ứng suất dư còn lại chỉ khoảng 5%, tốc độ nguội lấy $v = -\frac{0,33}{a^2}$ độ/phút. Nếu cho phép còn lại không quá 20% ứng suất phá

hủy thì làm nguội với vận tốc $v = \frac{1,3}{a^2}$ độ/phút.

Khi nhiệt độ giảm được khoảng 100° , đã vượt qua giai đoạn nguy hiểm tạo thành ứng suất vĩnh viễn thì chuyển sang giai đoạn bốn.

Giai đoạn 4 : Làm nguội nhanh nhưng không quá lớn để ứng suất tạm thời sinh ra không vượt quá mức cho phép. Thường khoảng $20-30^\circ/\text{phút}$.

6.5.2. Tôi thủy tinh

Nhiệt độ tôi phụ thuộc thành phần của thủy tinh và luôn luôn cao hơn nhiệt độ thủy tinh hóa (t_g). Nếu nung cao hơn nhiệt độ đó mức độ tôi không tăng. Nhưng nếu tôi ở nhiệt độ thấp hơn mức độ tôi sẽ giảm và thủy tinh có thể bị nứt vỡ trong quá trình làm nguội. Mức độ tôi (ký hiệu Δ) là giá trị ứng suất tạo thành trong thủy tinh sau khi tôi. Tùy thuộc vào mức độ tôi và đặc trưng phá hủy có thể chia tôi thủy tinh thành 3 nhóm : siêu tôi (Δ lớn hơn $4N/cm$), tôi (Δ từ 2 đến $4N/cm$), bán tôi (Δ dưới $2N/cm$). Loại siêu tôi khi vỡ thủy tinh tạo hạt mịn đến mức gần thành bột, loại tôi vỡ thành hạt nhỏ, tròn, không sắc, còn loại bán tôi tạo thành hạt sắc, nhọn, có dạng dài.

Thủy tinh thông thường như thủy tinh tấm sản xuất bằng phương pháp kéo dẹt thường được tôi ở nhiệt độ $630-650^\circ C$, thời gian nung nóng phụ thuộc chiều dày sản phẩm, thường lấy $50-60 \text{ sec/mm}$ chiều dày. Chế độ làm nguội chọn phụ thuộc mức độ tôi, tốc độ dòng khí trên mặt thủy tinh, chiều dày của thủy tinh và thành phần hóa học của thủy tinh. Có thể tôi bằng không khí đối lưu, luồng không khí thổi, tôi trong dầu (nhớt), mỡ, muối, kim loại v.v... nhưng thông thường nhất là tôi trong không khí.

Thủy tinh sau khi tôi có độ bền va đập và độ bền uốn cao hơn 4-5 lần so với thủy tinh ủ. Tinh chịu nhiệt cũng cao hơn, có thể chịu nhiệt độ thay đổi đột ngột 270° , trong khi đó thủy tinh không tôi chỉ chịu sự thay đổi đột ngột nhiệt độ đến 70° .

Thủy tinh tôi có tính an toàn hơn vì khi vỡ không văng ra mảnh sắc cạnh.

Tôi thường dùng cho các loại thủy tinh làm cửa ô tô, thủy tinh ống, thủy tinh cách điện, bình chứa v.v...

6.6. Các loại thủy tinh

6.6.1.. Thủy tinh dân dụng

6.6.1.1. Thủy tinh bao bì

Thủy tinh bao bì có thể chia làm 2 loại.

- Loại miệng hẹp (có đường kính trong của miệng nhỏ hơn 30mm) như chai bia, chai nước ngọt...
- Loại miệng rộng (đường kính trong của miệng lớn hơn 30mm) như lọ, bình v.v...

Có thể chia theo màu sắc gồm :

- Thủy tinh không màu (khi nấu có khử màu)
- Thủy tinh nửa trắng (không khử màu)
- Thủy tinh màu (có chất nhuộm màu để bảo vệ chất đựng bên trong).

Thủy tinh bao bì yêu cầu có độ bền hóa học cao, không gây phản ứng với chất đựng bên trong, có độ bền cơ học cao, chống được va chạm, chịu áp suất và chịu thay đổi nhiệt độ đột ngột.

Thành phần thủy tinh phụ thuộc phương pháp sản xuất và hình thức sử dụng sản phẩm.

Thường có thành phần trong khoảng :

$\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3$ 74,5-76%

RO 11,5-12,5%

R_2O 12,5-13%

Trong đó MgO có thể đến 3-5%

Al_2O_3 thường 2% tối đa 3%

Fe_2O_3 trong thủy tinh không màu hay bán trắng dao động từ 0,05 đến 0,5%. Thủy tinh có màu có thể đến 2%.

Thủy tinh màu nâu MgO đến 4%.

6.6.1.2. Thủy tinh bát đĩa, pha lê

Chế tạo cốc uống nước, bình đựng sữa, đĩa bát an com, lọ cắm hoa, ly rượu...

Sản phẩm làm từ thủy tinh không màu hoặc nếu có màu là do nhiều lớp thủy tinh màu sắc khác nhau gắn lại với nhau.

Yêu cầu :

- Thủy tinh phải được chế tạo từ thủy tinh trong suốt không màu,
- Không được có các khuyết tật như sa thạch vân sợi, bong bóng và bọt,
- Bề mặt phải sạch, bóng, hình vẽ phải sắc nét,
- Mép cạnh không được sắc nhọn.

Thành phần thủy tinh :

- Sản xuất thủ công : SiO_2 -75%; CaO - 9÷9,3%; Na_2O -15,5÷16%,
- Sản xuất bằng máy : SiO_2 -73÷75%; CaO -8,5÷10,5%; Na_2O -16÷16,5%.

Có thể thay CaO bằng MgO , có thể thêm 1% B_2O_3 ; 0,5% BaO và độ 3% K_2O .

Thủy tinh pha lê được hiểu là loại thủy tinh không màu trong suốt và óng ánh. Để đạt được các tính chất ấy, nguyên liệu phải được chọn lọc kỹ càng, sao cho những chất bẩn gây màu là ít nhất (cụ thể là ít hợp chất của sắt nhất).

Ngoài ra thủy tinh còn phải khử màu.

Thành phần của thủy tinh pha lê ở mỗi nước có thể khác nhau theo truyền thống riêng.

Thí dụ : Pha lê Pháp thuộc hệ $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$

Pha lê Tiệp (Séc) hệ $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$

Pha lê Anh hệ $\text{K}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$

Bảng 6-1. THÀNH PHẦN THỦY TINH PHA LÊ CỦA MỘT SỐ NƯỚC (THEO %)

Oxít	Thụy Điển	Mỹ	Áo	Pháp	Ý
SiO_2	72,22	73,62	75,60	70,57	73,28
P_2O_5	0,83	0,49	0,75	-	1,04
Al_2O_3	1,10	0,55	0,86	0,18	0,66
CaO	6,22	6,65	6,46	9,53	6,4
MgO	4,23	4,03	-	-	-
BaO	-	0,20	-	-	-
K_2O	0,29	0,83	2,17	0,87	0,5
Na_2O	15,07	13,32	14,03	18,64	18,4

Thủy tinh chứa Na_2O mềm, dễ gia công hơn thủy tinh chứa K_2O , nhưng thủy tinh chứa K_2O khử màu hoàn chỉnh hơn.

Thủy tinh chứa K_2O khử màu bằng các nguyên tố hiếm, còn thủy tinh chứa Na_2O khử màu bằng hỗn hợp $\text{Se} + \text{NiO}$, có khi cho thêm lượng rất nhỏ Co .

6.6.2. Thủy tinh chịu hóa học và chịu nhiệt

Nói chung tất cả các loại thủy tinh đều có khả năng chịu hóa chất và chịu nhiệt nhất định. Nhưng thủy tinh chịu hóa chất và chịu nhiệt là các thủy tinh dùng để chế tạo các dụng cụ hóa học hoặc thủy tinh chịu nhiệt độ cao.

Thủy tinh thạch anh và thủy tinh có hàm lượng SiO_2 cao có tính chịu hóa học rất tốt, nhưng công nghệ sản xuất phức tạp.

Thủy tinh bo-silicat là thủy tinh chịu nhiệt tốt nhưng chịu kiềm kém, công nghệ chế tạo khó khăn và giá thành tương đối cao.

Hiện nay thường dùng thủy tinh hệ bốn cấu tử $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$, nhưng thủy tinh này khó nấu nên phải cho thêm các chất trợ dung chứa F, một ít R_2O .

Thủy tinh nhôm-bo-silicat cũng chịu hóa học tốt nhưng lượng Al_2O_3 cho vào không vượt quá 3-5%.

6.6.2.1. Thủy tinh làm dụng cụ thí nghiệm

Thủy tinh này thuộc hệ nhiều cấu tử phức tạp. Ngoài các oxit thường dùng như B_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO , BaO còn cho thêm TiO_2 , ZrO_2 . Thủy tinh này có lượng kiềm ít hơn so với các loại thủy tinh khác nên có độ chịu hóa học tương đối cao và độ chịu nhiệt cũng khá cao. Trong bảng 6-2 giới thiệu thành phần một số thủy tinh dùng trong phòng thí nghiệm.

Bảng 6-2. THỦY TINH DÙNG TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM (THEO % KHỐI LƯỢNG)

Tên thủy tinh	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3 + Fe_2O_3	BaO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Nº 23	68,6	2,5	3,8	-	8,4	0,8	6,1	9,7
Nº 24	72,2	3,3	5,5	-	5,5	0,7	4,6	8,2
Nº 846	74,0	3,0	3,0	3,4	6,0	4,0	-	10,0
Jena 20	74,7	7,4	5,3	-	1,2	-	-	8,0
Bo-Silicat								
nhiều SiO_2	81,0	12,0	2,0	-	0,5	-	ZnO	4,5
Pyrex	80,89	11,19	2,03	-	0,113	-	0,52	4,51

6.6.2.2. Thủy tinh ampun (ống đựng thuốc)

Dùng để bảo quản thuốc (dược phẩm). Khi chứa thuốc kiềm dễ bị thổi ra, phá hoại tính năng của thuốc. Do đó tất cả các loại thuốc tiêm dưới da phải đựng trong dụng cụ làm từ thủy tinh trung tính.

Thủy tinh ampun không được chứa các oxit kim loại nặng như PbO , ZnO , Sb_2O_3 và As_2O_3 .

**Bảng 6-3. THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA VẢI LOẠI THỦY TINH AMPUN
(THEO % KHỐI LƯỢNG)**

Số hiệu	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
1	72,5	6,0	4,0	7,0	2,5	9,0
2	66,5	6,0	11,0	8,0	2,0	6,5

6.6.2.3. Thủy tinh làm nhiệt kế

Thủy tinh nhiệt kế phải làm từ thủy tinh khó chảy là thủy tinh không kiềm hoặc ít kiềm có hàm lượng Al₂O₃ và oxit kim loại kiềm thổ rất cao, nấu ở 1500 - 1530°C, nhiệt độ tạo hình 1300 - 1400°C. Muốn đọc vạch nhiệt độ dễ dàng trong nhiệt kế thường có một nền màu trắng hoặc có màu lam từ men màu hay men đục.

**Bảng 6-4. THÀNH PHẦN HÓA HỌC VẢI LOẠI THỦY TINH NHIỆT KẾ
(THEO % KHỐI LƯỢNG)**

Thủy tinh	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	ZnO	Na ₂ O
Nhiệt kế đo nhiệt độ cao	56,8	6,6	22,9	4,5	7,8	0,6	-	1,3
Nhiệt kế đo nhiệt độ thấp	67,3	2,0	2,5	7,0	-	-	7,0	1,4

6.6.2.4. Thủy tinh thạch anh

Thủy tinh thạch anh là thủy tinh được nấu từ đá thạch anh thiên nhiên thuần khiết hoặc cát thạch anh. Có 2 loại : thủy tinh thạch anh trong suốt và thủy tinh thạch anh không trong suốt.

Thủy tinh thạch anh không trong suốt nấu từ cát thạch anh. Tinh không trong suốt là do có nhiều bọt khí nhỏ (0,003 - 0,3 mm) tồn tại trong thủy tinh làm tán xạ ánh sáng.

Thủy tinh thạch anh trong suốt được nấu từ thạch anh thiên nhiên (pha lê thiên nhiên) có chứa các bọt khí rất nhỏ. Tùy thuộc công nghệ nấu các bọt khí này có khác nhau.

Tính chất của thủy tinh thạch anh :

- + Cơ tính : - Thủy tinh không trong suốt có mật độ 2,08 g/cm³;
- Thủy tinh trong suốt có mật độ 2,21 g/cm³.

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{nén}} &= 6500 \text{ KG/cm}^2 ; & \sigma_{\text{uốn}} &= 1000 \text{ KG/cm}^2 ; \\ \sigma_{\text{kéo}} &= 600 \text{ KG/cm}^2 ; & a_k &= 1,1 \text{ KG.cm/cm}^2 .\end{aligned}$$

+ Tính nhiệt :

Hệ số giãn nở nhiệt ở 20°C $C_\alpha = 5.10^{-7}$; ở 1200°C $C_\alpha = 11.10^{-7}$ (khoảng 1/10 đến 1/20 so với thủy tinh thường), do đó chịu nhiệt rất tốt, có thể sử dụng đến $1100 - 1200^\circ\text{C}$, nếu sử dụng trong thời gian ngắn đến 1400°C .

+ Tính chất hóa học : Không tác dụng với phần lớn các hóa chất. Trừ axit flohydric (HF) và axit photphoric (H_3PO_4), thủy tinh thạch anh không tác dụng với bất kỳ axit hữu cơ hay vô cơ, đặc hay loãng, nhiệt độ cao hay thấp.

+ Tính điện :

Là vật liệu điện môi hoàn thiện nhất ngay cả ở nhiệt độ cao (thủy tinh thạch anh không trong suốt tính điện môi có kém hơn).

+ Tính chất quang học :

Cho tia tử ngoại đi qua. Có chiết suất bé nhất ($n_D = 1,4584$).

Thủy tinh thạch anh dùng làm thấu cô đặc trong công nghiệp hóa học, làm vỏ lò, ống bảo vệ nhiệt kế, nồi nấu thủy tinh quang học, vật cách điện, chi tiết trong thiết bị kỹ thuật điện chân không, làm đèn chiếu tia tử ngoại v.v...

6.6.3. Thủy tinh quang học

6.6.3.1. Các yêu cầu đối với thủy tinh quang học

- Hằng số quang học phải phù hợp yêu cầu,
- Tính chất lưỡng chiết : không có, hoặc chỉ có trong phạm vi cho phép,
- Tính chất quang học phải đồng nhất,
- Độ đồng nhất về thành phần cao : không có vân,
- Không có bọt, sa thạch. Bọt và sa thạch làm tán xạ, khúc xạ, giảm tia sáng tạo hình, làm hình ảnh không rõ,
- Trong suốt, không màu,
- Chịu hóa học tốt để thủy tinh không bị không khí ẩm, axit hoặc kiềm ăn mòn,
- Chịu nhiệt tốt.

6.6.3.2. Phân loại thủy tinh quang học

Thủy tinh quang học được chia làm các loại theo bảng 6-5 (theo tiêu chuẩn Liên Xô cũ).

Bảng 6-5. GÁC LOẠI THỦY TINH QUANG HỌC

Các loại thủy tinh		Chiết suất n _D dưới 20°C	Hệ số tán sắc n _F - n _C dưới 20°C
Loại	Ký hiệu		
Crôn	K	1,4982 - 1,5263	0,00765 - 0,00876
Crôn có bari	BaK	1,5147 - 1,5668	0,00849 - 0,01015
Crôn flin	KF	1,5181 - 1,5262	0,00819 - 0,01032
Flin có bari	BaF	1,5484 - 1,6395	0,01046 - 0,01325
Flin nhẹ	LF	1,5480 - 1,5785	0,01195 - 0,01407
Flin	F	1,6128 - 1,6242	0,01659 - 0,01738
Flin nặng	TF (SF)	1,6475 - 1,7550	0,01912 - 0,02742
Crôn nặng	TK (SK)	1,5638 - 1,6577	0,00928 - 0,01032
Flin đặc biệt	OF	1,5294	0,01022

Chú thích : Crôn : Không hoặc chứa ít PbO; flin có hàm lượng PbO cao.

Bảng 6-6. THÀNH PHẦN HÓA HỌC MỘT SỐ LOẠI THỦY TINH QUANG HỌC

Loại thủy tinh	Ký hiệu	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	BaO	ZnO	PbO	Al ₂ O ₃
Crôn có bo	BK1	70,4	7,4	5,3	14,5	2	-	-	-	-
Crôn có kẽm	ZK6	70,6	-	17,2	-	-	-	12	-	-
Crôn bari nhẹ	BaLK1	48,1	4,5	1	7,5	-	28,3	10,1	-	-
Crôn nặng	SK1	84,5	10,1	-	-	-	42,0	7,8	-	50
Flin nặng	SF1	28,4	-	-	2,5	-	-	-	69	-

6.6.3.3. Các loại thủy tinh quang học khác

Do yêu cầu thủy tinh quang học ngày càng cao, đòi hỏi thủy tinh phải có những tính chất đặc biệt về quang học.

Do đó thủy tinh phải có thành phần phức tạp, chứa nhiều nguyên tố có hóa trị thay đổi.

Có những loại thủy tinh quang học đặc biệt như : thủy tinh Kurs-flin đặc trưng bằng sự giảm độ tán sắc, Lang-flin tăng độ tán sắc, Lang-crôn tăng độ tán sắc ở vùng quang phổ màu xanh. Những cấu tử làm thay đổi tính chất quang học của thủy tinh silicat là những oxit không gây màu như As₂O₃, Sb₂O₃, Bi₂O₃, Tl₂O. Tùy thuộc vào điều kiện nấu mà hóa trị của chúng có thể thay đổi.

- Thủy tinh phát quang : Cho P₂O₅ vào để cải thiện màu của thủy tinh quang học chứa chì, đồng thời P₂O₅ có những ưu điểm : chiết suất cao, độ tán sắc cao, cho tia

tử ngoại đi qua dễ dàng, nhiệt độ nấu thấp, độ nhớt thấp, bền với axit HF, hấp thụ tia hồng ngoại. Nhược điểm : độ bền thấp, lượng bay hơi thay đổi làm ảnh hưởng tới tính chất quang học, ăn mòn nồi nấu và để kết tinh nên giá thành cao, do đó hạn chế phạm vi sử dụng.

- Thủy tinh có các oxit đất hiếm có chiết suất tăng nhưng độ tán sắc giảm. Oxit La_2O_3 có ảnh hưởng lớn đến tính chất thủy tinh quang học chứa ít SiO_2 . Một số oxit đất hiếm gây màu và phóng xạ nên không thích hợp để nấu thủy tinh quang học.

- Thủy tinh borat là thủy tinh quang học có chiết suất cao, độ tán sắc thấp, không chứa hoặc chứa ít SiO_2 . Chịu hóa chất kém, nhưng nếu cho thêm một ít SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , ThO_2 , TiO_2 sẽ làm tăng bền hóa học.

- Thủy tinh thạch anh trong suốt, có tính quang học tốt, cho tia tử ngoại đi qua, hệ số hút ánh sáng trắng không vượt quá 0,002, chịu hóa chất, chịu nhiệt tốt, chiết suất $n_D = 1,4584$.

6.6.4. Thủy tinh điện chân không

Thủy tinh điện chân không được dùng để chế tạo các chi tiết trong kỹ thuật điện mà ở bên trong là chân không như các bóng đèn, các loại cổ đèn, bugi, chân cảm, vỏ ống phát điện tử, kinescóp (buồng màn hình tivi), v.v...

Yêu cầu của thủy tinh là cách điện tốt, không thấm thấu khí, có thể cho qua ánh sáng nằm trong phần thấy được và phần hồng ngoại của quang phổ, khi đốt nóng thì dễ tạo hình và dễ hàn kín. Có tính chịu nhiệt và chịu hóa chất cao. Yêu cầu đặc biệt đối với thủy tinh điện chân không là có hệ số giãn nở nhiệt tương ứng với các kim loại thường dùng trong kỹ thuật điện chân không như W, Mo, Pt, các hợp kim của Fe, Ni, Co, Cr...

Hệ số giãn nở của một số kim loại và hợp kim cho ở bảng 6-7.

Bảng 6-7

Vật liệu	Ký hiệu	Thành phần	$\alpha \cdot 10^{-6} ^\circ\text{C}$	Khoảng nhiệt độ, $^\circ\text{C}$
Platin	Pt		$8,9 \div 9,1$	$0 - 100$
Molipđen	Mo		$4,9 \div 5,5$	$0 - 100$
Vônfram	W		4,4	$0 - 100$
Côva	29NiCo	29Ni + 18Co + Fe còn lại	$4,5 \div 5,5$	$-70 \div +420$
Côva	33NiCo	33Ni + 17Co + Fe còn lại	$6 \div 9$	$-70 \div +470$
Platinit	47NiCu	47Ni + 5Cu + Fe còn lại	$9 \div 11$	$-70 \div 440$

Căn cứ vào hệ số giãn nở nhiệt, thủy tinh chân không được chia ra các loại :

- Thủy tinh thạch anh có hệ số giãn nở $\alpha = 5,3 - 5,8.10^{-7}$
- Thủy tinh nhóm vonfram $\alpha = 3,6 - 4,0.10^{-6}$
- Thủy tinh nhóm molipden $\alpha = 4,6 - 5,0.10^{-6}$
- Thủy tinh nhóm platin $\alpha = 8,6 - 9,3.10^{-6}$

6.6.4.1. Thủy tinh nhóm platin là thủy tinh có hệ số giãn nở tương đương với kim loại platin hoặc với các hợp kim có hệ số giãn nở như platin gọi là hợp kim platin. Thủy tinh nhóm platin thường thuộc các hệ $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$; $\text{PbO} - \text{SiO}_2$; $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; v.v...

