

Министерство образования и науки Украины
Сумский государственный университет

Юскаев В.Б.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Утверждено ученым советом
Сумского государственного университета
как учебное пособие

Сумы
Издательство СумГУ
2006

ББК 35.719
Ю 89
УДК 621.76(075.2) + 678.5(075.8)

Рецензенти:

канд. техн. наук, проф. Євтушенко А.О.
канд. техн. наук, доц. Алексєєв О.М.

Рекомендовано до друку вченою радою
Сумського державного університету
як навчальний посібник
(протокол № 5 від 21 грудня 2006 року)

Юскаєв В.Б.
Ю 89 Композиційні матеріали: Навчальний посібник. – Суми:
Видавництво СумДУ, 2006. – 199 с.

ISBN 966-657-100-5

У посібнику розглянуті методи одержання та властивості композиційних матеріалів - армованих металів, керамічних матеріалів, пластмас та евтектичних композиційних матеріалів.

Посібник рекомендований для студентів спеціальності «Прикладне матеріалознавство», що вивчають дисципліну «Порошкові та композиційні матеріали».

ББК 35.719

ISBN 966-657-100-5

© Юскаєв В.Б. 2006
© Видавництво Сумського
державного університету, 2006

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	С. 5
1 Основные определения и классификация композиционных материалов	12
1.1 Классификация КМ по материалам матрицы и армирующих компонентов	13
1.2 Классификация КМ по структуре: геометрии и расположению компонентов структурных составляющих	14
1.3 Классификация КМ по методам получения	19
1.4 Классификация КМ по назначению	19
2 Характеристики однонаправленных КМ	20
2.1 Упругие характеристики КМ	20
2.2 Прочность однонаправленных КМ с непрерывными волокнами в направлении армирования	22
2.3 Оптимальная объемная доля волокон	23
2.4 Влияние ориентации волокон на прочность однонаправленных КМ при растяжении	27
2.5 Прочность при растяжении КМ, армированных дискретными волокнами	29
2.6 Прочность КМ при сжатии	31
2.7 Вязкость разрушения КМ	33
3 Виды, свойства и технологические методы получения армирующих компонентов	38
3.1 Требования, предъявляемые к волокнам	38
3.2 Нитевидные кристаллы	39
3.3 Металлические проволоки	44
3.4 Неорганические поликристаллические волокна	47
3.5 Виды армирующих элементов	56
4 Технологические методы получения металлических КМ	58
4.1 Межфазное взаимодействие в КМ	58
4.1.1 Термодинамическая и кинетическая совместимость компонентов	58

4.1.2	Виды межфазного взаимодействия	60
4.1.3	Типы связей между компонентами	61
4.2	Получение металлических КМ армированных нитевидными кристаллами	62
4.2.1	Подготовка нитевидных кристаллов	62
4.2.2	Объединение волокон с матрицей	64
4.3	Получение металлических КМ, армированных волокнами	65
4.3.1	Очистка поверхности волокон и матрицы	66
4.3.2	Объединение волокон и матрицы. Получение компактных МКМ	66
5	Металлические композиционные материалы	79
5.1	Требования, предъявляемые к матрицам	79
5.2	Матричные материалы	80
5.3	Свойства МКМ	87
5.4	Области применения МКМ	108
6	Эвтектические КМ	112
6.1	Эвтектические материалы на основе алюминия	112
6.2	Эвтектические материалы на основе никеля	114
7	Керамические композиционные материалы	116
8	Полимерные КМ	121
8.1	Молекулярная структура полимеров. Классификация полимеров	121
8.2	Термомеханические свойства полимеров	128
8.3	Компоненты ПКМ	137
8.3.1	Полимерные матрицы	137
8.3.2	Наполнители ПКМ	141
8.4	Получение ПКМ и методы переработки их в изделия	158
8.5	Свойства армированных ПКМ	181
	Список литературы	197

ВВЕДЕНИЕ

Знакомство со свойствами многих материалов в окружающем нас мире позволяет говорить об их необычности. Если металлы со свойственной им высокой прочностью и пластичностью являются для нас привычными, то имеется значительная группа материалов, поражающая необычным сочетанием свойств разнородных материалов.