Thành phần một số thủy tinh nhóm platin trình bày ở bảng 6-8, tính chất, công dụng cho trong bảng 6-9.

Bảng 6-8. THÀNH PHẦN THỦY TINH NHÓM PLATIN (THEO % KHỐI LƯỢNG)

Ký hiệu	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	BaO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	
C87 - 1	55,0	-	2,0	-	-	-	3,8	9,2	30 PbO
C88 - 1	67,5	-	5,0	12,0	-	-	7,0	7,0	0,6 Li ₂ O
C89 - 1	71,9	-	-	2,0	5,5	3,5	16,1	1,0	-
C89 - 2	69,6	2,8	4,0	-	6,9	-	9,0	7,7	-
C89 - 5	72,5	-	1,5	-	5,5	3,4	15,0	2,0	-
C89 - 6	69,5	2,0	-	2,0	5,5	3,5	11,0	6,5	-
C90 - 1	69,5	-	-	5,0	5,0	3,5	12,5	4,0	-

Bảng 6-9. TÍNH CHẤT VÀ CÔNG DỤNG THỦY TINH NHÓM PLATIN

Ký hiệu	$\alpha.10^{-6}^\circ\text{C}$ trong khoảng 20-300°C	Mật độ (g/cm^3)	Giới hạn $t^\circ\text{C}$ ở		Công dụng
			trên	dưới	
C87 - 1	$8,7 \pm 0,1$	3,03	450	360	Chân đèn, cổ kinêscop
C88 - 1	$8,8 \pm 0,1$	2,56	450	340	Vỏ ống tia điện tử, kinêscop
C89 - 1	$8,9 \pm 0,2$	2,50	520	410	Bóng đèn, dụng cụ điện quang
C89 - 2	$8,9 \pm 0,1$	2,48	530	400	Bộ nhân quang điện tử,
C89 - 6	$8,9 \pm 0,1$	2,40	505	385	Dụng cụ điện quang
C90 - 1	$9,0 \pm 0,1$	2,44	505	400	Vỏ dụng cụ phóng điện, chân đèn

6.6.4.2. Thủy tinh nhóm molipden

Thủy tinh này chứa nhiều SiO_2 và B_2O_3 nên có hệ số giãn nở bé, chịu nhiệt tốt, nhiệt độ ủ tương đối cao.

Thành phần và tính chất của thủy tinh nhóm molipden cho ở bảng 6-10 và 6-11.

Bảng 6-10. THÀNH PHẦN HÓA HỌC THỦY TINH NHÓM MOLIPDEN

Ký hiệu	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O	Mật độ (g/cm ³)
C47 - 1	68,5	17,2	2,5	5,0	6,8	-	2,34
C48 - 1	66,5	23,0	3,0	-	3,7	3,8	2,25
C49 - 1	67,5	20,3	3,5	-	8,7	-	2,27
C49 - 2	68,2	19,0	3,5	-	4,8	4,5	2,29

Bảng 6-11. TÍNH CHẤT CỦA THỦY TINH NHÓM MOLIPDEN

Ký hiệu	Hệ số giãn nở dài		Giới hạn t ^o ủ		Công dụng
	$\alpha \cdot 10^{-6} ^\circ\text{C}$	Khoảng nhiệt độ $^\circ\text{C}$	trên	dưới	
C47 - 1	$4,7 \pm 0,1$	20 - 300	555	420	Vỏ đèn ronghen, đèn phát.
C48 - 1	$4,6 \pm 1$	20 - 300	500	360	Vỏ đèn ronghen, cách điện dụng cụ bán dẫn.
C49 - 1	$4,9 \pm 1$	20 - 300	540	410	Cửa sổ bộ nhân quang điện tử, vỏ máy đếm các phần tử điện.
C49 - 2	$4,9 \pm 1$	20 - 300	535	410	Cổ và bóng đèn phát, đèn gasotron, ống cách dây dẫn v.v...

6.6.4.3. Thủy tinh nhóm vonfram

Thủy tinh này có nhiệt độ nóng chảy cao, khó nấu nhưng có góc tổn thất điện môi (tg δ) bé. Khi nhiệt độ tăng so với các thủy tinh khác thì góc tổn thất điện môi thủy tinh này tăng chậm hơn nên được dùng chế tạo các dụng cụ làm việc dưới tần số cao.

Thành phần hóa học và tính chất của thủy tinh nhóm vonfram được dẫn ra ở bảng 6-12 và 6-13.

Bảng 6-12. THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA THỦY TINH NHÓM VONFRAM

Ký hiệu	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Mật độ (g/cm ³)
C37 - 1	57,6	-	25,0	7,4	8,0	-	2,0	-
C38 - 1	68,8	26,5	1,6	-	-	2,5	0,6	2,11
C39 - 1	73,0	16,5	-	6,0 PbO	-	3,0	1,5	2,30
C40 - 1	74,8	18,0	1,4	-	-	4,2	1,6	2,20

Bảng 6-13. TÍNH CHẤT VÀ CÔNG DỤNG CỦA THỦY TINH NHÓM VÔNFRAM

Ký hiệu	Hệ số giãn nở dài		Giới hạn nhiệt độ ử		Công dụng
	$\alpha \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$	Khoảng nhiệt độ $^{\circ}\text{C}$	Trên	Dưới	
C37-1	$3,75 \pm 1,5$	20 - 300	750	580	Bóng đèn tròn.
C38-1	$3,80 \pm 2$	20 - 300	480	390	Đầu dẫn điện các dụng cụ siêu cao tần.
C39-1	$3,85 \pm 1,5$	20 - 300	540	410	Bóng và chân đèn phát công suất và kích thước lớn, cổ tụ chân không.
C40-1	$4,00 \pm 1,5$	20 - 300	520	385	Vỏ đèn thu khuếch đại, đèn phát.

6.6.4.4. Thủy tinh thạch anh trong suốt

Thủy tinh thạch anh trong suốt có nhiệt độ biến mềm tương đối cao, tổn thất điện môi bé, cường độ điện môi cao. Ở nhiệt độ cao thủy tinh vẫn giữ được tính cách điện, có thể cho tia tử ngoại đi qua nên cũng được dùng trong kỹ thuật điện chân không.

Công dụng: Làm vật cách điện trong các đèn làm việc ở nhiệt độ cao (1000°C), đèn chỉnh lưu, đèn điện tử sóng ngắn v.v...

6.6.5. Thủy tinh sợi và sợi thủy tinh

Thủy tinh sợi là một loại vật liệu mới, tuy được chế tạo từ trước chiến tranh thế giới thứ nhất, nhưng đến mãi sau chiến tranh thế giới thứ hai, khi chất dẻo được phát triển mạnh mẽ thì thủy tinh sợi mới được chế tạo với lượng lớn. Từ thủy tinh thạch anh, thủy tinh có hàm lượng SiO_2 cao, người ta kéo thành các sợi có đường kính từ 3 - $30\mu\text{m}$ có chiều dài khác nhau để làm các vật liệu cách điện, cách nhiệt. Khi kết hợp với chất dẻo làm nền, thủy tinh sợi làm cốt tạo thành vật liệu kết hợp (vật liệu compôzit) gọi là sợi thủy tinh dùng chế tạo nhiều chi tiết máy thay thép và các vật liệu kim loại khác ứng dụng trong nhiều lĩnh vực kinh tế khác nhau.

6.6.5.1. Phân loại

Thủy tinh sợi được phân loại theo nhiều phương pháp khác nhau.

a) Phân loại theo thành phần thủy tinh

- Sợi thủy tinh có kiềm : hàm lượng R_2O từ 6 - 10%.
- Sợi thủy tinh có ít kiềm : hàm lượng R_2O từ 2 - 6%.
- Sợi thủy tinh không kiềm : hàm lượng R_2O dưới 2%.
- Sợi thủy tinh không kiềm, không Bo.

- Sợi thủy tinh đặc biệt.

b) Phân loại theo đường kính sợi

- Sợi thô : có đường kính trên $30\mu\text{m}$ làm dụng cụ lọc không khí, v.v...
- Sợi sơ cấp : có đường kính trên $20\mu\text{m}$ làm chất cách nhiệt, cách âm.
- Sợi trung cấp : có đường kính từ $10 - 20\mu\text{m}$ làm sợi composít.
- Sợi cao cấp : có đường kính $3 - 9\mu\text{m}$ dùng cho công nghiệp dệt.
- Bông thủy tinh có đường kính dưới $3\mu\text{m}$ làm vật liệu cách điện, cách nhiệt, cách âm.

c) Phân loại theo phương pháp chế tạo

Loại sợi dài liên tục có :

- Sợi kéo từ đũa (nung nóng bằng khí hoặc bằng điện).
- Sợi kéo từ dây lò.
- Sợi kéo từ thuyền samốt.
- Sợi kéo từ thuyền platin.
- Sợi kéo từ các thuyền chịu lửa khác.

Loại sợi ngắn (bông) gồm có :

- Bông sản xuất theo phương pháp thổi.
- Bông sản xuất bằng phương pháp ly tâm.

6.6.5.2. Tính chất của thủy tinh sợi

1) Đặc điểm bên ngoài

Thủy tinh sợi sản xuất theo phương pháp kéo dài từ đũa và kéo từ thuyền có dạng hình trụ bóng láng.

Khác với sợi hữu cơ, sợi thủy tinh trơn hơn nên lực dính kém hơn.

2) Tỷ trọng

Thủy tinh sợi có tỷ trọng cao hơn các sợi hữu cơ nhưng thấp hơn sợi kim loại như trình bày ở bảng 6-14.

Bảng 6-14. SO SÁNH TỶ TRỌNG MỘT SỐ LOẠI SỢI (g/cm^3)

Tên loại sợi	Tỷ trọng	Tên loại sợi	Tỷ trọng
Len	$1,28 \div 1,33$	Bông	$1,5 \div 1,6$
Tơ tằm	$1,3 \div 1,45$	Sợi thủy tinh không kiềm	$2,6 \div 2,7$
Sợi nhân tạo	$1,5 \div 1,6$	Sợi thủy tinh có kiềm	$2,4 \div 2,6$

3) Cường độ chịu kéo

Cường độ chịu kéo của thủy tinh sợi lớn gấp 20 - 30 lần so với thủy tinh. Khi đường kính sợi $5\mu\text{m}$ cường độ chịu kéo có thể đến $300\text{KG}/\text{mm}^2$. Nguyên nhân sự khác biệt đó là do khi chế tạo sợi thủy tinh đã trải qua quá trình siêu tôi, trong thủy

tinh có sự sắp xếp định hướng các phân tử sợi và trên bề mặt các khuyết tật và nút giảm đáng kể.

Các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền kéo của sợi thủy tinh :

- Đường kính sợi : Đường kính càng bé độ bền càng lớn, biểu thị bằng công thức kinh nghiệm sau :

$$P = a + \frac{b}{R}$$

Trong đó R là bán kính của sợi.

- Chiều dài của sợi :

Sợi càng ngắn độ bền kéo càng cao như so sánh ở bảng 6-15.

Bảng 6-15. QUAN HỆ GIỮA CHIỀU DÀI VÀ ĐỘ BỀN KÉO CỦA SỢI CÓ ĐƯỜNG KÍNH $5\mu m$.

Chiều dài trung bình (cm)	4,5	18,6	87
Độ bền kéo (KG/mm^2)	286	233	171

- Nhiệt độ kéo và tốc độ kéo :

Độ bền kéo của sợi thủy tinh không chỉ phụ thuộc vào đường kính sợi mà trong điều kiện nhiệt độ kéo khác nhau sợi có đường kính như nhau độ bền kéo sẽ khác nhau. Thí dụ sợi thủy tinh có đường kính $20\mu m$ khi kéo ở $1100^\circ C$ có độ bền $60KG/mm^2$, nhưng khi kéo ở $1250^\circ C$ độ bền là $120KG/mm^2$. Kết quả đó có thể giải thích do kết quả của quá trình siêu tới.

- Thành phần hóa học :

Mối quan hệ giữa thành phần hóa học và độ bền kéo của sợi thủy tinh trình bày ở bảng 6-16.

Bảng 6-16. SỰ PHỤ THUỘC CỦA ĐỘ BỀN VÀO THÀNH PHẦN CỦA SỢI THỦY TINH

Loại sợi thủy tinh	Đường kính (μm)	Độ bền kéo (KG/mm^2)
Thủy tinh không kiềm	5,01	200,1
- chứa 1% kiềm	4,55	180,8
- chứa 16% kiềm	4,7	162,8

Khi thành phần thủy tinh không đổi thì các yếu tố khác chỉ làm thay đổi độ bền thủy tinh rất ít, không quá 20 - 30%. Khi cho vào thủy tinh một ít oxit axit như Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 độ bền kéo giảm đi rõ ràng. Khi thủy tinh có B_2O_3 , PbO , Al_2O_3 hay các oxit kiềm quá cao, độ bền kéo của sợi giảm mạnh.

- Nhiệt độ làm việc :

Ở nhiệt độ cao độ bền kéo của sợi thủy tinh không những không giảm mà còn có thể tăng lên một ít so với độ bền kéo của sợi ở nhiệt độ thường. Qua thí nghiệm thấy các sản phẩm làm từ sợi thủy tinh boroaluminat không kiềm và sợi thủy tinh natri canxi sử dụng ở nhiệt độ cao vẫn không nguy hiểm. Điều đó là do trong quá trình đốt nóng hơi nước trong sợi thủy tinh bốc dần ra và các vết nứt rạn được hàn kín lại. Tính chất này có thể tham khảo ở bảng 6-17.

Bảng 6-17. ĐỘ BỀN KÉO CỦA CÁC LOẠI SỢI THỦY TINH KHI ĐỐT NÓNG

Loại sợi thủy tinh	Nhiệt độ kéo, °C	Lực kéo G	Thay đổi độ bền, %
Thủy tinh boroaluminat $d = 17,2 \mu m$	20	19,2	-
	300	25,5	+ 32
	400	22,5	+ 12
	500	20,4	+ 6,3
Thủy tinh natri canxi $d = 11,4 \mu m$	20	8,1	-
	300	9,9	+ 19
	400	9,3	+ 13

Sau khi đốt nóng và làm nguội lại, sợi thủy tinh thay đổi hoàn toàn khác nhau. Tùy nhiệt độ đốt nóng, độ bền kéo của sợi không ngừng giảm xuống. Sự giảm cường độ ấy không liên quan nhiều đến thành phần và tốc độ làm nguội mà phụ thuộc chủ yếu vào thời gian đốt nóng.

4) Tính đàn hồi của sợi thủy tinh

Thủy tinh có hệ số giãn dài bé, khoảng 3 - 4%. Điều đó có thể do kết cấu nội bộ của sợi có lực kết hợp tương đối mạnh. Vì lẽ đó khi cho chất dẻo và sợi thủy tinh chế tạo thành vật liệu compozit, cường độ chịu va đập của sản phẩm này rất lớn.

Thủy tinh sợi là vật liệu đàn hồi hoàn toàn, không có biến dạng dẻo. Môđun đàn hồi của sợi thủy tinh là $5.000 - 8.400 KG/mm^2$.

5) Tính chống ma sát

Sợi thủy tinh tròn, chịu ma sát kém, hệ số ma sát của sợi thủy tinh 0,166 - 0,197.

6) Tính chịu hóa học

Tính chịu ăn mòn hóa học của sợi thủy tinh phụ thuộc vào thành phần của thủy tinh.

Tính chịu axit của thủy tinh phụ thuộc vào lượng kiềm ở trong nó. Đối với sợi thủy tinh có kiềm, hàm lượng kiềm hợp lý nhất là 10 - 12%, nếu giảm lượng oxit R_2O tính chịu axit của thủy tinh không tăng nhưng quá trình nấu lại khó khăn hơn. Cho thêm một ít oxit kiềm thổ như MgO , B_2O_3 thay cho một ít SiO_2 (7 - 8%) có thể tăng tính chịu axit của sợi khá nhiều.

Tính chịu nước của sợi thủy tinh tăng lên khi dùng các oxit khác thay thế một phần SiO_2 . Thứ tự chúng như sau :

B_2O_3 - CaO - ZnO - Al_2O_3 - MgO - ZrO_2 - TiO_2 - Fe_2O_3 - Mn_2O_3

Tính chịu kiềm của sợi thủy tinh tương đối kém, nhưng khi dùng Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , ZnO (đặc biệt là ZrO_2) thay một phần SiO_2 , độ chịu kiềm của sợi tăng lên.

Ngoài ra độ bóng bề mặt của sợi cũng ảnh hưởng đến tính chịu hóa học của sợi. Mặt sợi có nhiều lỗ chỗ thì tính chịu hóa học của sợi bị giảm.

7) Tính chất điện của sợi thủy tinh

Điện trở của thủy tinh sợi tùy thuộc vào hàm lượng kiềm của nó, do đó người ta thường dùng loại sợi thủy tinh ít kiềm ít bo hoặc không kiềm làm chất cách điện trong công nghiệp điện.

- Điện trở $10^{15} - 10^{16} \Omega \text{cm}$,

- Cường độ điện môi 8000V/mm ,

- Góc tổn thất điện môi $\text{tg}\delta = 0,00516 - 0,00506$.

6.6.5.3. Công dụng của sợi thủy tinh

Sợi thủy tinh được sử dụng rất rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

Trong ngành điện chủ yếu làm chất cách điện, cách nhiệt thủy tinh ở dạng sợi ngắn, hoặc ép thành tấm ở dạng các tấm chất dẻo dộn sợi.

Trong ngành chế tạo máy sử dụng khá rộng rãi ở dạng các vật liệu kết hợp (vật liệu compozit). Trong đó sợi thủy tinh dùng làm sợi cốt ở dạng các sợi bền dài, vải thủy tinh, nền là các chất dẻo như polieste, PVC, polyimid, v.v... (xem chương 3 : Vật liệu kết hợp).

Trong ngành thông tin bưu điện cũng dùng khá rộng rãi : như làm sợi cáp quang và nhiều lĩnh vực khác.

6.6.6. Thủy tinh xây dựng

Trong ngành xây dựng dân dụng, thủy tinh là loại vật liệu được sử dụng với khối lượng lớn và đa dạng như kính làm cửa, gạch thủy tinh, kính màu, tấm lát và một số kính mỹ nghệ trang trí v.v...

6.6.6.1. Thủy tinh tấm

Thủy tinh tấm có loại một lớp và có loại nhiều lớp.

Thủy tinh tấm một lớp thường là loại thủy tinh silicat thông thường chế tạo bằng phương pháp kéo kính có thuyền hoặc không thuyền dùng lắp trên cửa sổ, cửa lớn, tủ kính v.v...

Kính nhiều lớp có từ 2 hay nhiều lá thủy tinh được ghép kín lại, giữa chúng tạo khoảng không gian chứa không khí khô, bóng, xỉ thủy tinh hoặc những vật liệu

khác. Khoảng cách giữa các tấm thủy tinh dao động trong khoảng từ 3 đến 25mm, thường là $15 \pm 1 \text{ mm}$. Chiều dày lớp bông xỉ từ 0,5 đến 3mm.

Kính nhiều lớp làm từ những lá thủy tinh trong suốt có vân hoa, có cốt thép và hút nhiệt hoặc từ những lá thủy tinh tối và thủy tinh ba lớp (termopan).

Loại kính này có độ dẫn nhiệt bé, độ trong suốt cao và cách âm tốt nên trong ngành xây dựng có thể thay gỗ làm vật liệu bao che và ngăn cách giữa các phòng. Độ bền cơ học gấp 2 lần kính tấm thường.

Kính ghép bằng những tấm kính có vân hoa hoặc bên trong có bông xỉ thủy tinh thì khuếch tán ánh sáng tốt và độ thấu quang giảm.

Loại kính ghép bằng những lá thủy tinh hút nhiệt có tính chất ngăn những tia hồng ngoại.

Tính chất của một số kính nhiều lớp trình bày ở bảng 6-18.

Bảng 6-18. SO SÁNH TÍNH CHẤT KÍNH NHIỀU LỚP VÀ KÍNH THƯỜNG

Tính chất	Kính thường	Kính nhiều lớp		
		Có sợi thủy tinh	1 ngăn không khí	2 ngăn không khí
Hệ số dẫn nhiệt $Kcal/m^2.h^{\circ}C$	5 - 5,5	3,4	2,5 - 3	1,8 - 2
Hệ số cách âm (dB) (dexiben)	20	30 - 35	35 - 40	35 - 40
Độ thấu quang (%)	84 - 87	50 - 70	75 - 80	70 - 75

6.6.6.2. Gạch thủy tinh

Gạch thủy tinh dùng trong xây dựng dân dụng có các loại :

1) Gạch rỗng thủy tinh

Được tạo nên từ hai nửa của hình ép trong có chứa không khí. Mặt ngoài của gạch phẳng hoặc có gân, mặt trong có hình lăng trụ tam giác song song với nhau (thấu kính hay lăng kính) để tăng độ khuếch tán ánh sáng. Những lăng trụ tam giác này được phân bố sao cho khi ghép lại chúng trực giao với nhau.

Có nhiều loại gạch rỗng thủy tinh, chia ra như sau :

- Theo hình dáng : gạch hình lập phương, hình hộp, viên phân, đa giác.
- Theo tính chất quang học : tán sắc, khuếch tán ánh sáng và ánh sáng chùm định hướng.
- Theo kết cấu : gạch một ngăn, hai ngăn (giữa chúng có tấm ngăn).
- Theo màu sắc : gạch không màu và gạch nhuộm màu.

Phổ biến hơn cả là loại hình lập phương một ngăn và khuếch tán ánh sáng. Gạch rỗng thủy tinh dùng làm vật liệu bao che (xây tường ngoài, tường ngăn) vật liệu lợp. Trường hợp làm vật liệu lợp mái che thường dùng dạng bán phần của nó kết hợp với bê tông và có cốt thép tạo thành tấm lớn gọi là pa-nen thủy tinh bê tông cốt thép.

2) Thấu kính thủy tinh ép

Là khối hình trụ hoặc chữ nhật có trọng lượng 2 - 6 kg, chiều cao 30 - 100 mm, đường kính (hoặc chiều rộng) 100 ÷ 200 mm và dày 20 ÷ 50 mm.

Mặt ngoài phẳng hoặc có in hoa, mặt trong (dáy) được ép thành những lăng kính để khuếch tán ánh sáng.

Mặt cạnh có gân để liên kết với chất dính kết.

3) Lăng kính thủy tinh ép

Có kích thước 150 x 100 mm, 150 x 200 mm v.v... dùng làm vật liệu lợp của panen thủy tinh bê tông cốt thép dạng cong hay phẳng. Chúng có khả năng nội phản xạ toàn phần lớn do đó đạt hiệu ứng khúc xạ và nhiễu xạ tốt.

4) Tấm thủy tinh ép

Có những kích thước khác nhau: 300 x 300 mm, 225 x 225 mm, 165 x 165 mm, 75 x 75 mm v.v... Chiều dày từ 16 đến 80 mm, trên mặt có gân (thường ở dạng lăng kính 4 mặt) là chi tiết của panen thủy tinh bê tông cốt thép để làm sàn gác, mái hoặc lát nền. Tính chất chung của gạch rỗng thủy tinh là có độ thấu quang 40 ÷ 75%, độ khuếch tán ánh sáng đạt 60%, do vậy các chi tiết này không trong suốt và không thể nhìn qua được. Tường nhà hoặc giữa các phòng ngăn cách bằng gạch thủy tinh rỗng thì không cần dùng bất kỳ biện pháp che kín nào, nhưng trong phòng vẫn sáng.

Gạch thủy tinh rỗng nhờ có lớp không khí ở giữa nên có hệ số dẫn nhiệt thấp $\lambda = 0,36 \text{ Kcal/m.h.}^\circ\text{C}$ so với thủy tinh thông thường là $5 \text{ Kcal/m.h.}^\circ\text{C}$. Do đó có tính cách nhiệt tốt và giảm được sự ngưng tụ hơi ẩm trên mặt gạch và ở trong phòng.

Thành phần hóa học gạch rỗng thủy tinh của một số nước trên thế giới trình bày trên bảng 6-19

Bảng 6-19. THÀNH PHẦN HÓA HỌC GẠCH THỦY TINH

Nước sản xuất	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Nga	74,3	0,98	0,07	5,6	3,6	-	14,52	0,93
Séc	73,7	0,75	0,02	5,6	3,8	-	15,5	SO ₃ 0,4
Mỹ { nitrat canxi	72	1,5 ÷ 2	-	9	2,5 - 3	1	14	-
{ pirêxi	81	2	-	-	-	12	5	-
Anh	71		-	> 10		-	< 15	

5) Vữa để xây gạch thủy tinh

Vữa để xây gạch thủy tinh thường là vữa xi măng. Tùy thuộc hệ số giãn nở dài của gạch khác nhau mà thành phần vữa cũng phải khác nhau.

Thí dụ :

- a) - Xi măng poóc-lang 1 phần
- Vôi tôi 1 phần
- Cát 4 - 6 phần
- b) - Xi măng 1 phần
- Cát 3 phần

Để tăng khả năng dính kết và chống thấm nước, có thể thêm bitum (nhựa đường) vào vữa.

6.6.6.3. Kính màu

Kính màu dùng trong kiến trúc xây dựng có nhiều loại khác nhau :

- Phân loại theo phương pháp nhuộm màu có 2 loại : kính màu toàn phần và kính màu không toàn phần hay kính tráng màu (gồm 2 lớp : 1 lớp không màu, lớp kia có màu).

- Phân loại theo đặc tính của màu : kính màu trong và kính màu đục.

Các màu kính thường là màu xanh đậm, tím, xanh lá mạ, xanh da trời, đỏ, vàng, trắng đục, đen, còn có màu cẩm thạch nữa.

Nguyên liệu sản xuất kính màu ngoài nguyên liệu chủ yếu thông thường là cát, còn dùng các xỉ thải của các lò luyện kim có chứa những chất nhuộm màu.

Sản xuất thủy tinh màu khó hơn kính không màu đòi hỏi các chế độ kỹ thuật phải ổn định và chính xác hơn.

Tùy thuộc chất tạo màu yêu cầu môi trường lò là môi trường khử hoặc trung tính khi có chất tạo màu chứa xelen, đồng hoặc flo, ngược lại yêu cầu môi trường oxi hóa khi chất tạo màu là các hợp chất Mn, Cr, Se kim loại v.v... Khi tạo thủy tinh đục nhiệt độ không được quá cao, làm cho các chất tạo đục bốc hơi hết. Ngược lại các chất tạo màu có hệ số truyền nhiệt kém như Ni, Cu^{+2} , Fe, Co thì cần loại lò có nguồn nhiệt mạnh để nhanh chóng tạo nhiệt độ cao để các chất này chóng chảy.

Những loại thủy tinh mờ đục do những chất nhuộm màu thuộc loại khuếch tán keo, đặc biệt là photphat thì lại yêu cầu nhiệt độ nấu cao và gia công cao.

Tính chất cơ bản của kính màu là có độ dẫn nhiệt kém, nên khi làm nguội lớp ngoài đông cứng nhanh hơn lớp trong rất nhiều, bởi vậy trong quá trình tạo băng

kính loại có chiều dày bé người đều hơn và nhanh đông cứng hơn loại có chiều dày lớn.

Do đó khi sản xuất loại kính màu có chiều dày lớn người ta không dùng phương pháp kéo dẹt mà dùng phương pháp cán liên tục.

Phương pháp kéo dẹt dùng sản xuất kính màu hoặc kính trắng màu có chiều dày dưới 4 mm.

Phương pháp cán dẹt cho kính màu đục chiều dày từ 4 đến 10 mm và lớn hơn. Kính màu đục này còn có tên là kính Maclit.

1) Kính trắng màu

Kính trắng màu gồm 2 lớp : 1 lớp không màu và 1 lớp có màu. Yếu tố cơ bản khi sản xuất kính này là phải chọn lựa thành phần sao cho hệ số giãn nở nhiệt của cả hai loại phải như nhau.

Bảng 6-20. THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA KÍNH TRẮNG MÀU

Màu của kính	Hàm lượng các oxit (% trọng lượng)													
	SiO ₂	Sb ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO ₂	CoO	CuO	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ SiF ₆	S
Tím	76	-	-	-	-	8,5	-	6	-	-	14,5	1	-	-
Xanh đậm	76	0,1	-	-	-	8,5	-	-	0,8	2	14,5	-	1	-
Xanh lá mạ	75	-	-	1,6	-	9	-	-	-	-	14,5	-	1,5	-
Nâu vàng	76,7	-	-	-	2	5,5	-	-	-	-	17,8	-	-	1
Sữa	66,8	-	6,55	-	-	2,83	0,14	-	-	-	10,28	1	12,4	-

2) Kính màu đục (kính Maclit)

Kính màu đục có nhiều ưu điểm : độ bền cơ học cao, có độ bền lâu và có khả năng trang trí rộng rãi.

Theo chiều dày của kính chia làm hai loại : Loại chiều dày 5 - 7 mm và loại 8 - 10 mm. Cường độ chịu uốn của kính đục đạt đến 400 - 500 KG/cm².

Hệ số giãn nở dài trong khoảng 70.10^{-7} đến 90.10^{-7} .

Mặt ngoài có thể trơn hoặc có vân hoa, các mặt khác có gờ nhỏ dọc hoặc gân nổi để dễ lắp ráp.

Kính màu đục có nhiều màu khác nhau tùy thuộc thành phần như ở bảng 6-21.

Bảng 6-21. THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA KÍNH MÀU ĐỤC

Màu kính	Hàm lượng các oxit (% trọng lượng)								
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	ZnO	Na ₂ O	AlF ₃
Trắng sữa	71,1	-	2,3	0,1	3,8	-	-	16,2	-
Đen	68,5	-	-	-	7,65	-	-	13,05	-
Đỏ	62	4,8	5	-	2,4	-	4,8	12	7,2
Xanh lơ	71,3	-	0,3	0,08	13,9	0,1	-	8	-
Xanh lá mạ	65,5	-	3,5	0,17	6,3	0,1	-	12,45	4,64
Xanh đậm	71,39	-	0,3	0,16	14	0,1	-	8,15	-
Màu kính	NaF	F	MnO ₂	Se	CdS	CuO	Cr ₂ O ₃	K ₂ O	CaO
Trắng sữa	-	6,5	-	-	-	-	-	-	-
Đen	-	-	9	-	-	-	0,9	0,9	-
Đỏ	-	-	-	0,5	1,3	-	-	-	-
Xanh lơ	-	-	-	-	-	0,3	0,12	5,9	-
Xanh lá mạ	7	-	-	-	-	0,25	0,09	-	-
Xanh đậm	-	-	-	-	-	-	-	5,85	0,05

Kính màu thường dùng trong các công trình kiến trúc nghệ thuật, dùng ở những nơi cần ánh sáng khác nhau.

Kính trắng màu có lớp màu mỏng hơn dùng nơi cần ánh sáng đi qua.

Kính màu đục dùng sản xuất các panen và những cấu kiện xây dựng khác nhau, làm vật liệu bao che, lát tường ngoài, tường trong, hoặc ngăn cách các phòng riêng, v.v...

6.6.7. Các loại thủy tinh đặc biệt

6.6.7.1. Thủy tinh phòng ngư

Thủy tinh phòng ngư là các loại thủy tinh dùng làm các màn chắn, cửa sổ trong các máy có phát ra các tia X, tia γ , β , α ... Các loại tia này có thể xuyên qua các vật liệu thông thường và khi vào cơ thể con người có thể gây nhiều tác hại cho sức khỏe con người. Nếu dùng các kim loại có số thứ tự nguyên tử cao như chì, thép, gang và các loại bê tông đặc biệt có thể làm vật liệu phòng ngư.

Nhưng các vật liệu này lại không trong suốt, không thể quan sát các hiện tượng xảy ra bên trong thiết bị được nên cần phải có thủy tinh vừa ngăn được các tia phóng xạ vừa trong suốt vừa nhẹ.

Yêu cầu của thủy tinh phòng ngư là :

- Có độ trong suốt cao : không màu, không có bọt khí, sa thạch, vân.

- Hàm lượng chì cao.
- Chịu được tia γ . Dưới tác dụng của tia γ , kết cấu của tất cả các loại thủy tinh đều bị phá hoại nên thủy tinh bị nhuộm màu, kết tinh và mất tính chất truyền ánh sáng. Do đó để chống lại hiện tượng này người ta cho vào các chất ổn định dưới tác dụng của tia γ như CoO_2 (0,5 - 2%), WO_3 , Sb_2O_3 , CaO , PbO , v.v....

Các hệ thủy tinh phòng ngư :

1) Hệ thủy tinh phòng ngư trung tử :

- Hệ $\text{PbO} - \text{CdO} - \text{SiO}_2$ hút tia γ và trung tử.
- Hệ $\text{CdO} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ hút trung tử
- Hệ $\text{BaO} - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$ hút trung tử và tia γ
- Hệ $\text{PbO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ hút trung tử và tia γ
- Hệ $\text{CdO} - \text{TiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ hút trung tử rất tốt
- Hệ $\text{CdO} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ - nt -
- Hệ $\text{PbO} - \text{Nb}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ - nt -

Các thủy tinh này nấu ở nhiệt độ 1250 - 1400°C, thủy tinh có màu vàng nhạt, lục nhạt hoặc không màu.

2) Các thủy tinh hút tia γ

Các thủy tinh hút tia γ đều hút được tia Ronghen (tia X), nhưng nếu chỉ để hút tia X thủy tinh có dương lượng chì thấp hơn thủy tinh hút tia γ .

Có các loại :

+ Thủy tinh silicat

- Hệ $\text{PbO} - \text{CdO} - \text{SiO}_2$: hút tia γ , trung tử.
- Hệ $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$: hút tia γ , tia X rất mạnh.

+ Thủy tinh borat

- Hệ $\text{BaO} - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$ (3 : 87 : 10) : hút tia γ , trung tử.
- Hệ $\text{CdO} - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$: hút tia γ , trung tử rất tốt.
- Hệ $\text{PbO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$: hút tia γ , trung tử.
- Hệ $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$: hút tia γ , trung tử.
- Hệ $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$: hút tia γ .

+ Thủy tinh photphat

- Hệ $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$: hút tia γ .
- Hệ $\text{PbO} - \text{WO}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$: hút tia X, tia γ tốt.
- Hệ $\text{PbO} - \text{WO}_3 - \text{P}_2\text{O}_3$: hút tia X, tia γ rất tốt.

6.6.7.2. Thủy tinh cảm quang

Thủy tinh cảm quang là loại thủy tinh sau khi dùng tia bức xạ chiếu vào, màu sắc của thủy tinh vẫn không thay đổi, nhưng sau đó khi đem đốt nóng để xử lý nhiệt thì màu sắc lại hiện lên rất rõ. Thủy tinh cảm quang là loại vật liệu mới được dùng trong ấn loát, công nghiệp vô tuyến điện và cũng có thể dùng làm vật liệu in ảnh, các dụng cụ trang trí, mỹ phẩm.

Thủy tinh cảm quang có chứa một ít chất khử (SnO_2, \dots) và một hàm lượng tương đương với 0,5% Cu. Thủy tinh có chứa nhiều đồng hơn thì thời gian dùng tia bức xạ chiếu vào sẽ ngắn hơn nhưng khi làm nguội lại dễ biến màu hơn.

Do thủy tinh cảm quang đồng và thủy tinh nhuộm đỏ bằng đồng đều là thủy tinh nhuộm màu bằng keo nên khi nấu thủy tinh có chất cảm quang là đồng cần phải duy trì môi trường lò là môi trường khử.

Có thể dùng chất cảm quang là vàng hay bạc, lúc này không cần duy trì môi trường khử trong lò, nhưng nên thêm một ít CeO_2 không quá 0,05%.

Trong thủy tinh cảm quang nếu có bary sẽ tốt hơn vì có bary thủy tinh sẽ nhạy cảm hơn và tùy theo thời gian xử lý nhiệt khác nhau màu sắc sẽ đậm nhạt khác nhau.

Thủy tinh cảm quang không những chỉ có thủy tinh trong suốt với màu đỏ của đồng, màu đỏ của vàng, màu vàng của bạc v.v... mà do thành phần khác nhau và có thể tạo ra các sản phẩm có nền trắng đục và bên trên có nhiều màu sắc khác nhau.

CHƯƠNG 7

VẬT LIỆU GỐM

7.1. Khái niệm về vật liệu gốm

Vật liệu gốm là vật liệu vô cơ, nhận được bằng cách dùng nguyên liệu ở dạng hạt, ép thành hình sau đó nung ở một nhiệt độ nhất định gọi là thiêu kết. Sản phẩm nhận được sau khi thiêu kết thường không phải gia công gì thêm và có những tính chất cơ lý hóa cần thiết.

Đặc điểm về cấu tạo của vật liệu gốm khác với các vật liệu khác là trong vật liệu gốm bao giờ cũng tồn tại 3 pha :

1) Pha tinh thể (pha hạt) ở dạng hợp chất hóa học hay dung dịch rắn. Pha này là pha chủ yếu, quyết định các tính chất lý hóa cơ bản của vật liệu.

2) Pha thủy tinh ở dạng vô định hình, đóng vai trò chất liên kết các hạt (tinh thể) với nhau. Pha này thường chiếm từ 1 đến 40% thể tích của sản phẩm.

3) Pha khí : do vật liệu được ép từ các hạt với nhau nên bên trong sản phẩm bao giờ cũng còn những lỗ xốp nhất định. Pha khí chính là các khí chứa trong các lỗ xốp đó. Pha khí có ảnh hưởng đến một số tính chất của vật liệu. Trạng thái của pha khí được chia làm 3 loại : Đặc (tỷ lệ pha khí ≈ 0), lỗ xốp kín và lỗ xốp hở. Loại cấu tạo đặc chỉ gặp trong trường hợp chế tạo theo công nghệ sành sứ từ đất sét, cao lanh hoặc một số công nghệ đặc biệt. Loại có lỗ xốp kín là điều không mong muốn vì loại lỗ xốp này làm giảm độ bền và các cơ tính khác của vật liệu rất mạnh. Thường gặp nhất là loại có lỗ xốp hở. Pha thủy tinh tạo thành do trong vật liệu có các tạp chất hoặc các hợp chất dễ nóng chảy hơn so với pha tinh thể, trong quá trình thiêu kết chảy ra, phân tán đồng đều giữa các hạt tinh thể. Pha thủy tinh làm giảm độ bền của vật liệu nhưng nó lại làm dễ dàng cho quá trình công nghệ chế tạo sản phẩm.

Pha tinh thể là pha quan trọng nhất. Các vật liệu gốm kỹ thuật thường dùng pha tinh thể là các oxit thuần nhất (tinh khiết) hoặc các cacbit, nitrit, borit hoặc kim loại nguyên chất.

Các oxit thường dùng như Al_2O_3 (ở dạng corindon hay cương ngọc), ZrO_2 , MgO , CaO , BeO , ThO_2 , UO_2 .

Đây là các hợp chất có tính chịu nóng cao, nhiệt độ nóng chảy của chúng trên $2000^\circ C$. Trong nguyên liệu có thể có chứa một ít tạp chất mà khi thiêu kết sẽ tạo thành pha thủy tinh.

Vật liệu gốm loại này có độ bền nén rất cao, nhưng độ bền kéo và bền uốn thì rất thấp. Độ bền càng cao khi kích thước hạt tinh thể càng nhỏ vì hạt càng lớn ứng suất bên trong càng lớn.

Bảng 7-1 nêu lên một số tính chất cơ lý của các gốm trên cơ sở các oxit.

Bảng 7-1

Oxit	Nhiệt độ nóng chảy °C	Mật độ (lý thuyết g/cm ³)	Giới hạn bền ở 20°C (KG/mm ²)			Modun đàn hồi E x 10 ⁻² (KG/mm ²)	Độ cứng theo Moos (Mooce)	Hệ số dẫn dài α.10 ⁻⁵ (°C ⁻¹)	Hệ số dẫn nhiệt khi độ xốp bằng 0 (kcal/m.h. °C)	Điện trở riêng (Ω.cm)
			kéo	uốn	nén					
Al ₂ O ₃	2050	3,99	26	15	300	382	9	8,4	24,8	10 ¹⁶
ZrO ₂	2700	5,60	15	23	210	172	7	7,7	1,5	10 ⁴ (1000°C)
BeO	2580	3,02	10	13	80	310	9	10,6	180	10 ¹⁴
MgO	2800	3,55	10	11	140	214	5-6	15,6	29,7	10 ¹⁵
CaO	2570	3,35	-	8	-	-	4-5	13,8	12,0	10 ¹⁴
ThO ₂	3050	9,69	10	-	150	140	6,5	10,2	7,3	10 ¹³
UO ₂	2760	10,96	-	-	98	164,5	3,5	10,5	6,3	10 ³ (800°C)

Các kim loại gốm là các hợp chất không chứa oxi của các kim loại khó chảy ở dạng các cacbit, nitrit, borit, silisit có độ chịu nóng cao ($t_{nc} = 2500 + 3500^{\circ}\text{C}$), độ cứng rất cao, một số có độ cứng tương đương kim cương, có tính chống mài mòn cao. Các cacbit thường dùng có WC, TiC, TaC, NbC dùng để chế tạo các dụng cụ cắt gọt, SiC (cacbôrum) dùng để chế tạo các thanh điện trở làm lò nung ở nhiệt độ 1300 - 1500°C, hoặc làm đá mài, giấy nhám.

Nitrit Bo (BN) còn gọi là graphit trắng ở nhiệt độ thường có mạng lục giác (α - BN) nhưng ở nhiệt độ cao (1360°C) và áp lực cao chuyển sang dạng lập phương (β - BN) gọi là elbo có độ cứng tương đương kim cương dùng làm hạt mài siêu tinh xác thay bột kim cương. Bảng 7-2 dẫn ra độ cứng của một số cacbit, nitrit và borit.

Về mục đích vật liệu gốm được chế tạo để đáp ứng nhiều yêu cầu sử dụng khác nhau, chia ra :

- Vật liệu gốm chống mài mòn, loại này phải có hệ số ma sát $f \leq 0,1$.
- Vật liệu gốm ma sát, loại này phải có hệ số ma sát $f \geq 0,05$ khi có bôi trơn và $f \geq 0,2$ khi không có vật liệu bôi trơn.

Bảng 7-2

Hợp chất	Độ cứng			Hợp chất	Độ cứng		
	Tế vi (KG/mm ²)	Moss	HRA		Tế vi (KG/mm ²)	Moss	HRA
Fe ₃ C		> 8					
Cr ₂₃ C ₆	1650	9	83	VN	1520	9-10	
SiC	3000			TiN	2000	8-10	75
WC	1700-1800	9	80	TaN	1100	8	
Mo ₂ C	1500	7	74	CrB	1200-1300	8,5	90
VC	2094	9	94	WB	3700	9	
TiC	3000	8-9		Mo ₂ B	2500	8-9	90
TaC	1600-1800	9	82	VB ₂	2100	8-9	
ZrC	2800	8-9	87	TiB	2700-2800		86
NbC	1900-2000		83	TiB ₂	3350	8	
HfC	2800		84	TaB ₂	2500	8	
AlN	1230	9		ZrB	3500-3600		87-89
B ₄ C	4950			ZrB ₂	2250	8-9	

Chú thích : Theo nhiều tài liệu khác nhau và tải trọng để đo độ cứng tế vi có khác nhau nên số đơn vị độ cứng tế vi không thật tương ứng với các đơn vị theo Moss hoặc HRA.