Так, железобетон позволяет сооружать конструкции, выдерживающие большие изгибающие нагрузки, которые противопоказаны исходному бетону, - он растрескивается при достаточно небольших изгибающих нагрузках. Сравнение прочности стержней из древесины и бамбука показывает, что бамбук приблизительно в два раза более прочен и гибок. Эти особенности в течение длительного времени использовали при изготовлении шестов для прыжков, для изготовления корабельных мачт и т.д. Необыкновенным сочетанием прочности, жесткости и легкости характеризуются кости животных и человека. Особенно высоки характеристики трубчатых костей птиц, имеющих минимальный вес. Изготовленные из любого из известных материалов подобные изделия имели бы большую массу. Вулканическая лава, обладая химическим составом достаточно хорошо известных горных пород, характеризуется очень низкой плотностью в сочетании с достаточной прочностью и хорошими теплоизоляционными свойствами, предопределяющими возможность применения в строительстве. Такие материалы, сочетающие в себе свойства, присущие порознь нескольким материалам, называются обычно композиционными материалами (КМ).

История возникновения искусственных КМ восходит к истокам цивилизации, когда человек начал сознательно конструировать новые материалы. Уже на ранних стадиях развития цивилизации он использовал для строительства кирпич из глины, в которую замешивалась солома, придававшая повышенную прочность. Использование природных битумов позволило повысить водостойкость природных материалов и изготавливать суда из камыша, пропитанного битумом. Прослеживается аналогия между изготовлением боевых луков у кочевников с использованием нескольких

слоев из дерева, рога, шелка, скрепляемых с помощью клея, и современными металлодеревотканевыми слоистыми конструкциями, соединяемыми отверждающимися смолами. Одним из наиболее ярких примеров такого рода является материал фиберглас из стеклянных волокон, скрепленных полимерным связующим, структура которого повторяет структуру бамбука, где непрерывные волокна из целлюлозы находятся в более пластичной матрице с низким модулем (рис. 1).

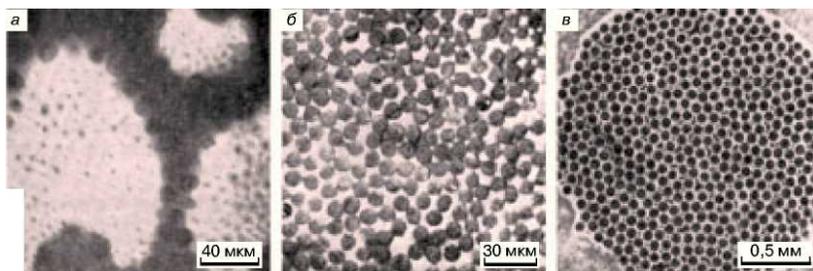


Рисунок 1 - Микроструктура различных КМ (сечение поперек армирующих элементов): а - бамбук; б - стеклопластик; в – КМ из меди, армированной вольфрамовой проволокой [6]

Приведенные примеры позволяют выделить то общее, что объединяет КМ, а именно - эти материалы являются результатом объемного сочетания разнородных компонентов, один из которых пластичен (связующее, матрица), а другой обладает высокой прочностью и жесткостью (наполнитель, арматура), и при этом композиции имеют свойства, которых не имеют отдельные составляющие.

В качестве как первого, так и второго компонента могут выступать самые разнообразные по природе и происхождению материалы. Известны КМ на базе металлов, керамики, стекол, углерода, пластмасс и других материалов. Практически любой современный материал представляет собой композицию, поскольку все материалы редко применяются в чистом виде. Это создает сложности с точки зрения использования термина - он часто применяется для всех сложных систем, содержащих несколько компонентов.

Наука о композиционных материалах зародилась не-

Современная авиация, ракетно-космическая техника, судостроение, машиностроение немислимы без композитов. Чем больше развиваются эти отрасли техники, тем больше в них используют композиты, тем выше становится качество этих материалов. Многие из них легче и прочнее лучших металлических (алюминиевых и титановых) сплавов, а их применение позволяет снизить вес изделия (самолета, ракеты, космического корабля) и соответственно сократить расход топлива.

Ярким примером эффективного применения КМ является решение задач тепловой защиты при аэродинамическом нагреве и снижения массы орбитального комплекса (ОК) «Буран» (рис. 3) [22].

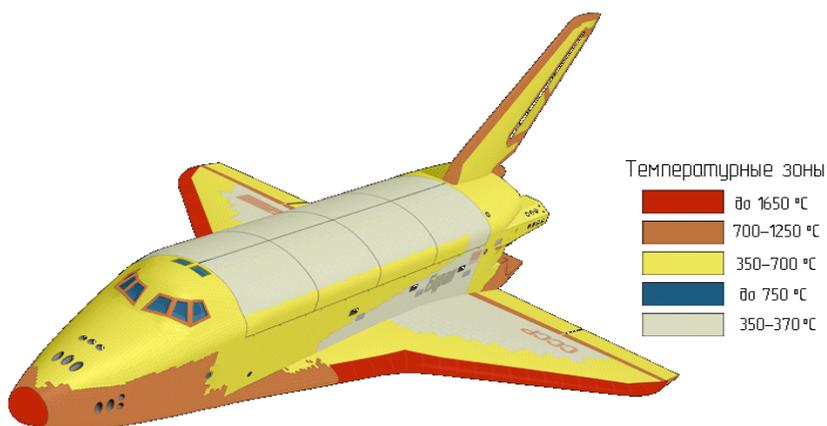


Рисунок 3 – Элементы тепловой защиты ОК «Буран» [22]

К числу наиболее ответственных компонентов теплозащиты ОК «Бурана» относятся такие термостойкие элементы конструкции (рабочие температуры до 1650 °C), как носовой обтекатель и секции передних кромок крыла из "углерод - углеродного" материала "Гравимол" (плотность – 1,85 т/м³).

Для изготовления этого материала применялись углеродные ткани и модифицированные фенольные смолы, подвергавшиеся пиролизу в процессе высокотемпературного передела. В последующем полуфабрикат материала

проходил процессы пироуплотнения и боросилицирования. На внешнюю сторону агрегатов наносилось внешнее противоокислительное покрытие на основе дисилицида молибдена.

Нижняя поверхность и большая часть боковой поверхности планера "Бурана" в зонах с максимальными температурами аэродинамического нагрева 700-1250 °С защищена многоразовой тепловой защитой в виде керамических плиток из волокон двуокиси кремния, имеющих белое или черное внешнее эрозионностойкое покрытие. Для создания этого материала, удовлетворяющего условиям эксплуатации ОК "Буран", потребовалось впервые разработать технологию получения мелкодисперсного штапельированного кварцевого волокна диаметром 1-2 мкм. Исходя из вышеуказанных условий, были разработаны и в дальнейшем освоены промышленностью два типа высокотемпературостойких теплозащитных материалов: ТЗМК-10 и ТЗМК-25 (плотность соответственно 0,15 и 0,25 т/м³).

Иллюминаторы кабины экипажа, работающие при нагреве 750 °С, также являются элементами тепловой защиты многофункционального назначения. Они выполнены трехслойными: два наружных слоя выполняют функции тепловой и противометеорной защиты, внутренний - собственно герметичный иллюминатор.

В менее нагреваемых зонах для температур до 350-370 °С используется гибкая теплозащита из волокнистых органических материалов АТМ-19ПКП. Они изготавливались многослойными из термостойких органических волокон.

Таблица 1 иллюстрирует уменьшение финансовых затрат (в долларах) на эксплуатацию авиакосмической техники при снижении массы конструкции на 1 кг.

Таблица 1 - Экономия затрат, долл., при снижении массы конструкции на 1 кг [2]

Космический аппарат «Спейс Шатал»	10000 - 15000
Спутник на синхронной орбите	10000
Сверхзвуковой пассажирский самолет	200 - 500
Истребитель - перехватчик	150 - 200
Боинг-747	150 - 200
Транспортные самолеты	50 -75

В результате сейчас в скоростной авиации используют от 7 до 25 % (по весу) полимерных композиционных материалов (ПКМ) и снижают вес изделия, таким образом, от 5 до 30 %. В качестве рекламы этих материалов в США был изготовлен самолет "Вояджер", практически полностью изготовленный из армированных пластиков (главным образом, углепластика). Этот самолет облетел вокруг Земли без посадки.