- Chế tạo các bộ lọc khí.
- Chế tạo các chi tiết chịu nóng và cách nhiệt.
- Chế tạo các chi tiết tiếp xúc với môi trường ăn mòn hóa học.
- Chế tạo các tiếp điểm khi có các dòng điện cường độ khác nhau.
- Chế tạo chi tiết từ mềm.
- Chế tạo chi tiết từ cứng (nam châm vĩnh cửu).
- Chế tạo dụng cụ cắt gọt.

7.2. Quá trình chế tạo chi tiết bằng vật liệu gốm

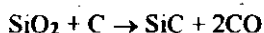
Bất kỳ một chi tiết gốm nào cũng được chế tạo theo một quá trình gồm 3 giai đoạn : giai đoạn tạo bột, giai đoạn ép thành chi tiết và giai đoạn thiêu kết.

7.2.1. Giai đoạn tạo bột

Vật liệu gốm thuộc nhóm oxit có thể chế tạo từ đất sét, cao lanh. Nhưng đất sét, cao lanh thiên nhiên chứa nhiều tạp chất, làm cho tỷ lệ pha thủy tinh cao, làm giảm độ bền và tính chịu nóng của sản phẩm, do đó pha tinh thể của các chi tiết gốm quan trọng đều phải chế tạo từ các vật liệu tinh khiết và nhân tạo ở dạng hạt.

Các hạt gồm ở dạng oxit, cacbit, nitrit, kể cả kim loại nguyên chất hoặc các dung dịch rắn... có thể chế tạo bằng các phương pháp hóa học, điện hóa, nhiệt điện, cơ học, vật lý v.v...

Ví dụ : Để tạo kim loại nguyên chất như bột Fe, bột W... người ta hoàn nguyên kim loại từ các oxit bằng các phản ứng khử ở nhiệt độ cao, hoặc để tạo đồng nguyên chất dùng phương pháp điện phân từ các thỏi đồng không nguyên chất. Để tạo cacbit silic người ta nung cát (SiO_2) trộn với than trong lò hồ quang. Phản ứng khử xảy ra tạo thành SiC.



Các hạt gồm nhận được phải tinh khiết (không lẫn tạp chất) được nghiền nhỏ và được phân loại theo cỡ hạt.

7.2.2. Giai đoạn ép

Trước khi ép bột kim loại và chất dính kết phải được định lượng đúng theo thành phần qui định và trộn đều trong máy trộn. Thời gian trộn từ 1-5 giờ, trộn khô hoặc trộn ướt. Trộn ướt sử dụng khi có cho thêm chất dính kết là các chất lỏng hoặc keo như cồn, xăng, glixêrin... Nếu trộn ướt sau khi trộn đều phải đem sấy sơ bộ ở nhiệt độ 120 - 200°C. Để tạo hình người ta có thể ép nóng hoặc ép nguội. Thường dùng nhất là ép nguội trong khuôn kín. Ép một chiều hoặc hai chiều trên máy ép thủy lực, máy ép cơ khí, hoặc ép nổ, cán v.v... Lực ép phụ thuộc độ xốp yêu cầu của sản phẩm và đặc điểm của hạt gồm.

Khi tạo sản phẩm có độ xốp thường dùng phương pháp ép nguội với áp lực ép từ $0,4 \div 0,5$ đến $8 \div 12 \text{ tấn/cm}^2$.

Khi chế tạo các sản phẩm đặc (không có lỗ xốp) thì dù chế tạo dụng cụ cắt gọt, người ta thường dùng phương pháp ép nóng. Nhiệt độ ép thường lấy bằng 0,5 - 0,8 nhiệt độ nóng chảy của kim loại theo nhiệt độ tuyệt đối (°K).

Với các hạt gồm khó ép như các loại cacbit hoặc borit của kim loại khó chảy người ta thường dùng phương pháp ép nóng động học. Phương pháp này gồm 2 giai đoạn. *Giai đoạn 1* : Ép nguội sơ bộ bột kim loại thành chi tiết có kích thước lớn hơn qui định và có độ xốp 25 - 30%. *Giai đoạn hai* : Nung nhanh chi tiết lên đến nhiệt độ ép cho vào khuôn kín ép và sau đó làm nguội với tốc độ cần thiết. Với phương pháp ép này, sau khi ép sản phẩm hầu như đặc (chỉ để lại 1 - 2% độ xốp dư) có kích thước chính xác, bề mặt sạch, năng suất ép cao.

7.2.3. Giai đoạn thiêu kết

Chi tiết sau khi ép có độ bền chưa cao và một số tính chất lý hóa khác chưa đáp ứng yêu cầu, do đó cần phải qua giai đoạn thiêu kết.

Nhiệt độ thiêu kết lấy 0,7 - 0,9 nhiệt độ nóng chảy (lấy theo °K) của kim loại chủ yếu (nếu trong vật liệu gồm nhiều nguyên). Trong quá trình thiêu kết do dao động nhiệt của nguyên tử tăng làm tăng quá trình tiếp xúc và liên kết giữa các phần tử trong chi tiết nên độ bền, mật độ của chi tiết tăng và các tính chất lý hóa khác cũng đạt được các chỉ tiêu cần thiết.

Phôi thiêu kết phải đặt trong môi trường hoàn nguyên, trung tính hoặc chân không.

Điểm đặc biệt cần chú ý là trong thời gian thiêu kết trong khối gốm có tạo thành pha lỏng do các chất dính, các tạp chất hoặc các kim loại có nhiệt độ thấp chảy ra. Pha lỏng này khi đông đặc lại sẽ liên kết các hạt gốm lại với nhau. Nhưng vì có tạo pha lỏng này nên hình dáng chi tiết trong thời gian thiêu kết có thể biến dạng do đó trong nhiều trường hợp chi tiết sau khi ép muốn đem thiêu kết phải xếp vào hộp và được nén chặt xung quanh bằng các chất tạo môi trường hoàn nguyên ở thể rắn (thi dụ than đá, v.v...).

Thời gian thiêu kết phụ thuộc thành phần vật liệu gốm, kích thước chi tiết có thể dao động từ vài phút đến vài giờ.

Sau khi thiêu kết để nguội, cần phải kiểm tra chất lượng và kích thước. Nếu bị biến dạng cần phải gia công chỉnh hình. Tốt nhất là chỉnh bằng phương pháp ép, chuốt nếu gốm có độ dẻo nhất định. Một số trường hợp sau khi thiêu kết có thể nhiệt luyện hoặc mạ phủ kim loại hoặc tráng một lớp chất dẻo, v.v...

7.3. Các loại hợp kim gốm

Hợp kim gốm được chế tạo theo nhiều mục đích và công dụng khác nhau.

7.3.1. Vật liệu gốm xếp làm tấm lọc

Trong công nghiệp sử dụng rộng rãi các tấm lọc bằng kim loại gốm. So với các loại tấm lọc bằng vật liệu khác như lọc vải, lọc phốt, lọc gốm, sứ, thủy tinh, lọc lưới v.v... thì tấm lọc bằng kim loại gốm lọc được các phần tử nhỏ hơn, không bị cháy, không bị rách, chịu được tải trọng va đập và va đập nhiệt.

Để chế tạo các tấm lọc người ta sử dụng các hạt hình cầu, còn các hạt không phải hình cầu thì hiếm hơn. Khi sử dụng hạt hình cầu thường có độ xốp 30 - 40%, còn khi sử dụng hạt không phải hình cầu phải có độ xốp đến 60 - 70%. Khi dùng các hạt hình cầu đồng nhất có thể lọc được các hạt tạp chất kích thước đến $10\mu m$. Nếu dùng các hạt không phải hình cầu có thể giữ được các hạt tạp chất nhỏ đến $1-2\mu m$, và loại sau này có độ bền, độ dẻo và chịu nhiệt tốt hơn, chế tạo rẻ tiền hơn nhưng có nhược điểm là thời gian sử dụng ngắn hơn, dùng lực ép lớn hơn khi lọc.

Các đặc tính cơ bản của tấm lọc là năng suất lọc và độ thấm, độ sạch của quá trình lọc, độ chứa chất bẩn và độ bền của tấm lọc.

Độ thấm phụ thuộc độ xốp, kích thước lỗ xốp, chiều dày của thành lỗ xốp v.v... Độ thấm rất nhạy cảm với kích thước của lỗ xốp. Thí dụ khi tăng độ xốp lên 10% thì hệ số thấm tăng 3 đến 5 lần.

Độ xốp và kích thước lỗ xốp phụ thuộc loại kim loại của hạt, kích thước và hình dáng của các hạt kim loại, công nghệ chế tạo chi tiết. Tăng kích thước của hạt, tăng

bề mặt riêng của hạt, tăng tính dẻo và tăng lực ép, giữ thời gian dài hơn, tăng nhiệt độ khi thiêu kết đều làm cho độ xốp giảm.

Các tấm lọc khí hay lọc chất lỏng có thể chế tạo bằng cách ép hoặc không ép. Chế tạo bằng phương pháp không dùng lực ép ở giai đoạn ép thực hiện đối với các kim loại dễ thiêu kết như brôn (hợp kim của đồng với các kim loại không phải kẽm), bạc, hợp kim Cu-Ni-Sn v.v... và các hạt kim loại ở dạng hình cầu. Lúc này bột kim loại sau khi cho vào khuôn, cho rung trên máy rung đến khi đạt đến một mật độ nhất định. Sau đó, cho vào lò thiêu kết cả khuôn trong khí quyển tương ứng với nhiệt độ và thời gian giữ nhiệt nhất định.

Thuộc nhóm này người ta thường dùng các tấm lọc brôn với hạt hình cầu thiêu kết ở 800°C , trong thời gian 30 - 90 *phút*. Tấm lọc brôn dùng để lọc dầu, nhiên liệu lỏng, không khí, nước và các chất lỏng không xâm thực khác ở nhiệt độ 180°C nếu không cần bảo vệ chống oxy hóa, nếu có môi trường bảo vệ có thể lọc các chất lỏng hoặc khí đến 500°C .

Có thể dùng tấm lọc bằng Ni ở dạng bột cacbonyl thiêu kết ở $1050-1100^{\circ}\text{C}$. Đôi lúc cho thêm các phụ gia. Do Ni có tính chống ăn mòn tốt nên tấm lọc Ni dùng để lọc các môi trường ăn mòn mạnh, thậm chí có thể lọc xút (NaOH).

Khi chế tạo các tấm lọc bằng các kim loại khó thiêu kết như thép không gỉ, molipden, vonfram, titan, các hợp chất khó nóng chảy v.v... khi ép phải dùng lực ép.

Để nhận được độ xốp nhất định, khi ép cần phải điều chỉnh lực ép cẩn thận theo tính toán, hoặc ép dưới một áp lực nhất định nhưng có cho vào bề mặt bột chất phụ tạo bột khí. Để tạo hình tấm lọc thường ép trong khuôn kín. Sai lệch về độ xốp có thể đến $\pm 5\%$. Thực hiện trên máy ép thủy lực tĩnh, máy cán, hoặc có thể tạo hình bằng phương pháp đúc xi nổi.

Thuộc nhóm này thường dùng các tấm lọc bằng thép không gỉ với các mác Cr17Ni2, Cr18Ni9, Cr3O, Cr18Ni10Ti, Cr23Ni18 v.v... Chế tạo lọc ở dạng ống đường kính 50-100 *mm* dài 500-2000 *mm*, độ xốp đến 70%, chịu được áp lực tĩnh đến 20 *KG/mm*². Độ thấm khí của các lọc kích thước lớn 8-10 *m/phút*, độ cản 600 *mm* cột nước, có thể lọc các phần tử lẫn trong khí đến 4 μm .

Các lọc bằng thép không gỉ có thể dùng để lọc khí lò cao, không khí, các môi trường lỏng xâm thực như các axit, kiềm v.v... (xem bảng 7-3).

Các lọc bằng titan dùng để lọc anhydrit nitric (N_2O_5), axit axêtic (CH_3COOH), nước cường toan, dung dịch các axit hữu cơ, các khí cháy v.v...

Khi lọc các axit sulfuric, axit clohydric, axit nitric dùng lọc bằng kim loại tantal (Ta).

Các tấm lọc bằng WC, TiC v.v... có tính ổn định trong axit cao dùng để lọc các axit.

Bảng 7-3. ĐẶC TÍNH KỸ THUẬT CỦA CÁC TẤM LỌC BẰNG THÉP KHÔNG RỈ

Số liệu tấm lọc	Chiều dày tấm lọc (mm ⁽¹⁾)	Vật liệu tấm lọc	Độ xốp %	Tốc độ thẩm m/phút theo dầu hỏa	Giới hạn bền kéo đứt KG/mm ²
FNS-5	0,14-0,20	Cr18Ni15	35-28	10-15	7-10
FNS-10	0,20-0,31	Cr18Ni15	38-42	12-15	7-10
PNS-20	0,30-0,50	Cr18Ni15	42-45	15-20	7-9
PNS-30	0,40-0,60	Cr18Ni15	44-48	20-25	5-7
PNS-45	0,40-0,75	Cr18Ni15	45-52	25-35	4-5
PT	0,35-0,80	Titan	30-35	10-12	7-10

7.3.2. Vật liệu gồm xốp công dụng đặc biệt

Trong công nghiệp hàng không, máy bay ở độ cao lớn vào mùa lạnh trên đuôi cánh thường bị đóng băng gây cản trở quá trình bay và lái máy bay. Người ta chế tạo các kết cấu chống đóng băng bằng kim loại gồm gồm bột đồng và niken hoặc đồng-niken- thiếc, chế tạo dạng ống, đặt ở chỗ hay đóng băng. Cho các luồng chất lỏng không đông đi qua, dưới tác dụng của luồng không khí bay hơi từ các chất lỏng này thông qua lỗ xốp của vật liệu gồm sẽ làm tan băng trên cánh máy bay. Để chế tạo các chi tiết này, người ta thường dùng bột thép không gỉ loại Cr18Ni9 (nhóm thép 18-8), hoặc các hợp kim trên cơ sở Ni, Co, W, Mo và các hợp chất khó nóng chảy khác. Với cách sử dụng vật liệu gồm làm tan băng như trên sẽ bảo đảm tăng công suất của động cơ tuabin máy bay lên 0,5 đến 1,5%.

7.3.3. Vật liệu gồm xốp chống ma sát

Các ổ trượt chế tạo từ hợp kim gồm có nhiều ưu điểm so với các loại ổ trượt chế tạo từ hợp kim babit.

Trong hợp kim babit phải dùng các kim loại đắt tiền như thiếc (Sn), antimon (Sb), còn trong hợp kim gồm này dùng chủ yếu là bột sắt và bột đồng.

Ưu điểm nổi bật của hợp kim gồm chống ma sát là nhờ các lỗ xốp (chiếm khoảng 20-35%), có thể chứa dầu bôi trơn, tạo một lớp dầu ổn định trong quá trình làm việc. Mặt khác nếu áp lực lên ổ trượt không lớn và tốc độ vòng quay của trục nhỏ thì lượng dầu bôi trơn chứa ở trong các lỗ xốp đủ thời gian tiết ra bên ngoài tạo khả năng máy làm việc với thời gian lâu dài mà không cần bổ sung chất bôi trơn. Đối với các loại máy trong ngành thực phẩm, dệt v.v... hết sức hạn chế cho thêm dầu bôi trơn trong thời gian máy đang hoạt động vì có thể gây độc hại cho thực phẩm hoặc dầu có thể vấy bẩn sợi, vải... trong trường hợp đó dùng ổ trượt bằng hợp kim gồm chiếm ưu thế.

1) Chiều dài và chiều rộng của các tấm lọc được chế tạo dao động trong giới hạn tương ứng 100-700mm và 60-220mm.

Bảng 7-4. THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT CÁC VẬT LIỆU GÓM CHỐNG MA SẮT

Ký hiệu vật liệu	Thành phần hóa học (theo % khối lượng)							Mật độ (g/cm ³)	Độ xốp (%)
	Fe	Graphit (Gr)	Cu	Sn	Pb	Zn	Các nguyên tố khác		
Sắt xốp Fe	100,0	-	-	-	-	-	-	6,5-6,0	15-25
FeGr0,3	99,7	0,3	-	-	-	-	-	-	15-25
FeGr1	99,0	1,0	-	-	-	-	-	6,3-6,0	15-25
FeGr2	98,0	2,0	-	-	-	-	-	6,2-5,8	15-25
FeGr3	97,0	3,0	-	-	-	-	-	6,0-5,5	15-25
FeGr7	93,0	7,0	-	-	-	-	-	-	23-28
FeGr2Cu2,5	95,5	2,0	2,5	-	-	-	-	6,3-5,9	13-20
FeGr1Cu3	96,0	1,0	3,0	-	-	-	-	-	15-25
FeGr1,5Cu5	93,5	1,5	5,0	-	-	-	-	-	25
FeGr2Cu10	88,2	1,8	10,0	-	-	-	-	-	20-27
FeS	100,0	-	-	-	-	-	tấm lưu huỳnh	6,3-6,2	20
FeGr2S1	97,2	2,0	-	-	-	-	0,8S	-	15-25
FeGr3S1	96,0	3,0	-	-	-	-	1,0S	-	15-25
FeGr1ZnS4	95	1,0	-	-	-	-	4ZnS	6,0-5,4	15-20
FeGr3ZnS4	93	3,0	-	-	-	-	4ZnS	5,9-5,3	15-20
FeGrCuS3,5	99,5	1,0	-	-	-	-	3,5Cu ₂ S	6,4-6,2	18-25
FeGr2CuS3,5	94,7	1,8	-	-	-	-	3,5Cu ₂ S	-	18-25
BrSnGr10-2	-	2	88	10	-	-	-	6,8-2,0	15-20
BrSnGr8-4	-	4	88	8	-	-	-	-	15-20
BrSnGr9-3	-	3	88	9	-	-	-	-	15-20
BrSn10	-	-	90	10	-	-	-	-	15-20
BrSnPbGr1-29-0,5	-	0,5	69,5	29	1	-	-	-	15-25
BrSn10F	-	-	90	10	-	-	tấm chất dẻo	-	30-35
BrSnZn6-6F	-	-	88	6	-	6	chứa S	-	30-35
BrSn10Gr3	-	3	87	10	-	-	-	-	15-20

Giới hạn bền cắt (KG/mm ²)			HB (KG/mm ²)	Độ dai va đập (KGm/cm ²)	Hệ số ma sắt cơ bôi trơn	Tải trọng cho phép (KG/cm ²)	Tốc độ cho phép (m/s) (không lớn hơn)	Nhiệt độ làm việc tối đa (°C) (không lớn hơn)
Kéo	Uốn	Nén						
16-12	18	30-40	40-55	0,6-0,2	0,07	16-20	1	100-120
15	-	-	-	-	0,09-0,07	35-40	1	120-200
20-14	25-16	40-45	50-100	0,3-0,5	0,06-0,08	25	5	100-150
25-16	23-20	40	60-80	0,25-0,35	0,05-0,07	36-50	5	100-180
17-15	20-16	35	50-80	0,2-0,4	0,04-0,06	40-100	3-5	100-180
11	33-39	20	20-60	0,15	0,06-0,1	70	3	250
25-30	30	60	100-150	0,1-0,2	0,05-0,10	70	3	200
30	-	90	90-120	0,2	-	100	4,5	180-200
25-30	-	-	56-75	-	0,013	70	-	-
25	18	-	40-50	-	0,03-0,04	200	1	100-120
14	12	80	50-70	0,4	0,04	40	3	100
12	-	50	50-90	0,2-0,3	0,05-0,07	30-70	3	100-150
10	-	45	90-120	0,2	0,05-0,07	100	3	100-150
18-20	-	80	90-120	0,3-0,5	0,02-0,035	100	2	100-200
17-13	-	80	80-100	0,2-0,3	0,001-0,015	100	4,5	100-200
30-25	-	90	70-120	0,3-0,4	0,05-0,07	50	4,5	150-200
20	-	-	45-100	-	0,03-0,04	50	0,5	200
5,0	10-12	50	25-50	-	0,004-0,008	40	5-10	200
3,5	10-12	40	25-50	-	0,05	40	5-10	200
4,0	10-12	40	30-55	-	0,05	40	5-10	200
5-6,0	-	50	35-50	-	0,05-0,07	40	5-10	200
4,5	-	50	25	-	0,005	-	-	-
3,0	-	30	25-40	-	0,05	50	50	250
-	-	30	25-40	-	0,05	50	50	250
4-5	-	50	25-45	-	0,05-0,05	40	5-10	200

7.3.3.1. Hợp kim trên cơ sở sắt (còn gọi là bạc sắt xốp)

Thường dùng bột sắt sau khi hoàn nguyên từ các oxit sắt (vẩy rền, vẩy cán), trộn với bột graphit (0,3- 3%) có thể thêm 2,5-10% bột Ca hoặc 0,8-1% S hoặc 4% ZnS hoặc 3,5% CuS, sau khi ép nguội thiêu kết ở 1050- 1150°C trong hộp kín chứa môi trường bảo vệ là than, thời gian thiêu kết từ 2 đến 6 giờ.