Важным является и то, что в отходы при изготовлении деталей из полимерных композитов идет не более 10-30% материала, в то время как у аналогичных деталей из высокопрочных сплавов алюминия и титана, применяемых в авиации, отходы могут в 4-12 раз превышать массу изделия.

Кроме того, при изготовлении деталей из полимерных композитов требуются меньшие трудовые и энергетические затраты, уменьшается количество производственных циклов.

В таблице 2 приведены средние удельные затраты энергии при изготовлении материала и изделий из металлов и армированного пластика на основе углеродных волокон и эпоксидной смолы как связующего (эпоксиглепластик).

Таблица 2 - Удельные затраты энергии, кВт·час, на производство ПКМ и изделий из них

Материал	Расчет на 1 кг материала	Расчет на 1 кг изделия
Эпоксиглепластик	33,0	72,7
Сталь	35,2	220,4
Алюминий	48,5	392,4
Титан	189,5	1543,2

В последние годы отмечается быстрый рост научно-промышленного и коммерческого интереса к новому классу материалов, появление которого отразило стремление к миниатюризации в практике построения различных объектов. Эти материалы, обладающие необычной атомно-кристаллической решеткой и демонстрирующие уникальные свойства, получили название наноструктурных материалов (НСМ) [13].

К ним относят материалы с размером морфологических элементов менее 100 нм. По геометрическим признакам эти элементы можно разделить на нольмерные атомные кластеры и частицы, одно- и двухмерные мультислой,

покрытия и ламинарные структуры, трехмерные объемные нанокристаллические и нанофазные материалы.

Общепринято, что под НСМ подразумеваются или намеренно сконструированные, или природные материалы, в которых один или более размеров лежат в диапазоне нанометров. К данной категории относятся также так называемые «нано-нано» композиты, которые содержат более чем одну фазу, но все фазы менее 100 нм.

Первые исследования НСМ показали, что в них изменяются, по сравнению с обычными материалами, такие фундаментальные характеристики, как удельная теплоемкость, модуль упругости, коэффициент диффузии, магнитные свойства и др.

Области применения КМ многочисленны. Кроме авиационно-космической, ракетной и других специальных отраслей техники, они могут быть успешно применены в энергетическом турбостроении, в автомобильной промышленности - для деталей двигателей и кузовов автомашин; в машиностроении - для корпусов и деталей машин; в горнорудной промышленности - для бурового инструмента, буровых машин и др.; в металлургической промышленности - в качестве огнеупорных материалов для футеровки печей, кожухов и другой арматуры печей, наконечников термопар; в строительстве - для пролётов мостов, опор мостовых ферм, панелей для высотных сборных сооружений и др.; в химической промышленности - для автоклавов, цистерн, аппаратов сернокислотного производства, ёмкостей для хранения и перевозки нефтепродуктов и др.; в текстильной промышленности - для деталей прядильных машин, ткацких станков и др.; в сельскохозяйственном машиностроении - для режущих частей плугов, дисковых косилок, деталей тракторов и др.; в бытовой технике - для деталей стиральных машин, рам велосипедов, деталей радиоаппаратуры и др.

Применение КМ в ряде случаев требует создания новых технологий изготовления деталей и изменения принципов конструирования деталей и узлов конструкций.

В зависимости от особенностей свойств КМ разработано значительное количество технологических процессов, позволяющих изготовить достаточно широкий круг

изделий. Очень часто подробности таких процессов мало освещаются в научной и технической литературе, так как являются плодом длительных исследований и стоят очень дорого, обеспечивая прорыв в развитии наукоемких оборонных отраслей, таких, как аэрокосмическая, производство вооружений, средств обороны и защиты.

1 ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Композиционный материал (КМ) - это материал, состоящий из двух или нескольких компонентов, которые отличаются по своей природе или химическому составу. Компоненты в КМ объединены в монолитную единую структуру с границей раздела между структурными составляющими (компонентами), оптимальное сочетание которых позволяет получить комплекс физико-химических и механических свойств, отличающихся от комплекса свойств компонентов.

Компонент, непрерывный во всем объеме композиционного материала, называется матрицей.

Компонент или компоненты прерывистые, разъединенные матрицей, называются арматурой, или армирующим компонентом, или, иногда, наполнителем. Понятие «армирующий» означает «введенный в материал с целью изменения его свойств», но не несет в себе однозначного понятия «упрочняющий».

Композиционный материал классифицируется по нескольким основным признакам:

- материалу матрицы и армирующих компонентов;
- структуре: геометрии (морфологии) и расположению компонентов (структурных составляющих);
- методу получения;
- области применения.

1.1 Классификация КМ по материалам матрицы и армирующих компонентов

Характеристика КМ по материалу матрицы и армирующих компонентов указывает на их физико-химическую природу. По материалу матрицы различают:

1) Металлические КМ или композиционные материалы на основе металлов и сплавов. Чаще всего используются алюминий, магний, титан, медь и сплавы на их основе.

2) КМ на основе интерметаллидов, когда в качестве матрицы используются химические соединения металлов с металлами. Это относительно новый класс КМ, в котором в качестве материала матрицы используются жаропрочные интерметаллиды Ti_3Al , $TiAl$, $NiAl$, Ni_3Al и др. [13].

3) Керамические КМ. В качестве матрицы этих материалов используются неорганические соединения оксидов, карбидов, нитридов и т. п. Является новым классом КМ, который имеет перспективы, как класс супержаропрочных материалов [13].

4) КМ на основе неметаллических компонентов. Это прежде всего КМ на основе углерода, которые считаются одними из самых перспективных конструктивных материалов, особенно в сочетании с углеродными волокнами [13].

5) КМ с матрицей из полимеров. Эпоксидные, полиэфирные и некоторые другие термоактивные смолы, а также полимерные термопласты являются наиболее широко распространенной группой конструктивных композитов. В качестве армирующих компонентов (наполнителей) полимерных композиционных материалов (ПКМ) обычно применяют твердые наполнители: непрерывные и дискретные волокна различной природы, ткани и нетканые материалы на основе этих волокон. Наибольшее распространение получили пластики, армированные стеклянными, углеродными, органическими, борными и некоторыми другими видами волокон.

Армирующие компоненты, или наполнители, во многом определяют свойства КМ. В настоящее время широкое применение нашли армирующие компоненты, изготовленные из:

- металлов и сплавов (сталь, бериллий, вольфрамат титана и др.);
- неметаллов, таких, как углерод и бор;
- керамики Al_2O_3 , SiC, TiB_2 , TiC, AlN и др.;
- стекол, таких, как стекло Е и стекло S;
- органических веществ, таких, как лавсан, кевлар, полиэтилен и др.

1.2 Классификация КМ по структуре: геометрии и расположению компонентов структурных составляющих

Классификация КМ по геометрии компонентов в определенной степени остается противоречивой, так как она тесно связана с классификацией по структуре и расположению компонентов и очень часто их не разделяет.

Согласно этой классификации, КМ относятся к одному из следующих классов:

- дисперсноупрочненные композиты и композиты, армированные частицами;
- волокнистые композиты;
- слоистые композиционные материалы.

С учетом размера и распределения вторых фаз или армирующих компонентов в каждом из классов КМ можно выделить подклассы [13]:

- субмикроструктурированные композиты: размер частиц (d_a), толщина волокна (d_b) намного меньше 1 мкм ($d \ll 1$ мкм);
- микроструктурированные композиты: размер частиц, толщина волокна или слоя (d_c) имеет порядок одного микрометра ($d = 1$ мкм);
- макроструктурированные композиты: макроскопические размеры компонентов имеют порядок одного миллиметра ($d \gg 0,1$ мм).

Рассмотрим характеристики КМ в соответствии с морфологией фаз или геометрией армирующих компонентов.

1 Дисперсно-упрочненные КМ и композиты, армированные частицами (рис. 4). По геометрическому признаку

эти композиты относятся к одному классу, так как армирующий компонент является нуль-мерным компонентом, имеющим все три размера одного и того же порядка. Частицы второго компонента (фазы) беспорядочно распределены в матрице и в зависимости от их количества могут либо упрочнять матрицу, препятствуя развитию дислокационного скольжения при приложении нагрузки, либо «разгружают» матрицу, воспринимая часть приложенной нагрузки.