Sau khi thiêu kết lượng cacbon liên kết được tạo thành trên bề mặt chi tiết sắt dưới dạng xementit không vượt quá 1,2% C. Nếu cao hơn, xementit sẽ nhiều hơn làm cho trục thép mau mòn. Sau khi thiêu kết bề mặt chi tiết phải có màu xám sáng, bóng và gõ phải có tiếng kim loại. Nếu màu tối hơn là bề mặt ổ trượt đã bị oxy hóa, nếu tiếng gõ không thanh là do thiêu kết chưa hoàn toàn. Độ xốp phải đạt được giá trị nhất định (thường từ 20-25%) cho phép sai số $\pm 5\%$.

Sau khi thiêu kết phải cho ngâm dầu, bằng cách ngâm ổ trượt trong dầu (nhớt) ở nhiệt độ 120- 130°C trong thời gian 40-90 phút. Sau đó để nguội trong dầu đến 18-20°C. Nếu chỉ ngâm một lần như vậy, lượng dầu ngấm vào các lỗ xốp chỉ khoảng 25%, do đó cần phải lặp đi lặp lại nhiều lần. Tốt nhất là ngâm dầu trong chân không.

Nếu ổ trượt có độ xốp 20%, lượng dầu cần ngấm vào 75% nếu ổ trượt có độ xốp 25%, lượng dầu ngấm phải đạt 95%. Thành phần và tính chất các ổ trượt bằng sắt xem ở bảng 7-4.

7.3.3.2. Hợp kim trên cơ sở đồng

Thường dùng bột hợp kim của đồng, thường dùng nhất là đồng - thiếc, đồng - thiếc - kẽm - chì. Một số trường hợp cho thêm 1-5% graphit (xem bảng 7-4).

Với đồng - thiếc thường dùng 90% bột Cu trộn với 10% bột thiếc, đôi lúc để giảm hệ số ma sát cho thêm 1-3% graphit, ép nguội với áp lực nhỏ không quá 4-5 tấn/cm².

Thiêu kết ở nhiệt độ 800-900°C trong thời gian 60-90 phút. Khi thiêu kết có tạo ra pha lỏng làm tăng độ bền của chi tiết nhưng làm giảm một phần độ xốp. Độ co khi thiêu kết đến 10%, do đó cần phải tính đến độ co khi thiết kế khuôn ép.

Sau khi thiêu kết, kiểm tra kích thước, chỉnh hình và đem tẩy dầu tương tự như đối với bạc sắt xốp.

So sánh tính chất của các vật liệu ổ trượt chế tạo bằng phương pháp luyện kim bột với các ổ trượt ở trạng thái đúc như sau :

Các chỉ tiêu quan trọng để đánh giá tính chất làm việc của các hợp kim ổ trượt là các tính chất cơ lý và tính chất chống mài mòn.

Đối với các hợp kim trên cơ sở bột sắt, sau khi thiêu kết trong hợp kim tạo thành các tổ chức peclit, ferit và xementit. Nếu lượng cacbon liên kết ở dạng xementit chiếm khoảng 1% và lượng graphit còn lại khoảng 1,5% thì độ bền của hợp kim là tốt nhất và tính chống ma sát cũng tốt nhất. Tổ chức ferit quá nhiều tuy dễ gia công nhưng hợp kim mau mòn và các lỗ xốp dễ bị bít kín. Nếu lượng xementit nhiều quá

tuy tính chống ma sát của ổ trượt có tăng lên nhưng đồng thời trục thép cũng mau bị mòn.

Ổ trượt bằng bột sắt - graphit có thể thay cho ổ trượt bằng brôn đúc nhưng sức chịu tải và tốc độ quay bị kém so với brôn đúc. Để khắc phục nhược điểm này, trong thành phần của bột sắt-graphit người ta cho thêm các chất phụ như Cu, Ni và các chất phụ gia khác để tăng độ bền và cho thêm các chất giảm hệ số ma sát như lưu huỳnh (S), sulfua kẽm (ZnS), sulfua đồng (Cu₂S). Các hợp kim sắt xốp có thành phần như trên trong điều kiện bôi trơn khô khan có thể làm việc với áp lực 100-200 KG/cm² với tốc độ ma sát đến 5-9 m/s. Với điều kiện này tất cả các loại ổ trượt bằng brôn đúc, babit đúc và latông đúc đều bị mất ổn định và bị phá hủy. Các hợp kim bằng brôn bột có ưu điểm là hệ số ma sát nhỏ nhưng độ bền thấp hơn hợp kim bột sắt nên không chịu được áp lực cao.

Nét đặc trưng khác của hợp kim bột là độ xốp và kích thước lỗ xốp. Nếu giảm kích thước thể tích của lỗ xốp từ 40 đến 20% thì độ bền của hợp kim có thể tăng đến 3 lần. Nhưng tăng độ xốp thì làm cho độ bền hợp kim giảm, ngược lại độ xốp quá nhỏ cũng làm cho lớp dầu không ổn định trên bề mặt và tính chống mài mòn sẽ xấu đi. Do đó độ xốp thường điều chỉnh trong khoảng từ 15 - 18% đến 30 - 35%. Độ xốp thay đổi tùy thuộc điều kiện sử dụng. Đối với trường hợp tải trọng thấp không thêm chất bôi trơn ngoài thì hợp kim có độ xốp 28 - 35%; khi tải trọng trung bình không bôi trơn thêm độ xốp 22 - 28%; khi tải trọng trung bình và cao có bôi trơn thêm chọn độ xốp 15 - 22%.

7.3.3.3. Vật liệu kim loại - chất dẻo

Ưu điểm nổi bật của chất dẻo là có hệ số ma sát nhỏ nên khi chế tạo hợp kim chống ma sát bằng kim loại có pha thêm chất dẻo được vật liệu có hệ số ma sát $f = 0,06 - 0,10$ khi không có chất bôi trơn.

Chất dẻo thường dùng là các chất dẻo chứa flo, teflon và fluoran (C₂₀H₁₂O₃).

Vật liệu chế tạo bằng cách tẩm chất dẻo lên bề mặt chi tiết ổ trượt bằng latông, thép không gỉ... dưới áp lực 75 - 80 KG/cm² ở nhiệt độ 350 - 500°C.

Để tăng tính chống ma sát cho lớp chất dẻo người ta pha thêm vào lớp chất dẻo graphit, bột chì, sulfua, Mo, Zn, Sn, các oxit ở dạng bột rất mịn hoặc sợi thủy tinh. Các chất phụ này không những đóng vai trò chất bôi trơn khô mà còn làm tăng độ bền cho lớp chất dẻo. Vật liệu chống ma sát kim loại chất dẻo không làm xước trục thép khi làm việc.

Vật liệu này có thể làm việc ở điều kiện không cần bôi trơn ở nhiệt độ từ -200° đến 280°C trong điều kiện môi trường chân không, các môi trường khí khác nhau, trong nước, trong các chất lỏng xâm thực, trong xăng dầu, trong một số axit.v.v...

7.3.4. Vật liệu gốm đặc

Đặc điểm của các chi tiết máy chế tạo bằng hợp kim gốm đặc là có mật độ và độ bền cao, gần với mật độ và độ bền của các chi tiết chế tạo bằng phương pháp

rèn và đúc. Nhưng ưu điểm nổi bật là có khả năng sản xuất hàng loạt các chi tiết phức tạp có dung sai khắt khe và dễ tái hiện không cần gia công cơ khí tiếp theo.

Các chi tiết điển hình được sản xuất theo phương pháp này như bánh răng, bánh cam, bánh cóc, đệm cầu, vòng bi, đĩa xích dẫn động trục phân phối, đai ốc đặc biệt, mặt bích, stato và mâm bơm cánh quạt, các chi tiết truyền động tự động, vỏ ly hợp và hộp van...

Để chế tạo các chi tiết máy trên bằng vật liệu gôm đặc người ta có dùng các phương pháp gia công khác nhau như ép tĩnh, ép đẳng tĩnh, rèn bột trong vỏ kim loại, ép bằng chày vát, cán bột thành băng, ép nổ, ép thục... Ngày nay các vật liệu gôm đặc được sử dụng chế tạo các chi tiết máy gồm nhiều loại: bột sắt nguyên chất, thép hợp kim cao, các hợp kim phức tạp trên cơ sở các kim loại màu và kim loại hiếm. Các chi tiết được gia công bằng phương pháp rèn ép động có độ bền rất cao, độ dẻo vừa đủ cho phép chế tạo được các cụm máy chịu tải trọng lớn.

7.3.4.1. Vật liệu trên cơ sở sắt

Các vật liệu gôm đặc trên cơ sở sắt có thể chế tạo từ bột sắt thuần túy hoặc bột hợp kim sắt với cacbon, có hợp kim hóa bằng đồng, niken, crôm, mangan, photpho và các nguyên tố khác.

Hợp kim sắt với cacbon có thể chế tạo từ bột sắt nguyên chất trộn với graphit, bột hồng (muội than) hoặc bột gang.

Thường dùng nhất là hợp kim từ bột sắt trộn với graphit đem ép và thiêu kết. Nhưng loại này có nhược điểm là cacbon phân bố không đều, khi làm việc dễ xảy ra hiện tượng phân lớp giữa sắt và graphit.

Phương pháp chế tạo có hiệu quả nhất là ngoài bột sắt và graphit người ta cho thêm các nguyên tố hợp kim khác kể cả các nguyên tố phi kim loại.

Cu cho vào hợp kim với lượng 5 - 7%. Cu làm giảm độ co của hợp kim khi thiêu kết. Nếu lượng Cu cho vào 3%, thực tế kích thước sau khi thiêu kết không thay đổi. Khi lượng Cu cho vào đến 8% kích thước chi tiết tăng. Khi thiêu kết ở 1200°C , đồng sẽ nóng chảy, khuếch tán vào $\gamma\text{-Fe}$ tạo thành dung dịch rắn làm tăng độ bền của chi tiết, đồng thời giảm độ xốp.

Niken cho vào làm tăng độ bền và độ dai và đập nhưng cũng tăng độ co khi thiêu kết. Thí dụ hợp kim có 1% cacbon, cho vào 3% Ni thay cho 3% Cu sẽ tăng độ co khi thiêu kết 2 - 3 lần, tăng độ dai và đập 1,5 - 2 lần và độ bền nén và uốn cũng tăng 1,5 lần, Ni còn làm tăng độ bền mỏi.

Ngày nay thường dùng hợp kim Fe - Ni và Fe - Ni - Cu không chứa cacbon.

Thí dụ tạo hợp kim sắt với 2% Cu, 4% Ni khi 10% độ xốp sau khi thiêu kết có độ bền kéo đứt $40 - 42\text{ KG/mm}^2$, độ đàn dài 7 - 8%, độ cứng HB 120 - 127. Nếu độ xốp 15% tương ứng độ bền $26 - 28\text{ KG/mm}^2$, độ đàn dài 3 - 2%, HB 96 - 102, trong lúc đó hợp kim chỉ có sắt và 2% Cu, không có Ni với 10% độ xốp chỉ đạt được độ bền $28 - 30\text{ KG/mm}^2$, độ đàn dài 3 - 4%, HB 100. Các hợp kim này thiêu kết ở nhiệt độ $1150 - 1200^{\circ}\text{C}$ trong môi trường amoniác nhiệt phân. Ưu điểm nổi bật của hợp kim Fe -

Cu - Ni khi có lượng Cu từ 2 - 5%, lượng Ni từ 1 - 4% khi thiêu kết không co và cũng không nở ra nên dùng để chế tạo các chi tiết không phải gia công cơ khí tiếp theo.

Hợp kim Fe - Cu - Ni dùng chế tạo các chi tiết chịu tải như bánh răng, thanh răng, miếng giữ lưỡi dao phay v.v... Để chế tạo các chi tiết phức tạp khác dùng các hợp kim xem ở bảng 7-5.

Bảng 7-5. TÍNH CHẤT MỘT SỐ HỢP KIM GỒM ĐẶC KẾT CẤU

Ký hiệu Vật liệu	Mật độ (g/cm ³)	Thành phần hóa học (% khối lượng)	Độ cứng HB	Giới hạn bền (KG/mm ²)		Độ dãn dài (%)	Độ dai và đập (KGm/luyn /cm ²)	Độ cứng sau nhiệt	Tổ chức tế vi
				kéo	uốn				
Fe - 6,3	6,1 - 6,3	C ≤ 0,15	50	15	20	6	1,0	-	Ferit
FeGr1 - 6,2	6,0 - 6,2	C ≤ 0,6	120	25	35	1	1,0	30-35	Pecit - Ferit
Fe - 7,4	7,2 - 7,4	C ≤ 0,15	90	28	50	18	2,5	-	Ferit
FeGr1 - 7,2	7,0 - 7,2	C 0,7 - 0,9	150	40	110	3	1,0	45	Pecit - Ferit
FeG20 - 7,1	6,9 - 7,1	C 0,5 - 0,6 (20% bột gang)	180	38	80	1,4	2,0	-	Ferit - Pecit
FeG30 - 7,1	6,8 - 7,1	C 0,8 - 0,9 (30% bột gang)	200	40	-	1,3	1,5	50	Pecit - Ferit
FeGr1 Cu2,5 - 6,5	6,3 - 6,5	C 0,7 - 0,9; Cu 2,5	180	40	70	1,0	0,6	-	Pecit hợp kim
FeCr1 - 6,2	6,0 - 6,2	Cr 0,9 - 1,1	120	35	-	2,0	-	-	Pecit - Ferit hợp kim
FeCr1 - 7,0 (Cr)	6,6 - 7,0	C 0,7 - 0,8 (thâm crôm)	120	35	-	4,0	0,1	40	Pecit - Ferit thâm crôm
FeGr1 Cu2,5 Mn1 - 6,5	6,3 - 6,5	C 0,7 - 0,8; Cu 2,5; Mn1	140	45	65	1,5	1,0	-	Pecit - Ferit hợp kim
FeCu2,5 P2 - 6,6	6,4 - 6,6	Cu 2,5; P ₂	60	15	35	1,6	0,7	-	Ferit
FeGr1 N.3 - 7,1	6,9 - 7,1	Ni3; C 0,7 - 0,8	150	40	80	2,0	0,6	40	Pecit, Ferit hợp kim
FeGr1 Cu2,5 Ni1,5 - 7,1	6,8 - 7,1	C 0,7 - 0,8; Cu 2,5; Ni 1,5	200	50	90	1,5	0,5	45	Pecit, Ferit hợp kim
FeCu20 - 8,0	7,9 - 8,0	Cu 20 (tám)	110	40 (sau khí tôi và hóa già 70)	-	3,0	0,25	-	Ferit, đồng
FeL20 - 7,9	7,8 - 7,9	Zn 5,0 - 7,0; Cu 12 - 15	120	40 (sau khí tôi và hóa già 70)	-	5,0	0,25	-	Ferit, Latông
KCrNi15 - 7,0	6,5 - 7,0	Ni 15; cácbit crôm 85	HRA 82	-	40	-	0,1	-	Vô cácbit crôm với các lớp Ni
Cu - 7,9	7,8 - 7,9	Cu 100	28	20	-	15	0,5	-	-
BrSn10 - 7,8	7,7 - 7,8	Sn 9 - 10; Cu 90	60	25	-	4	0,3	-	-
Ni - 8,5	8,4 - 8,6	Ni 100	75	20	40	4	2,0	-	-

7.3.4.2. Vật liệu trên cơ sở kim loại màu

Các vật liệu gồm bằng kim loại màu được dùng nhiều nhất là các vật liệu trên cơ sở đồng và nhôm (như ở bảng 7-5). Trong một số lĩnh vực đặc biệt người ta dùng các hợp kim trên cơ sở titan, zirconi, beryli, uran, thori v.v...

Đồng là kim loại được dùng nhiều nhất vì đồng tạo bột đơn giản, dễ hoàn nguyên từ oxit, có độ dẻo cao và nhiệt độ nóng chảy tương đối thấp (1083°C) nên nhiệt độ thiêu kết cũng thấp. Trên cơ sở bột đồng người ta thường chế tạo các chổi điện, các tiếp điểm, các màng lọc, các chi tiết ma sát và chi tiết chống mài mòn, các chi tiết máy bằng latông bột (hợp kim đồng kẽm).

Khi thiêu kết các hợp kim trên cơ sở bột đồng hoặc bột brông (hợp kim đồng với các kim loại không phải kẽm) thường cho thêm vào hỗn hợp 0,5 - 1,0% stêarat (như stêarat Zn) sẽ bảo đảm tăng mật độ chi tiết và đẩy mạnh quá trình thiêu kết.

Trong hỗn hợp bột latông thì lại cho stêarat Li (0,5 - 1%). Thiêu kết latông tốt nhất nên thực hiện trong môi trường nitơ hay amôniac phân ly. Để chống sự bay hơi của kẽm người ta cho thêm vào môi trường thiêu kết hơi kẽm. Nhiệt độ thiêu kết hợp kim latông tốt nhất khoảng 900°C .

Hợp kim trên cơ sở nhôm được dùng nhiều nhất là nhóm hợp kim SAP (Sintered aluminium Product) có tính ổn định nhiệt và bền nhiệt tốt hơn hợp kim Silunim đúc nhưng có độ dai và đập thấp hơn hợp kim đũa sau khi rèn, tôi và hóa già (sẽ nói rõ ở mục 7-3-6).

Hợp kim bột trên cơ sở chì dùng chế tạo các bánh đà nhỏ trong máy in do có khối lượng riêng lớn và chống ăn mòn tốt, chế tạo các chi tiết giảm âm của máy bay, hoặc chế tạo một số chi tiết máy khác bên ngoài có bọc sợi thủy tinh hoặc vải.

Vài thí dụ về các chi tiết máy bằng kim loại bột.

Để chế tạo bánh răng dùng bột sắt và graphit, bột sắt và đồng, sắt và bột gang xám, bột các hợp kim v.v... khi chế tạo bánh răng bằng hợp kim bột thuận lợi hơn nhiều so với chế tạo bằng phương pháp cắt gọt trên máy phay, lao động giảm còn 58%, còn giá thành chỉ đến 86% so với gia công bằng cắt gọt.

Thí dụ : hãng General Motor chế tạo bánh răng vì sai bằng cách dùng bột hợp kim gồm 1,9 Ni; 0,6 Mn; 0,3 Mo; 0,32 Si, 0,04 C; còn lại là bột sắt ép được phối có mật độ $6,4 \text{ g/cm}^3$. Sau đó thiêu kết sơ bộ ở 1100°C trong lò cảm ứng, tiếp đến nhúng vào bột nhão graphit và đem rèn. Áp lực rèn $4,2 \text{ tấn/cm}^2$. Rèn trong máy ép đến nhiệt độ 320°C . Sau khi rèn chi tiết có tính chất đồng hướng với độ bền kéo đứt 150 KG/mm^2 , độ cứng HRC 28-42.

Chế tạo bạc xéc-măng bằng hợp kim bột có nhiều ưu điểm hơn so với chế tạo bằng gang đúc. Bạc xéc-măng bằng gang đúc yêu cầu có độ bền uốn $\sigma_H = 45 - 50 \text{ KG/mm}^2$, độ cứng HRB 94 - 103, modun đàn hồi $E = 10.000 - 12.000 \text{ KG/mm}^2$.

Nhưng chế tạo bằng gang đúc phải tốn nhiều lao động và vứt bỏ phai đến 80 - 90%. Khi chế tạo bằng hợp kim bột độ bền cao hơn 1,5 lần, tính đàn hồi tăng 1,2 - 1,5 lần, nhiệt độ giữ được tính đàn hồi đến 350 - 400°C, độ chống mài mòn tăng 1,5 - 3 lần, thời gian làm việc kéo dài, khi ô tô chạy được 30 - 45 nghìn kilomet mới phải thay bạc xéc-măng. Với lượng tiêu hao dầu (nhớt) giảm 1,2 - 1,5 lần. Do giảm tiêu hao nguyên liệu nên giá thành giảm được 30 - 40%.

Bạc xéc-măng bằng hợp kim bột có thể chế tạo theo các thành phần sau :

- 1) 2% Cu, 1,35% graphit, 4-5% ZnS, còn lại là Fe.
- 2) 3-3,5% graphit, 2-6% Cr còn lại là Fe.

7.3.5. Vật liệu ma sát

Đây cũng là loại vật liệu gồm đặc, dùng để chế tạo các chi tiết chịu ma sát với lực ma sát lớn như má phanh (thắng), đĩa ly hợp, ly hợp bảo vệ, các bộ truyền động ma sát v.v...

Loại này yêu cầu có hệ số ma sát lớn, không nhỏ hơn 0,2 khi làm việc ở điều kiện ma sát khô và không nhỏ hơn 0,05 khi làm việc có bôi trơn. Ngoài ra nó còn yêu cầu phải bằng phẳng khi phanh và độ chống mài mòn cao. Khi ma sát không được tạo thành các vết xước. Khi ma sát khô nhiệt độ của bề mặt các tấm ma sát có thể lên đến 1100°C, do đó vật liệu phải có tính chịu nóng tốt và có tính dẫn nhiệt tốt để thoát nhiệt nhanh.

Ngày nay người ta sử dụng các vật liệu kim loại và phi kim loại để chế tạo các tấm ma sát. Nhưng nếu chỉ tính riêng về vật liệu thôi vẫn chưa đủ đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật, mà phải kết hợp với công nghệ chế tạo nữa. Vật liệu để sử dụng ngoài các bột kim loại như các bột sắt, đồng, niken người ta còn cho thêm các loại hạt mài như các oxit nhôm, oxit silic, oxit bari, v.v...). Các hạt mài có tác dụng nâng cao nhiệt độ làm việc, tăng tốc độ và tải trọng làm việc do đó tăng thời gian phục vụ của các má phanh và các chi tiết truyền động ma sát. Trong thành phần của các tấm ma sát, tỷ lệ nền kim loại chiếm khoảng 60-70%, các hạt mài chiếm khoảng 3-15%, còn cho thêm hạt có tính tự bôi trơn để điều chỉnh hệ số ma sát như graphit, các sulfít và photphát kim loại, chì, bitxmut. Tổng số các chất này chiếm khoảng 8-15%.

Trong trường hợp tấm làm việc ở trạng thái ma sát khô, nền kim loại thường dùng bột sắt hoặc bột sắt pha với bột đồng, để tăng hệ số ma sát nhưng giảm độ mài mòn cho thêm amiăng (2-4%), bột thạch anh (2-4%), silimalit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) hoặc mulit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) khoảng 3-15%. Để giảm tính bị xước người ta cho thêm BaSO_4 khoảng 6-8%.

Khi làm việc ở trạng thái ma sát ướt thường dùng nền kim loại là bột đồng hoặc bột brông với lượng thiếc 5-10% hoặc cho thêm 0-2% Ni. Hợp kim trên cơ sở đồng

có hệ số ma sát trong khoảng $f = 0,25 - 0,35$. Hợp kim ma sát trên cơ sở đồng thường dùng làm các khớp ly hợp điện từ, truyền động cơ thủy lực, khớp ly hợp cơ khí... trong các loại ô tô tải.

Vật liệu ma sát trên cơ sở đồng có nhược điểm :

- Hệ số ma sát thấp khi có bôi trơn với tốc độ trượt lớn.
- Có độ chống mài mòn nhỏ khi tải trọng lớn và tốc độ cao.
- Giá thành cao.

Thành phần và tính chất của một số hợp kim bột ma sát cho ở bảng 7-6.

Khi làm việc ở điều kiện ma sát khô, trên bề mặt của chi tiết làm việc nhiệt độ có thể lên đến $1100 - 1200^{\circ}\text{C}$, do đó thường dùng các hợp kim ma sát trên cơ sở sắt, niken và một số kim loại khác có nhiệt độ nóng chảy tương đối cao. Các hợp kim có ký hiệu MF, FMK, MKB-50A trên cơ sở sắt có khả năng làm việc ở điều kiện ma sát khô khi nhiệt độ có thể lên đến $900 - 1100^{\circ}\text{C}$ trong thời gian ngắn và tải trọng đến $10\text{KG}/\text{cm}^2$, tốc độ trượt đến 20m/s . Các hợp kim này dùng chế tạo các đĩa ly hợp ma sát khô, các má hãm máy kéo, ô tô, máy làm đường, máy bay, cần cầu v.v...

Các hợp kim ký hiệu FAB-1 và FAB-D là hợp kim trên cơ sở brông nhôm, rẻ tiền hơn 1,5 đến 2 lần so với hợp kim trên cơ sở brông thếc.

7.3.6. Vật liệu gốm đặc công dụng đặc biệt

Trong một số lĩnh vực công nghiệp hiện đại, đòi hỏi phải chế tạo một số chi tiết máy vừa phải chịu được nhiệt độ cao, vừa phải chịu ăn mòn của các sản phẩm cháy ở nhiệt độ cao, do đó cần phải có những vật liệu đặc biệt thay thế cho các chi tiết bằng các thép và hợp kim chịu nóng thông thường trên cơ sở sắt, niken và crôm.

Các hợp kim này gồm các nhóm sau :

- Các vật liệu kết hợp hóa bền phân tán.
- Các vật liệu trên cơ sở kim loại khó nóng chảy như vonfram, molipden, tantal, titan, niôbi, zirconi.
- Các vật liệu trên cơ sở các hợp chất khó nóng chảy như cacbit, borit, nitrit và silixit.

7.3.6.1. Các vật liệu kết hợp chịu nóng hóa bền phân tán

Đây là loại vật liệu kết hợp (composite) gồm 2 pha : pha nền mềm dẻo và pha cốt là các hạt cứng phân tán. Sau khi ép người ta đem gia công áp lực và thiêu kết tiếp theo. Trong quá trình thiêu kết nền sẽ được hóa bền bằng sự khuếch tán của pha cốt tạo nên hợp kim gọi là giả hợp kim.

Trong hợp kim này các hạt cứng thường chiếm tỷ lệ không quá 15-17%.

Bảng 7-6. THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT CỦA CÁC KIM LOẠI GÓM MA SẮT

Ký hiệu vật liệu	Thành phần hóa học (% khối lượng)						Mật độ (g/cm ³)	Độ cứng (HB)	Giới hạn bền (kg/cm ²)	Độ dẫn nhiệt (cal/cm s độ)	Hệ số giãn dài 1.10 ⁻⁴ (ở 20-500 °C)	Vật liệu đối chiếu	Hệ số ma sát		Phạm vi sử dụng	
	Fe	Cu	Graphit	Aniăng	SiO ₂	Pb	Vật liệu khác						có bôi trơn	Không bôi trơn	Theo tốc độ trượt (m/s)	Theo áp suất ngang (kg/cm ²)
MF-15	còn lại	14-16	8-10	2-4	2-4	-	Barit 5-7 FeO3 8-20	6,0-6,2	130-180	9-11	-	GX 18-40 HB 250-270	-	0,28-0,45	16	5
MKB-50A	84	10	8	3	-	-	FeSO ₄ 5 SiC 5 B ₂ O ₃ 5	5	80-120	6,7-8,6	0,065-0,045	-	-	0,30	-	-
MP-11	11	60	4	9	-	5	Sn 10 BaO 8	4,5-4,6	15-20	2,6-3,2	1,2-1,27	Thép 35	0,10-0,13	0,30	5	10
FMK-11	còn lại	14-16	6,5-8	2-3,5	2-3,5	-	Barit 4-6	5,6-6,0	80-100	0,11-0,08	13-16	Gang hợp kim	-	0,23-0,65	-	-
FMK-8	45	-	7	-	-	-	Ni 25 Cr 10 V 6 CuS 7	5,8-6,0	80-85	7	-	Gang	-	0,26-0,65	-	-
MK-5	4	72	7	-	-	8	Sn 9	5,6-6,3	15-30	4-8	-	Thép 5Mn và C45 gang	0,08-0,012	0,16-0,32	-	-
	0-10	85-60	0-8	0-10	0-20	5-15	Sn 5-10 Ni 0-2	5,8-6,0	18-25	6-7	0,095-0,1	-	0,1-0,12	0,26-0,30	-	-
FAB-1	-	-	-	-	-	-	-	6,3	80-90	12-15	-	Thép 65 Mn và C45	0,08-0,09	-	40	40
FAB-D	-	-	-	-	-	-	-	6,0-6,2	80-90	8-10	-	-	0,11-0,12	-	40	-

Trong số các hợp kim này thường dùng nhất là hợp kim SAP (Sintered aluminium product). Hợp kim SAP được chế tạo bằng cách ép bột nhôm và bột oxit nhôm (Al_2O_3) theo tỷ lệ cho trước, ép nguội. Sau đó biến dạng ở nhiệt độ 500 - 600°C với áp lực lớn hơn so với khi rèn, ép hợp kim nhôm nấu chảy. Khối lượng riêng của hợp kim SAP gần $2,8g/cm^3$. Hợp kim SAP so với hợp kim dural (hợp kim nấu chảy) có những ưu điểm sau.

- Độ bền không giảm khi làm việc đến 500°C trong lúc đó các hợp kim nhôm nấu chảy đã bị giảm ở 400°C.

- Độ bền tĩnh và độ bền động của SAP ở 400°C lớn gấp 5 lần hợp kim dural đã lão hóa. Ở nhiệt độ thường độ bền của SAP bằng giá trị trung gian giữa nhôm nguyên chất và hợp kim dural đã lão hóa tự nhiên.

- Ở 660°C nhôm nguyên chất và các hợp kim nhôm nấu chảy thông thường đều nóng chảy, nhưng hợp kim SAP không nóng chảy mà chỉ dẻo ra nên dễ dàng ép thành thỏi, ống v.v...

- Độ dẫn dài nhiệt của SAP ở nhiệt độ 100°C chỉ bằng 80% của nhôm nguyên chất và thấp hơn hợp kim nhôm đã lão hóa.

- Hợp kim SAP không bị ăn mòn giữa biên giới hạt trong không khí, hơi nước, nước biển v.v...

Hiện nay các nước dùng hợp kim SAP với thành phần sau :

SAP-ISML-930 (CAП-1) chứa 6-9% Al_2O_3

SAP-ISML-895 (CAП-2) chứa 10-11% Al_2O_3

SAP-ISML-865 (CAП-3) chứa 13-14% Al_2O_3

CAП-4 chứa 18-22% Al_2O_3

Hợp kim SAP dùng để chế tạo các thanh, ống, đĩa, tấm. Do có tính chịu nóng đến 400-500°C nên có thể dùng làm cánh máy nén khí, thanh truyền, nắp hộp tuabin khí. Do có tính hấp thụ tốt các neutron nên dùng làm một số chi tiết trong thiết bị hạt nhân đến nhiệt độ 480°C.

Ngoài hợp kim SAP người ta còn dùng một số hợp kim trên cơ sở các kim loại có nhiệt độ chảy cao hơn nhôm như Ni, Cu, Fe, Ti, Mo...

Thí dụ : Hợp kim ký hiệu TD-niken hay DS-niken chứa 2- 3% ThO_2 trên nền niken. Cách chế tạo gồm thành phần bột được trộn cơ khí, đem ép sơ bộ bằng máy ép thủy lực, phơi ép thiêu kết trong môi trường khí hydro sạch. Sau đó để tăng mật độ, phơi được nung đến nhiệt độ nhất định và ép dẹt.

Hợp kim TD-niken có tính chịu nóng cao hơn 2-4 lần so với các hợp kim bền nóng trên cơ sở niken và coban và chỉ thua kim loại khó nóng chảy, dùng để chế tạo các chi tiết trong động cơ phản lực của máy bay, chế tạo các động cơ, máy phát điện v.v...

Hợp kim ký hiệu :

- Cr-30 gồm Cr + 6% MgO + 0,5% Ti.
- Cr-90 gồm Cr + 3% MgO + 2,5% V + 0,5% Si.
- Cr-90S gồm Cr + 3% MgO + 2,5% V + 1% Si + 0,5% Ti + 2% Ta + 0,5% C.

Các hợp kim bột trên cơ sở crôm này có tính ổn định nóng cao nhờ lớp vỏ oxit tạo thành trên bề mặt MgCr_2O_4 khi nung nóng, còn Mg^{2+} cản trở tốc độ oxy hóa. Hợp kim crôm có thể làm việc đến 1200°C nhưng ở nhiệt độ thường thì tương đối giòn. Do đó để gia công áp lực thường phải nung nóng trên 200°C .

7.3.6.2. Các vật liệu trên cơ sở các kim loại khó nóng chảy

Các kim loại khó nóng chảy dùng trong công nghiệp là các vật liệu bền nóng làm việc ở điều kiện nhiệt độ cao và chịu ăn mòn hóa học như các chi tiết trong các máy móc đặc biệt, chi tiết trong các máy điện tử chân không, các chi tiết trong thiết bị phản ứng hạt nhân, tên lửa v.v... nhiệt độ có thể lên đến 3000°K và cao hơn, thường dùng trên cơ sở kim loại khó chảy như W, Mo, Nb, Ta...

Thí dụ để chế tạo các tấm hay dây vonfram nguyên chất người ta ép bột W với áp lực $2-5 \text{ tấn/cm}^2$ để đạt được khối kim loại có độ xốp 30-40% ứng với mật độ $12-13 \text{ g/cm}^3$.

Thiêu kết kim loại chia thành 2 giai đoạn :

Giai đoạn sơ bộ nung đến nhiệt độ $1200-1300^\circ\text{C}$ trong môi trường hydro thời gian 90-120 phút. Giai đoạn kết thúc nung trong lò kiểu chuông ở nhiệt độ gần 3000°C . Kết quả kim loại có 15-18%, mật độ tăng lên 17-18% ứng với độ xốp còn 10-15%. Sau đó đem cán thành tấm hoặc kéo thành dây. Dây hoặc tấm vonfram nguyên chất dùng làm các tiếp điểm, dây điện trở, dây tóc bóng đèn v.v...

Sản xuất dây molipden cũng với công nghệ tương tự : Ép với áp lực $2,5-3,0 \text{ tấn/cm}^2$, thiêu kết giai đoạn 1 ở $1150-1200^\circ\text{C}$, giai đoạn 2 ở $2200-2400^\circ\text{C}$, đạt được độ xốp 10-15%.

Với tantal (Ta) và niôbi (Nb) thiêu kết trong lò chân không trong thời gian 1,5-2h ở nhiệt độ giai đoạn 1 là $1450-1500^\circ\text{C}$, giai đoạn hai với Ta ở $2550-2600^\circ\text{C}$ với Nb ở $2200-2250^\circ\text{C}$.

Với zirconi (Zr) là kim loại màu quý cũng chế tạo tương tự. Ép với áp lực $6-8 \text{ tấn/cm}^2$, thiêu kết trong môi trường khí trơ thật sạch hoặc trong lò chân không với độ chân không không nhỏ hơn 10^{-5} mm thủy ngân ở nhiệt độ $1200-1300^\circ\text{C}$. Sau khi thiêu kết mật độ của zirconi đã đạt đến gần với mật độ của zirconi rắn. Zirconi rất dẻo, dễ rèn, cán thành tấm, do đó sau khi thiêu kết có thể cán hoặc ép nóng trong khuôn kim loại có phủ graphit, hoặc có thể kéo thành dây.

Zirconi và các hợp kim của nó dùng trong công nghiệp năng lượng hạt nhân, điện tử và công nghiệp thuốc nổ.

7.3.6.3. Kermet

Là vật liệu kết hợp nhiều pha nhiệt độ cao của một kim loại hoặc hợp kim kết hợp với một hoặc nhiều pha gốm.

Pha gốm là các hợp chất hóa học khó nóng chảy như các cacbit, nitrit, borit, aluminit, silixit.

Lượng các pha gốm trong kermet chiếm từ 15 đến 85% về thể tích, còn độ hòa tan giữa các pha không đáng kể. Do khả năng chịu nóng cao, chống ăn mòn hóa học tốt nên kermet thường dùng để làm vật liệu tường lò luyện kim hay các lò nung nhiệt độ cao, làm thùng chứa kim loại lỏng, làm nồi nấu chảy hay vận chuyển kim loại lỏng v.v...

Nhược điểm của kermet là chịu va đập nhiệt kém, có tính giòn cao ở cả nhiệt độ thấp lẫn nhiệt độ cao, khó gia công cơ khí nên chỉ chế tạo bằng phương pháp luyện kim bột.

Trong tất cả các hợp chất dùng để chế tạo kermet thì cacbit titan (TiC) là vật liệu được dùng nhiều nhất vì nó có tính chống oxy hóa cao, ổn định nhiệt cao, khối lượng riêng nhỏ, độ cứng cao, nhiệt độ nóng chảy cao ($3250^{\circ}C$) và công nghệ chế tạo dễ hơn cacbit vonfram đến 3 lần.

Dưới dạng vật liệu kết hợp, các hợp kim trên cơ sở cacbit titan người ta dùng chất nền (vật liệu liên kết) là hợp kim niken-crom, niken-crom-côban. Vật liệu này dùng để làm mâm và cánh tuabin, làm tấm chắn cố định các ống phun phản lực và các chi tiết khác làm việc ở nhiệt độ cao.

Hợp kim trên cơ sở cacbit crom Cr_3C_2 dùng 10-20% niken làm chất liên kết chịu được $1000^{\circ}C$, có hệ số giãn nở nhiệt gần với hệ số giãn nở của thép nên thường dùng để phủ các chi tiết bằng thép khi làm việc ở nhiệt độ cao. Cacbit silic (SiC) và cacbit bo (B_4C) sau khi ép và thiêu kết ở nhiệt độ gần $2000^{\circ}C$ có độ bền uốn $\sigma_u = 20-30KG/mm^2$ và độ bền nén $\sigma_n = 130KG/mm^2$, ổn định trong môi trường oxy hóa, chịu tải cao khi ma sát khô và có hệ số ma sát nhỏ khi bôi trơn bằng nước do đó thường dùng làm đá mài, ổ đỡ. Hợp kim gồm cả SiC và B_4C dùng chế tạo bạc xéc măng, bạc somi hình nón, vòi phun máy nén khí, vòi phun thiết bị phun cát và phun bi...

Hợp kim trên cơ sở borit titan (TiB_2), borit crom (CrB_2) borit zirconi (ZrB_2) dùng vật liệu nền là hợp kim Cr-Ni, Cr-Mo và Cr-W ổn định chống oxy hóa đến $1000^{\circ}C$ độ bền uốn ở $1050^{\circ}C$ đạt $35KG/mm^2$. Sử dụng để làm buồng bay hơi kim loại, làm catôt trong lò điện phân nhôm, ống bảo vệ cặp nhiệt v.v...

7.3.7. Hợp kim gồm làm dụng cụ cắt gọt

Hợp kim gồm làm dụng cụ cắt gọt kim loại còn gọi là hợp kim cứng, được chế tạo trên cơ sở các cacbit của các kim loại khó nóng chảy như Ti, W, V, Mo, Ta, Nb dùng chất nền (chất dính) là các kim loại dẻo như Co, Ni, hoặc các hợp kim của chúng.

Hợp kim cứng không những dùng chế tạo các dụng cụ cắt gọt như dao tiện, phay, khoan, bào, khoét, doa v.v... mà còn chế tạo các dụng cụ khác như khuôn kéo, khuôn cát, khuôn dập, mũi khoan địa chất v.v...

Chế tạo hợp kim cứng có thể bằng 2 cách :

1. Ép phôi từ hỗn hợp bột gồm bột cacbit và bột kim loại liên kết rồi sau đó đem thiêu kết.

2. Ép phôi từ bột cacbit sau đó trong quá trình thiêu kết tẩm kim loại liên kết ở dạng chảy lỏng vào khối kim loại ép.

So với hợp kim cứng ở dạng nấu chảy thì hợp kim cứng được chế tạo theo phương pháp gồm có ưu điểm là độ bền cao hơn và độ dai cũng cao hơn.

Phụ thuộc thành phần và công dụng hợp kim cứng được chia làm 2 nhóm lớn :

Nhóm 1 gồm các loại hợp kim cứng tiêu chuẩn có chứa vonfram.

Nhóm 2 gồm các hợp kim cứng phi tiêu chuẩn và các hợp kim cứng không chứa vonfram.

Nhóm 1 có các loại:

Hợp kim một cacbit gồm WC và chất liên kết là Co ký hiệu là BK như BK2, BK3M, BK4, BK6M, BK8, BK10...

Hợp kim hai cacbit gồm WC + TiC + Co hoặc WC + TaC(NbC) + Co, ký hiệu TK như T30K4, T15K6, T14K8...

Hợp kim ba cacbit gồm WC + TiC + TaC(NbC) + Co, ký hiệu TTK. Có thể thay TaC bằng HfC.

Nhóm 2 gồm các loại :

- Các hợp kim cứng có chứa WC nhưng chất liên kết không phải là Co hoặc vừa Co vừa có thêm kim loại khác như Co-Cu, Co-W, Co-Mo, Co-Cr, Ni-Cu, Ni-Fe, Ni-Cr, Co-Mo-Cu, Fe-Ni-Cr, v.v...

- Các hợp kim cứng không chứa W.

Nhóm này chia làm 2 loại :

- Hoặc thay WC bằng các nitrit, borit, silixit, oxit và cacbit phi kim loại (B_4C và SiC).

- Hoặc thay WC bằng ZrC , HfC , VC , NbC , TaC , Cr_3C_2 , Mo_2C ...

Bảng 7-7 giới thiệu một số hợp kim cứng tiêu chuẩn và thành phần của chúng.

Bảng 7-7. THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT CÁC HỢP KIM CỨNG TIÊU CHUẨN

Thành phần (% theo khối lượng)				Ký hiệu	Mật độ (g/ cm ³)	Độ cứng (HRA)	Giới hạn bền uốn (KG/ mm ²)	Phạm vi ứng dụng
WC	TiC	TaC (NbC)	Co					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
98	-	-	2	BK2	15,2	92	100	Gia công gang, kim loại màu.
97	-	-	3	BK3M	15,1	91	110	Gia công gang, khuôn kéo.
96	-	-	4	BK4	15,0	89,5	130	Gia công gang, kim loại màu, titan, thép không rỉ, mũi khoan địa chất.
95,5	-	-	4,5		15,0	90	120-140	
94	-	-	6	BK6	14,3	88,5	135	Gia công thép chịu nóng, gang.
92	-	-	8	BK8	14,7	87,5	150	Gang, kim loại màu, khuôn kéo.
91	-	-	9		14,5	89	150-190	
90	-	-	10	BK10	14,3	88,5	155-195	
89	-	-	11		14,0	89-90	160-200	Khuôn kéo dây, kéo ống.
87	-	-	13		14,0	87	170	
85	-	-	15	BK15	13,8	86	180	Mũi khoan địa chất, khuôn cắt.
80	-	-	20	BK20	13,3	83	200	Khuôn dập.
75	-	-	25	BK25	12,8	82	200	Khuôn dập lực lớn.
70	-	-	30	BK30	12,5	82	180-300	Khuôn chèn nóng lực lớn.
94	1	-	5		14,5	90	140	
87,5	2,5	-	10		14,2	89	160	
85	5	-	10	T5K10	12,8	88,5	135	Gia công thép cacbon và thép hợp kim đúc có vỏ bị oxy hóa.
84,5	2,5	-	13		13,7	87	180	
86	5		9		13,2	89	150	
83	5		12	T5K12	13,1	87	160	Gia công thép đúc có vỏ bị dính xỉ và cát.
82	5		13		12,8	88	160	
82	10		8		11,8	90	150	
79	15		6	T15K6	11,3	90	115	Gia công tinh thép.
78	14		8	T14K8	11,1	90	130	Gia công tinh và bán tinh thép.
78	16		6		11,0	90	110	
76	16		8		10,9	90	120	
69	25		6		9,6	91	90	
66	30		4	T30K4	9,7	92	90	Gia công tinh thép đã tôi.
61	32		7		8,7	92	80	
34	60		6		6,5	92	70	

(Tiếp theo bảng 7-7)

1	2	3	4	5	6	7	8
85	4	1	10	13,2	89	170	Tiện, phay, bào thép đúc, gang lượng cắt trung bình.
83,5	4	6	6,5		91,5	150	
81	4	3	12	13,2	87	155	
80,5	5	5,5	9	13,1	90	170	
77	6,5	9	7,5	12,5	91	140	Tiện chép hình, phay thép đúc và gang lượng cắt trung bình
59	7	22	12	12,3	89	160	
76	7,5	6,5	10	12,0	89	170	
73,5	10	8	8,5	11,8	91	140	
72,5	10	8	9,5	11,7	90	150	
71,5	10	8	10,5	11,7	89	180	
62	12	18	8	11,7	91	120	
59	12	18	11	11,4	90	130	Tiện chép hình tốc độ cao, lượng cắt trung bình
69,5	12,5	8	10	11,2	90	140	Tiện, phay thép đúc, thép Mn lượng cắt trung bình
70,5	13,5	7,5	8,5	11,1	91	130	
62	20	8	10	10,5	91	110	
50	30	10,5	9,5	8,7	91	100	
93	0,3VC	0,7	6	14,6	91	140	Gang cứng đặc biệt
91,5	0,5VC	1	7	14,5	91,5	135	
91	1	2,5	5,5	14,7	91	140	Gang cứng
75	-	5	20	13,1	84	210	Các chi tiết chịu mài mòn
70	-	5	25	12,8	82	200	
84	-	10	6	14,5	89	140	Gang, thép có độ cứng thấp và trung bình.
81	-	10	9	14,3	88	160	
74	-	20	6	14,4	88	150	Thép có độ cứng thấp và trung bình.
60	-	27	13	13,7	86	180	

Để chế tạo bột cacbit, tùy thuộc kim loại có các phương pháp khác nhau.

Để tạo bột WC, TaC, Mo₂C người ta dùng bột kim loại nguyên chất trộn với bột hóng có ép hoặc không ép đặt vào trong cối graphit và nung trong lò ống kín cũng bằng graphit ở nhiệt độ 1375- 1600°C cacbit nhận được ở dạng cục đem nghiền nhỏ.

Để tạo bột TiC, ZrC, VC, NbC người ta dùng các oxit của chúng trộn với bột hóng nung nóng ở 2100- 2300°C ở trong lò graphit và nhận được cacbit dạng cục, đem nghiền nhỏ, sấy khô. Trộn đều hỗn hợp các bột theo thành phần qui định trong

các máy trộn, đem ép nguội và thiêu kết. Thiêu kết trong các lò ống liên tục, nung bằng điện trở có khí hydro bảo vệ hoặc lò chân không nung nóng bằng điện cảm ứng cao tần. Nhiệt độ thiêu kết và thời gian thiêu kết tùy thuộc thành phần của hợp kim cho ở bảng 7-8.

Có thể ép nóng kết hợp thiêu kết : Hỗn hợp bột cho vào khuôn graphit đặt vào máy ép. Khuôn được nung nóng đến nhiệt độ $1300-1600^{\circ}\text{C}$, áp lực ép $70-150\text{KG/cm}^2$. Trong quá trình ép chày ép di chuyển vào lòng khuôn, ở nhiệt độ thiêu kết làm cho Co chảy ra tạo pha lỏng liên kết các hạt cacbit và tạo khối hợp kim gần như không có lỗ xốp, thậm chí pha lỏng có thể tràn ra xen vào khe giữa chày và khuôn.

Thời gian ép với vật nhỏ từ 1,5-3 *phút*, vật nặng vài kilogam cần 10-30 *phút*. Nhiệt độ thiêu kết giảm khi lượng Co tăng. Với 3% Co nhiệt độ thiêu kết $1550-1600^{\circ}\text{C}$ và giảm còn $1350-1400^{\circ}\text{C}$ khi có 6-8% Co.

Bảng 7-8. CHẾ ĐỘ THIÊU KẾT CÁC HỢP KIM CỨNG

Thành phần hợp kim (%)	Nhiệt độ thiêu kết ($^{\circ}\text{C}$)	Thời gian thiêu kết (<i>phút</i>)	Chiều dày tấm hợp kim (mm)
94WC + 8Co	1420	20	100
89WC + 11Co	1400	20	100
85WC + 15Co	1380	17	60
94WC + 6Co (hạt nhỏ)	1420	17	60
91,5WC + 1TaC + 0,5VC + 7Co	1500	66	220
78WC + 16TiC + 6Co	1600	20	100
78WC + 14TiC + 8Co	1550	20	100
88WC + 5TiC + 7Co	1500	20	100
69WC + 25TiC + 6Co	1550	66	220
34WC + 60TiC + 6Co	1700	66	200

Các hợp kim cứng không chứa W.

Vì W và Co là 2 kim loại đắt tiền, nên người ta tìm cách thay thế WC bằng các cacbit khác, và thay chất liên kết Co bằng các kim loại khác như Ni, Cr, Nb, Al...

Các hợp kim chứa ít WC hoặc không chứa WC, rõ nên không phải là Co hoặc chứa ít Co có nhược điểm là độ bền thấp hơn, hoặc độ bền tương đương nhưng độ giòn cao hơn so với các hợp kim cứng tiêu chuẩn, nhưng có ưu điểm là rẻ tiền và chống ăn mòn tốt hơn. Tính chất và thành phần một số hợp kim loại này cho ở bảng 7-9, 7-10 và 7-11.

Bảng 7-9. TÍNH CHẤT MỘT SỐ HỢP KIM CỨNG CACBIT CRÔM CỦA MỸ

Thành phần (%)			Mật độ (g/cm ³)	Độ cứng (HRA)	Giới hạn bền uốn (KG/mm ²)
Cr ₃ C ₂	TiC	Ni			
89	-	11	6,97	89,0	70
84	-	16	7,00	86,5	84
70	15	15	6,50	87,5	70

Bảng 7-10. THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT MỘT SỐ HỢP KIM CỨNG KHÔNG CHỨA W

Thành phần hợp kim (%)	Mật độ (g/cm ³)	Độ cứng (HRA)	Giới hạn bền uốn (KG/mm ²)
68,8TiC + 17,2ZrC + 14Co	5,51	92,5	75-82
51,6TiC + 34ZrC + 14Co	6,65	88,5	65-69
69,6TiC + 17,4NbC + 12Ni + 1Cr	5,6	89	84-90
72TiC + 18NbC + 10Co	5,6	91	70-80
35TiC + 54NbC + 10Co	6,1	90	70-80
18TiC + 72NbC + 10Co	7,2	89	75-85
42,5TiC + 42,5TaC + 15Ni	8,7	89	80-90
42,5TaC + 42,5Mo ₂ C + 15Ni	10,6	87	60-70

Bảng 7-11. THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT MỘT SỐ HỢP KIM KHÔNG CHỨA W CÓ 10% Co

Thành phần hợp kim (%)	Mật độ (g/cm ³)	Độ cứng (HRA)	Giới hạn bền uốn (KG/mm ²)	Màu sắc mặt gãy
90TiC + 10Co	4,96	91-92	80-90	Xám tối
90ZrC + 10Co	6,83	90-91	70-80	Vàng nhạt
90HfC + 10Co	11,58	89-90	90-110	Vàng nhạt bóng
90VC + 10Co	5,45	87-89	60-80	Bạc ánh bóng
90NbC + 10Co	7,74	88-89	90-100	Tím nâu
90TaC + 10Co	13,00	85-87	70-90	Màu vàng róng
90Cr ₃ C ₂ + 10Co	6,73	84-86	50-70	Xám nhạt bóng
90Mo ₂ C + 10Co	9,06	86-87	50-70	Xám nhạt
90WC + 10Co	14,41	89-91	160-180	Xanh xám tro

Chú thích : Thiêu kết trong chân không.

7.3.8. Các dụng cụ cát gạt bằng gốm

Các dụng cụ cát gạt bằng gốm chế tạo trên cơ sở Al₂O₃, cho thêm các thành phần khác ở dạng oxit, hoặc kim loại nguyên chất, hoặc ở dạng cacbit.

Tùy thuộc chất cho thêm, gốm cát gọt được chia thành 3 nhóm :

1- Gốm tinh khiết Al_2O_3 chứa không dưới 97- 99,5%, còn lại là Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , $MgO-SiO_2$, MgF_2 có pha thủy tinh.

2- Vật liệu kết hợp giữa Al_2O_3 và kim loại như Mo (2-10%).

3- Gốm oxit-cacbit. Thí dụ : $60\%Al_2O_3 + 40\%Mo_2C$; $60\%Al_2O_3 + 20\%Mo_2C + 20\%WC$; $80\%Al_2O_3 + 10\%Mo_2C + 10\%WC$; $90\%Al_2O_3 + 5\%TiC + 5\%Mo_2C$.

Dụng cụ cát gọt bằng gốm có các ưu điểm :

- Tổ chức hạt ban đầu rất nhỏ,
- Khi thiêu kết hạt không lớn lên,
- Các chế độ thiêu kết ổn định và không có lỗ xốp,
- Pha thủy tinh hóa với lượng nhỏ nhưng làm cho quá trình gia công dễ dàng và tạo gốm đặc hoàn toàn khi thiêu kết,
- Công nghệ ép và thiêu kết dễ dàng,
- Sử dụng ép nóng,
- Có thể cải thiện tính chất của Al_2O_3 bằng cách cho thêm Cr_2O_3 .

Để chế tạo gốm đầu tiên tạo bột Al_2O_3 bằng cách dùng đất sét ở dạng ướt nghiền mịn đến độ hạt $1-3\mu m$. Loại các tạp chất bằng axit sau đó nghiền nhỏ và sấy khô. Nếu trong hỗn hợp có lẫn cacbit thì quá trình sấy càng dễ dàng. Ép nóng hỗn hợp và thiêu kết ở nhiệt độ $1800-1950^\circ$ trong môi trường oxi hóa, trung tính hoặc hoàn nguyên tùy thuộc vào thành phần của hỗn hợp.

Trong bảng 7-12 dẫn ra thành phần một số gốm làm dụng cụ cát tính theo các nguyên tố cho vào (không tính thành phần cơ bản là Al_2O_3).

Bảng 7-12. CÁC CẤU TỬ CƠ BẢN CỦA VẬT LIỆU GỐM LÀM DỤNG CỤ CÁT

Ký hiệu qui ước	Thành phần (%)					Mật độ (g/cm^3)
	C	Si	Ti	W	Mo	
A	0,54	0,6	11,8	-	-	3,92
B	0,1	7,1	-	-	-	3,90
C	0,1	0,9	-	-	-	3,81
D ₁	3,2	2,2	21,0	2,9	10,0	4,52
D ₂	1,7	3,2	-	18,0	10,0	5,34
E	0,02	3,7	-	-	-	3,90
F	0,1	2,6	-	-	-	3,72
G	2,7	6,7	-	45,5	0,5	6,9
H	0,16	2,3	2,0	-	-	3,61
Chú thích : còn lại là Al_2O_3						

Bảng 7-13. SO SÁNH MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA CÁC VẬT LIỆU LÀM DAO CẮT GỌT

Đặc tính	Thép gió	Hợp kim cứng thương phẩm	Hợp kim cứng các mác đặc biệt	Gốm cắt gọt	Dao kim cương
Mật độ (g/cm^3)	8,0-9,0	9,0 - 15,0	9,0-5,0	3,8-4,2	3,52
Độ cứng HV	750-800	1200 - 1900	1600-2300	1500-2200	8000-10.000
Độ cứng tổ vi			đến 3200	đến 2800	
Giới hạn bền uốn (KG/mm^2) ở 20°	300-400	260 - 90	90-60	60-30	-30
ở 1000°C	(-50)	140 - 80	70-50	60-30	-30
Giới hạn bền nén (KG/mm^2)	350-400	400 - 590	400- 300	280- 320	-200
Modun đàn hồi (KG/mm^2)	-21.000	45.000 - 67.000	45.000-67.000	35.000-38.000	-90.000
Hệ số giãn nở nhiệt $\times 10^{-6}$	-12	5,0 - 7,0	6,5-8,0	6,3-8,0	0,9-1,2

Bảng 7-13 cho thấy rằng đối với gốm cắt gọt có độ bền uốn không cao $\sigma_u = 30-50KG/mm^2$, một số đến $60KG/mm^2$ nhưng đặc biệt là ở 1000°C độ bền này và cả tính cứng nóng không giảm trong lúc đó tính chất này ở thép chỉ giữ đến 500°C, hợp kim cứng chỉ giữ đến 700°C.

So sánh tốc độ cắt gọt của các dao gốm như sau :

Nếu lấy tốc độ cắt gọt của thép gió làm đơn vị thì tốc độ cắt gọt của hợp kim cứng có độ bền uốn khoảng $120-150KG/mm^2$ là gấp 6 lần, trong lúc đó với gốm cắt gọt có độ bền uốn $60- 80KG/mm^2$ sẽ có tốc độ cắt gọt gấp 12-18 lần, và tốc độ cắt gọt của dao kim cương cũng gấp 12-18 lần.

Các dao cắt gọt bằng gốm có nhược điểm là khó hàn vì không thấm ướt kim loại, nên nếu hàn các tấm gốm vào cán dao thép sẽ gây ứng suất lớn làm lưỡi dao dễ gãy hoặc tấm gốm dễ bong ra, thường dùng đồ gá đặc biệt để kẹp. Hình dáng của đồ kẹp phụ thuộc hình dáng của tấm gốm. Đồ kẹp phải sao cho không gây ra ứng suất uốn.

Dao gốm có khả năng cắt gọt với tốc độ $600-700 m/phút$, thường dùng để cắt gọt gang bị biến trắng và các vật liệu có phoi ngắn hoặc gia công bằng dao hợp kim cứng thì gặp khó khăn như các vật liệu có hạt mài, chất dẻo, êbonit, graphit... Khi cắt gọt các vật liệu này bằng dao gốm có thể cắt với tốc độ cao, tiết diện phoi nhỏ nhưng lượng ăn dao lớn.

7.3.9. Hợp kim tiếp xúc

Trong lĩnh vực kỹ thuật điện, hợp kim tiếp xúc được dùng rộng rãi. Hợp kim tiếp xúc chế tạo theo phương pháp luyện kim bột là phương pháp tối ưu vì nó đạt được giá trị kinh tế cao nhất và đạt nhiều chỉ tiêu kỹ thuật mà phương pháp luyện nấu chảy khó đạt được vì hợp kim tiếp xúc thường chế tạo bằng các kim loại đắt tiền như Ag, Re, Cd, W, Cu, v.v...

Theo điều kiện làm việc, hợp kim tiếp xúc được chia làm 4 nhóm :

1. Độ chính xác thấp, dùng trong kỹ thuật thông tin, radio...
2. Nối mạch dòng một chiều hoặc xoay chiều cường độ dòng điện đến 15A.
3. Nối mạch có cường độ dòng đến 100A, điện áp đến 440V để phòng dập tắt hồ quang.
4. Tiếp điểm không khí hay tiếp điểm dầu, dành cho công suất lớn.

Phụ thuộc vào điều kiện làm việc của các tiếp điểm, vật liệu để chế tạo các tiếp điểm cần phải có các yêu cầu sau :

1. Điện trở tiếp xúc cao ở các chế độ làm việc khác nhau và điện trở ổn định trong thời gian dài.
2. Điện trở nhiệt cao, bảo đảm ít bị nóng trong quá trình làm việc, không bị biến mềm, nóng chảy hay bay hơi, có độ bền nóng vừa đủ.
3. Các nguyên tử chuyển vị ít, tạo điều kiện tiếp điểm ít mòn và cản trở sự tạo bước hay lõm trên tiếp điểm có thể dẫn đến hư hỏng khi ngắt mạch.
4. Ổn định hóa học và có tính chống lại sự tạo màng trên bề mặt làm thay đổi điện trở tiếp xúc theo thời gian. Khi quá nóng không được thay đổi thành phần hóa học và chuyển biến tổ chức.
5. Có độ bền cơ học cao ở nhiệt độ thường cũng như ở nhiệt độ cao, dễ gia công và ổn định khi va đập nhiệt.
6. Có tính chống hàn và chống dính cao, bảo đảm có thể đóng ngắt mạch điện nhiều lần.

Theo kết cấu, tất cả các loại tiếp điểm được chia làm 3 nhóm :

Nhóm 1 : Ngắt mạch và làm việc theo sự đóng mở chu kỳ của mạch điện có các miếng tiếp điểm rời nhau khi ngắt mạch.

Nhóm 2 : Theo thời gian làm việc trượt lên nhau không rời nhau.

Nhóm 3 : Không di chuyển, bảo đảm chỗ nối các dây dẫn cố định trong thời gian dài (kẹp, nối bu lông v.v...)

Thường chế tạo theo 2 dạng nhóm đầu.

Theo thành phần hóa học các hợp kim tiếp điểm được chia thành 3 nhóm : nhóm 1 : kim loại 1 cấu tử; nhóm 2 : kim loại 2 cấu tử và nhóm 3 : kết hợp kim loại và phi kim loại.

Tiếp điểm kim loại 1 cấu tử thường dùng Ag, W, Pt, Mo... nhưng loại 1 cấu tử có nhược điểm là khó thỏa mãn các yêu cầu đa dạng của các tiếp điểm trong quá trình làm việc.

Thí dụ : vonfram có độ cứng cao, độ bền cao, ít có khuynh hướng bắn tia lửa và xói mòn điện là vật liệu tiếp xúc tốt nhưng vì có diện trở lớn và chống oxy hóa ở nhiệt độ cao kém nên ít được dùng ở dạng nguyên chất. Chỉ sử dụng khi tiếp điểm có tần số đóng mở cao và có áp lực tiếp xúc lớn.

Để chế tạo các tiếp điểm có độ chính xác thấp thường dùng đồng (Cu), để chế tạo các tiếp điểm có độ dẫn điện cao và ổn định hóa học cao dùng Pt, Au, Ag. Thông thường để chế tạo các tiếp điểm người ta phải dùng hợp kim bột nhiều cấu tử trong đó kết hợp các kim loại có tính dẫn điện cao như bạc, đồng và các nguyên tố có tính chịu nhiệt cao như W, Mo, Ni... Thí dụ các hỗn hợp W-Ag, W-Cu, Mo-Ag, Ag-Ni, W-Re, Re-Ag, Re-Cu, v.v...

Hợp kim W-Ag với lượng W chiếm 50-60% dùng cho các thiết bị điện cao áp, còn lượng W thấp dùng cho thiết bị hạ áp. Hợp kim W-Cu có thêm 2-3% Ni dùng cho máy cao áp trong môi trường dầu hoặc không bị oxy hóa, hoặc dùng cho máy tải năng, dòng lớn, tạo hồ quang mạnh như trong các máy hàn điện.

Hợp kim Ag-Ni dùng trong các công tắc tơ, rơ le điện tử, các máy điều chỉnh áp, các máy ngắt mạch điện áp cao nhưng công suất không cao.

Hợp kim Ag-CdO với lượng oxit cadmi 10-15% có ưu điểm CdO đập tắt hồ quang nhanh, có độ dẫn điện cao thường dùng trong các thiết bị hàng không, thiết bị thông tin.

Tiếp điểm chế tạo bằng Ag - graphit với lượng graphit 5% dùng trong các aptômat, đóng mạch không khí, rơ le tín hiệu, đảo mạch trong máy thu thanh v.v...

Hợp kim Cu-graphit làm chổi quét trong động cơ, máy phát chế tạo thành 3 lớp : lớp 1 là lớp làm việc có 5% graphit độ xốp 15%, lớp giữa 3% graphit, lớp dưới bằng đồng đỏ để dễ hàn.

Để làm các chổi trượt trong các dụng cụ đo chính xác dùng hợp kim Ag hoặc Cu với 2-50% graphit.

Để làm các chổi góp trong các máy điện điện áp thấp có thể dùng hợp kim Ag-Pd-Ni, Ag-CdO, Ag-CuO, Ag-C. Trong bảng 7-14 nêu ra thành phần, tính chất và công dụng một số hợp kim tiếp xúc.

7.3.10. Hợp kim từ

Phụ thuộc các đặc điểm về từ, thành phần và công nghệ chế tạo, tất cả các vật liệu gốm từ có thể chia làm : các vật liệu từ mềm, vật liệu từ cứng và vật liệu từ điện môi.

Bảng 7-14. THÀNH PHẦN, TÍNH CHẤT VÀ ỨNG DỤNG CÁC HỢP KIM GỒM TIẾP XÚC

Ký hiệu tập điểm	Thành phần hóa học (% khối lượng)	Điện trở suất ($\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$)	Độ dẫn nhiệt ($\text{W/cm}^\circ\text{C}$)	Độ cứng HB	Giới hạn bền kéo (KG/mm^2)	Mật độ (g/cm^3)	Phạm vi áp dụng
AgW 30	70 Ag + 30 W	0,023	3,4	70	$\sigma_n = 60$	12,0	Máy hàn, bộ phận điều khiển máy thu hình, công tắc đèn, thiết bị hàng không (công tắc tải nặng), máy kế toán, bộ điều khiển máy năng chuyển, dụng cụ gia đình, máy nắn dòng.
AgW 50	50 Ag + 47,5 W + 2,5 Ni	0,027	2,8	100	$\sigma_n = 65$	14,0	
AgW 60	40 Ag + 60 W	0,030	2,7	120	28	14,4	
AgW 70	30 Ag + 66,5 W + 3,5 Ni	0,035	2,6	140	40	14,5	
AgW 80	20 Ag + 80 W	0,040	2,4	220	52,5	16,3	
AgNi 1	99 Ag + 1 Ni	0,018	-	37	-	10,5	Thiết bị tự động, cầu dao, rơ le tín hiệu, công tắc đèn, thiết bị hàng không, máy đếm điện tử, công tắc bộ ổn nhiệt và dây điện trở, công tắc trượt điện thế kế, thiết bị đường sắt, bộ điều chỉnh ánh sáng, bộ điều khiển máy thu hình v.v...
AgNi 10	90 Ag + 10 Ni	0,018	-	50	16	10,1	
AgNi 20	80 Ag + 20 Ni	0,020	-	60	-	9,9	
AgNi 30	70 Ag + 30 Ni	0,025	-	74	-	9,6	
AgNi 40	60 Ag + 40 Ni	0,032	3,2	100	27	9,5	
CuW 20	80 Cu + 20 W	0,024	3,1	100	$\sigma_n = 65$	9,86	Kẹp que hàn hồ quang, Bộ biến đổi dòng.
CuW 50	50 Cu + 47,5 W + 2,5 Ni	0,040	2,5	140	$\sigma_n = 96$	12,0	
CuW 70	30 Cu + 67 W + 3 Ni	0,049	1,8	180	$\sigma_n = 130$	14,0	
CuW 80	20 Cu + 80 W	0,050	1,0	220	-	15,75	
AgCd 5	95 Ag + 5 CdO	0,019	3,8	61	12	10,25	
AgCd 10	90 Ag + 10 CdO	0,022	3,7	63	11,2	9,7	Kẹp que hàn hồ quang, máy rung vô tuyến, thiết bị hàng không, cầu dao tải trọng lớn, cơ cấu bảo vệ động cơ, statô, máy lạnh, ngắt mạch nhiệt.
AgCd 15	85 Ag + 15 CdO	0,027	3,26	65	10,5	9,6	
AgCd 22	75,5 Ag + 22 CdO	0,060	-	60	-	9,5	
Ni1	+ 0,5 Ni						

7.3.10.1. Vật liệu từ mềm

Vật liệu từ mềm có độ thấm từ ban đầu và độ thấm từ cực đại cao, lực kháng từ nhỏ. Khả năng từ hóa nhanh trong từ trường và có độ cảm ứng từ cao khi từ áp thấp. Tổn thất từ nhỏ khi khử từ trong dòng điện xoay, có đường từ trễ hẹp và có diện trở lớn. Các đặc tính từ ổn định theo thời gian và ở một số vật liệu này giữ được giá trị từ thẩm không đổi trong một giới hạn từ áp xác định.

Tính chất từ của vật liệu từ mềm phụ thuộc nhiều vào độ chính xác của thành phần. Sự sai lệch tuy rất nhỏ về thành phần, các tạp chất, sự có mặt của ứng suất bên trong vật liệu đều làm thay đổi mạnh tính chất từ.

So sánh giữa hợp kim gồm và hợp kim nấu chảy thì tính chất từ không thua kém gì nhau, nhưng hợp kim gồm có ưu điểm là có độ sạch và độ chính xác về thành phần cao hơn nên bảo đảm nhận được các tính chất từ đồng đều hơn.

Nhược điểm của vật liệu gồm từ mềm là giá thành vật liệu ban đầu cao so với vật liệu từ chế tạo theo phương pháp đúc nấu chảy. Do đó vật liệu gồm từ mềm chỉ dùng chế tạo các chi tiết có kích thước nhỏ hoặc các chi tiết lớn có hình dáng phức tạp mà chế tạo theo phương pháp đúc phải tốn nhiều vật liệu do phải cắt bỏ khi gia công cơ khí.

Thường dùng các hợp kim trên cơ sở sắt. Cho thêm Si làm tăng điện trở và cải thiện tính từ: tăng độ thấm từ, giảm tổn thất do từ trễ và dòng điện xoáy. Vì điện trở tương đối lớn nên tổn thất riêng của vật liệu gồm Fe-Si chỉ dùng cho các máy sử dụng dòng điện xoay chiều trong đó sự tổn thất này không đáng kể.

Hợp kim Fe-Ni nhóm permalloy có độ thấm từ rất cao trong từ trường yếu. Cho thêm vào hợp kim permalloy các nguyên tố Mo và Cu cũng làm tăng tính chất từ. Thí dụ hợp kim gồm bột sắt với 77% Ni thêm 4% Mo và 5% Cu có độ thấm từ không nhỏ hơn 25.000 gauss/oersted.

Bảng 7-15 dẫn ra tính chất của một số hợp kim loại này.

Bảng 7-15. TÍNH CHẤT TỪ CỦA CÁC MẪU VÒNG KIM LOẠI GỒM TỪ Φ 34 x 25 x 5 TRONG TỪ TRƯỜNG CỐ ĐỊNH.

Vật liệu	Độ từ thẩm cực đại $\epsilon \cdot 10^4$ henri/m	Cảm ứng từ T trong từ trường có cường độ (A/m)			Cường độ kháng từ (A/m)	Điện trở suất ($\rho \cdot 10^6$ $\Omega \cdot m$)	Mật độ (g/cm^3)
		80	800	8000			
Sắt	50	0,35	1,34	1,68	80	0,1	7,4
Fe-Si có % Si : 4	73	0,57	1,34	1,67	48	0,7	7,3
6,5	100	0,75	1,27	1,56	32	1,0	7,2

7.3.10.2. Vật liệu từ cứng (nam châm vĩnh cửu)

Để chế tạo các nam châm vĩnh cửu người ta sử dụng các hợp kim từ cứng. Các vật liệu này có lực kháng từ (Hc) cao, cảm ứng từ dư (Br) cao và độ thấm từ không cao. Vật liệu từ cứng có chất lượng cao thường có tổ chức dị pha gồm các pha có tính chất rất khác nhau.

Các chỉ số của tính chất từ cao nhất khi trong hợp kim tồn tại các phần tử kháng từ ở dạng kéo dài xen vào giữa nền không có tính sắt từ.

Để tạo được tổ chức như vậy có 2 cách : nhiệt luyện và thiêu kết hỗn hợp bột không tạo dung dịch rắn.

Phương pháp nhiệt luyện dùng cho các hợp kim khi nung nóng các nguyên của hợp kim hòa tan hoàn toàn vào nhau, khi tôi và lão hóa tiếp theo chúng sẽ tiết ra các pha có tính chất rất khác nhau.

Phương pháp luyện kim bột bảo đảm tạo nam châm vĩnh cửu với các pha khác nhau không hòa tan vào nhau cả khi thiêu kết cũng như tạo thành vật liệu gồm các pha cứng phân tán trên cơ sở hệ thống Fe-Ni-Al gọi là hợp kim alni, alnico, magnico, cunico, cunife... Thành phần và tính chất của một số hợp kim này trình bày trên bảng 7-16.

Bảng 7-16.

Hợp kim	Thành phần hóa học						Lực kháng từ Hc Oersted	Cảm ứng từ dư Br $\cdot 10^2$ gauss	Năng lượng từ W $\cdot 10^4$ éc/cm ³	Mật độ (g/cm ³)
	Ni	Al	Cu	Co	Fe	Khác				
AlNi	23	12	-	-	65	-	300 - 350	63 - 67	3 - 4	6,7 - 7,0
AlNi	25	13	4	-	58	-	450 - 550	50 - 60	3,5 - 4,5	6,7 - 7,0
AlNiCo	24	13	4	3	56	-	550 - 650	52 - 62	4 - 5	6,7 - 7,0
AlNiCo	17	10	6	12,5	54,5	-	500 - 600	55 - 65	4,5 - 5,5	6,8 - 7,1
AlNiCo	17	10	6	12,5	54	Ti, Zr	550 - 650	60 - 70	4,7 - 5,7	6,8 - 7,1
Magnico	15	8	3	24	49	1 Ti	550 - 650	95 - 100	10,5 - 12	6,9 - 7,2
Magnico	14	7,5	3,5	34	35,5	5,5 Ti	1350	75 - 85	12 - 14	6,9 - 7,2
Magnico	14	7,5	4	38	29	7,5 Ti	2000	70 - 80	16 - 18	6,9 - 7,2
Cunico	23	-	48	29	-	-	700 - 750	30 - 35	3 - 3,5	7,6 - 8,0
Cunico	24	-	35	41	-	-	550	45 - 48	4 - 4,5	7,7
Cunife	20	-	60	-	20	-	320 - 380	25 - 28	1,8 - 2	7,7
Co-Pt	-	-	-	23	-	77 Pt	4000 - 4500	45 - 50	12,5 - 13,5	14,5
Co-PtB	-	-	-	23	-	77 Pt	4500 - 5000	60 - 80	30 - 32	14,0 - 15,0
Ag-Mn-Al		4,4				86,8 Ag 8,8 Mn	4500 - 5500	4 - 5	-	8,4 - 8,6
Fe- Co-Mo	-	-	-	17	12	71 Mo	250 - 280	65 - 95	3,5 - 3,6	7,4

Chú thích cho bảng 7-16 : $1 \text{ KJ/m} = 12,5 \text{ E (Oxyed)}$,

$1 \text{ T} = 10^4 \text{ gauss}$,

$1 \text{ KJ} = 10^4 \text{ act/cm}^3$.

7.3.10.3. Vật liệu từ điện môi hay còn gọi là vật liệu từ kim loại chất dẻo là loại vật liệu gồm các pha sắt từ trên nền chất dẻo là pha điện môi.

Vật liệu từ điện môi chia làm 2 loại : vật liệu từ mềm và vật liệu từ cứng.

Vật liệu từ mềm chế tạo trên cơ sở bột sắt điện phân hoặc bột sắt hoàn nguyên, bột hợp kim pecmalôi, bột hợp kim Al-Si-Fe, v.v...

Bột kim loại trộn với chất điện môi (thường dùng nhựa fenol) ép dưới áp lực khoảng 500 MPa , thiêu kết ở $120 - 180^\circ \text{C}$ giữ nhiệt vài giờ nhận được nam châm có kích thước khá chính xác.

Chất điện môi là màng cách điện. Màng phải đủ cứng, bền, đàn hồi và chống biến dạng của chi tiết. Ngoài ra nó phải chịu nhiệt.

Tính chất từ phụ thuộc độ sạch của vật liệu ban đầu, thành phần hỗn hợp và kích thước của các phần tử sắt từ.

Vật liệu từ điện môi trên cơ sở sắt cacbonin dùng chế tạo các cuộn cảm ứng thiết bị thông tin, lõi cuộn mạch cảm ứng và các cuộn cảm thiết bị vô tuyến.

Vật liệu từ cứng là các nam châm vĩnh cửu chế tạo trên cơ sở bột hợp kim alni, alnico, bột Mn-Al hoặc bột $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{BaO}$ dùng nhựa fenol làm chất điện môi.

Nam châm bari tạo pha ferit bari $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ khác với ferit trong vật liệu từ mềm là không phải mang lập phương mà là mang lục giác dị hướng theo một trục. Cấu trúc như vậy vật liệu có tính khử sắt từ không được bù do đó có cảm ứng từ dư nhỏ.

Nam châm bari so với các nam châm ở trạng thái đúc có lực kháng từ lớn, cảm ứng từ dư nhỏ. Trên đường cong từ hóa điểm ứng với giá trị năng lượng từ hóa cực đại đạt được giá trị lớn. Do đó nam châm bari thuận lợi để chế tạo các nam châm dạng đĩa, dạng bánh xe. Điện trở suất của nam châm bari gấp hàng triệu lần so với các nam châm kim loại nấu chảy do đó loại trừ được khả năng xuất hiện các dòng điện xoáy, cho phép nam châm sử dụng trong các mạch điện có tần số cao. Điều quan trọng nữa là nam châm bari được chế tạo từ các vật liệu rẻ tiền. Giá thành rẻ gấp 10 lần so với các nam châm alnico.

Bảng 7-17 nêu lên thành phần và tính chất một số nam châm vĩnh cửu nhóm alni, alnico và nam châm bari.

Bảng 7-17. TÍNH CHẤT TỪ CỦA CÁC NAM CHÂM VĨNH CỬU KIM LOẠI - CHẤT DẸO

Vật liệu	Thành phần hóa học (% khối lượng)	Cảm ứng từ đủ (gauss)	Lực kháng từ (oersted)	Năng lượng từ (erg/cm³)	Mật độ (g/cm³)
Alni	15 Al + 24 Ni + 4 Cu + 57 Fe	2900	470	16.000	5,0 - 5,5
Alnico	9 Al + 20 Ni + 15 Co + 4 Cu + 52 Fe	3300	550	23.000	5,3 - 5,5
Mn-Al	71,3 Mn + 28,7 Al	1900 - 2200	1400	21.000	4,2 - 4,3
Ferit bari	14 BaO + 88 Fe ₂ O ₃	1700	1450	24.000	4,0

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1- Bài giảng chuyên môn silicat (phần thủy tinh) - Bộ môn silicat ĐH Bách Khoa Hà Nội, 1974.
- 2- Hoàng Trọng Bá - Giáo trình Vật liệu mới - Đại học Sư phạm kỹ thuật TP. Hồ Chí Minh, 1994.
- 3- Lê Công Dưỡng và các đồng nghiệp - Kim loại học - Đại học Bách Khoa Hà Nội, 1986.
- 4- Nguyễn Quốc Tín, Phạm Lê Dũng - Keo dán - NXB KHKT, Hà Nội, 1985.
- 5- Kỹ thuật sản xuất chất dẻo - ĐH Bách Khoa Hà Nội, 1970.
- 6- Kỹ thuật sản xuất cao su - ĐH Bách Khoa Hà Nội, 1970.
- 7- Ermacov X.X, Vyaznicov N.F. - Metallo - Keramitsexkie detaliv masino - xtroenii - Leningrad, 1975.
- 8- Bryan R. Noton - Engineering application of composites V3, Academic Press New York and London - 1974. Bản dịch tiếng Nga - Matxcova, 1978.
- 9- Rawson H. Inorganic glass - forming systems Academic Press London and New York 1967. Bản dịch tiếng Nga "Mư" Matxcova, 1970.
- 10- Kirpitsnicov P.A. Averko - Antonovits L.A. Khimia i tekhnologia xintetitseskovo kaotsuka, "Khimia", Leningrad, 1975.
- 11- Kiffer R. Benezovxki F. Tverduie xplavu. "Metalurghia", Matxcova, 1971.
- 12- Lakhtin I.U.M, Leonchieva V.P. Materialovedenie, "Masinoxtroenie", Matxcova, 1980.
- 13- Portnoi K.I, Babits B.N. Dixperxnouprotsnennuie materialu, "Masinoxtroenie", Matxcova, 1974.
- 14- Ivanko A.A. Tverdoxch;
- 15- Trizno M.X. Moxcalev E.V. Klei i Kleivanie, "Khimia", Leningrad, 1980.
- 16- Xpravotsnik po electrotekhnitsexkim materialam, Tom 1 và 2, "Energhia", Matxcova, 1974.
- 17- Xpravotsnik po plastitsexkim maxam, "Khimia", Matxcova, 1975.

MỤC LỤC

	Trang
Lời nói đầu	3
Chương 1. Những khái niệm về vật liệu polime	5
1-1. Phân biệt các vật liệu cơ khí	5
1-2. Khái niệm về polime	5
1-3. Phân loại polime	6
1-4. Tính chất của polime	12
Chương 2. Chất dẻo	23
2-1. Thành phần, tính chất và phân loại	23
2-2. Các chất dẻo nhiệt dẻo	26
2-2-1. Các phương pháp gia công nhựa nhiệt dẻo	26
2-2-2. Các chất dẻo nhiệt dẻo không phân cực	39
2-2-3. Các chất dẻo nhiệt dẻo phân cực	45
2-3. Các chất dẻo nhiệt rắn	58
2-3-1. Chất liên kết	58
2-3-2. Chất dẻo nhiệt rắn độn bột	60
2-3-3. Chất dẻo nhiệt rắn độn sợi	61
2-3-4. Các chất dẻo lớp (chất dẻo độn tấm)	62
2-3-5. Các chất dẻo độn khí	64
Chương 3. Vật liệu kết hợp (composite)	65
3-1. Cấu tạo và tính chất chung	65
3-2. Các loại vật liệu kết hợp thông dụng	68
3-2-1. Sợi thủy tinh	68
3-2-2. Sợi cacbon	68
3-2-3. Sợi bo	70
3-2-4. Sợi hữu cơ	72
3-2-5. Kim loại bọc sợi	72
Chương 4. Cao su	74
4-1. Khái niệm chung, cấu tạo, thành phần và phân loại	74
4-2. Cao su thiên nhiên	75
4-3. Cao su divinyl (C_4H_6) _n	76

4-4. Cao su poliizopren	77
4-5. Cao su etylenpropylen	77
4-6. Cao su divinylstyren	78
4-7. Các chất phụ gia cho vào cao su	79
4-8. Gia công cao su	82
4-9. Các loại cao su công dụng đặc biệt	83
4-9-1. Cao su chịu dầu mỡ	83
4-9-2. Cao su chịu nhiệt	86
4-9-3. Cao su chịu ánh sáng	87
4-9-4. Cao su chống mài mòn	88
Chương 5. Vật liệu keo	89
5-1. Khái niệm, thành phần và phân loại keo	89
5-1-1. Độ bền của mối dán	89
5-1-2. Thành phần của keo	93
5-1-3. Phân loại keo	94
5-2. Các loại keo công nghiệp	95
5-2-1. Keo trên cơ sở các polime nhiệt rắn	95
5-2-1-1. Keo phenol	95
5-2-1-2. Keo từ nhựa amin	96
5-2-1-3. Keo từ nhựa epoxi	97
5-2-1-4. Keo poliuretan	99
5-2-1-5. Keo từ nhựa polieste	100
5-2-1-6. Keo silic hữu cơ	101
5-2-2. Keo trên cơ sở các polime nhiệt dẻo	101
5-2-2-1. Keo poliolefin	102
5-2-2-2. Keo từ polime và copolime của vinylclorua	102
5-2-2-3. Keo polivinylaxetat	103
5-2-2-4. Keo polivinylbutiral	103
5-2-2-5. Keo từ dẫn xuất của axit acrylic và metacrylic	104
5-2-2-6. Keo từ poliamid	104
5-2-3. Keo elastome	106
5-3. Kỹ thuật dán	107
Chương 6. Thủy tinh vô cơ	109
6-1. Thủy tinh vô cơ	109
6-2. Xi tan	112
6-3. Nấu thủy tinh	114

6-3-1. Nguyên liệu để nấu thủy tinh	114
6-3-2. Quá trình nấu thủy tinh	116
6-4. Tạo hình các sản phẩm thủy tinh	118
6-4-1. Tạo hình bằng phương pháp kéo	119
6-4-2. Tạo hình bằng phương pháp cán	121
6-4-3. Tạo hình bằng phương pháp thổi	121
6-4-4. Tạo hình bằng ép	121
6-4-5. Tạo hình bằng phương pháp ly tâm	122
6-5. Nhiệt luyện thủy tinh	122
6-5-1. Ủ thủy tinh	122
6-5-2. Tôi thủy tinh	123
6-6. Các loại thủy tinh	124
6-6-1. Thủy tinh dân dụng	124
6-6-2. Thủy tinh chịu hóa học và chịu nhiệt	126
6-6-3. Thủy tinh quang học	128
6-6-4. Thủy tinh điện chân không	130
6-6-5. Thủy tinh sợi và sợi thủy tinh	133
6-6-6. Thủy tinh xây dựng	137
6-6-7. Các loại thủy tinh đặc biệt	142
Chương 7. Vật liệu gốm	145
7-1. Khái niệm về vật liệu gốm	145
7-2. Quá trình chế tạo chi tiết bằng vật liệu gốm	147
7-3. Các loại hợp kim gốm	149
7-3-1. Vật liệu gốm xốp làm tấm lọc	149
7-3-2. Vật liệu gốm xốp công dụng đặc biệt	151
7-3-3. Vật liệu gốm xốp chống ma sát	151
7-3-4. Vật liệu gốm đặc	153
7-3-5. Vật liệu ma sát	159
7-3-6. Vật liệu gốm đặc công dụng đặc biệt	160
7-3-7. Hợp kim gốm làm dụng cụ cắt gọt	165
7-3-8. Các dụng cụ cắt gọt bằng gốm	169
7-3-9. Hợp kim tiếp xúc	172
7-3-10. Hợp kim từ	173
Tài liệu tham khảo	179
Mục lục	180

SỬ DỤNG VẬT LIỆU PHI KIM LOẠI TRONG NGÀNH CƠ KHÍ

HOÀNG TRỌNG BÁ

<i>Chịu trách nhiệm xuất bản</i>	:	PTS. Tô Đăng Hải
<i>Biên tập</i>	:	Phạm Thị Thanh Hiền
<i>Sửa bài</i>	:	Việt Cường
<i>Về bìa</i>	:	Nguyễn Khoa
<i>Trình bày</i>	:	Thụy Vũ

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

70 Trần Hưng Đạo, Hà Nội

CHI NHÁNH TẠI TP. HỒ CHÍ MINH

28 Đồng Khởi, Q.1 - ĐT : 8225062

12 Hồ Huân Nghiệp, Q.1 - ĐT : 8290228

Mã số $\frac{604}{\text{KHKT-98}}$ 290 - 114 - 98

—
In

In 500 cuốn, khổ 14,5 x 20,5 tại Nhà máy in Nông nghiệp - PTNT. Giấy phép xuất bản 290-114 cấp ngày 22/4. In xong nộp lưu chiểu tháng 6/1998.