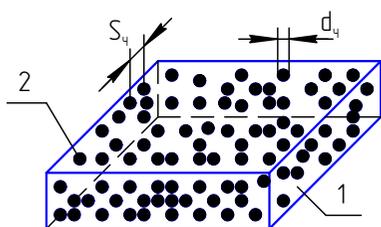


Рисунок 4 – Схематическое изображение микроструктуры дисперсно-упрочненных КМ и композитов, армированных частицами: 1- матрица; 2 - армирующие частицы диаметром $d_{\text{ч}}$; $S_{\text{ч}}$ - расстояние между частицами [13]

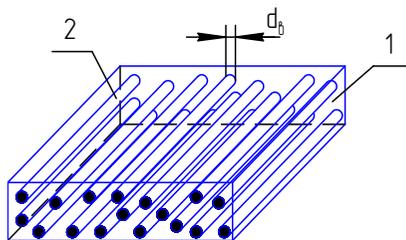
В первом случае КМ относится к дисперсно-упрочненным, во втором - к композитам, армированным частицами.

В дисперсно-упрочненных композитах размер частиц $d_{\text{ч}} \ll 1$ мкм (субмикроструктурированные композиты), а их количество составляет 1-15 %. Эффективность упрочнения матрицы зависит от размера частиц и расстояния между ними. Наибольший эффект упрочнения наблюдается при размере частиц меньше 0,1 мкм, расстоянии между ними $S_{\text{ч}} = 0,01-0,3$ мкм и количестве около 15 % [13].

Роль армирующих частиц сводится не столько к упрочнению матрицы, сколько к перераспределению приложенной нагрузки между матрицей и наполнителем. Причем важное назначение матрицы - это передача нагрузки армирующим частицам. Свою роль армирующие частицы выполняют, если их содержание превышает 25 %.

2 Волокнистые КМ (рис. 5). Это в основном микроструктурированные КМ, характеризующиеся тем, что в качестве наполнителя используются одномерные армирующие компоненты, один из размеров которых значительно превышает два других. В волокнистых КМ пластичная матрица армирована высокопрочными волокнами толщиной от нескольких микрометров до сотен микрометров.

Рисунок 5 – Схематическое изображение микроструктуры волокнистых КМ: 1- матрица; 2 - армирующие волокна диаметром d_b [13]



Содержание волокон в матрице может изменяться в широких пределах. Теоретически максимальное содержание волокон может достигать 91 % объема. Однако в реальных условиях уже объемная доля волокон в 80 % приводит к ухудшению свойств волокнистого композита.

Выбор природы волокна определяется назначением композита и материалом матрицы, прежде всего физико-химической природой взаимодействия на границе раздела матрица-волокно. Однако при прочих равных условиях комплекс свойств волокнистого композита определяется геометрической схемой армирования (рис. 6, 7). Схемы хаотичного армирования короткими волокнами 1 (рис. 6 б), одномерного армирования короткими волокнами 2 (рис. 6 а) и длинными волокнами 1 (рис. 6 а) могут быть использованы для любой матрицы, в то время как остальные - в основном только для полимерной матрицы. Следует также отметить, что схемы двумерного (рис. 7) и пространственного армирования (рис. 6) легче всего реализуются при изготовлении деталей и узлов из полимерных материалов.

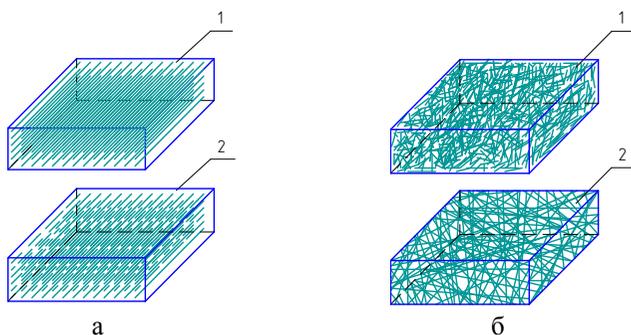


Рисунок 6 – Схематическое изображение микроструктуры волокнистых КМ: а - одномерно армированные: 1 - однонаправленные непрерывные; 2 - однонаправленные короткие; б - хаотически армированные: 1 - короткие волокна; 2 - непрерывные волокна [13]

3 Слоистые («сэндвичевые») КМ. Этот класс композитов характеризуется тем, что фазы или компоненты расположены послойно (рис. 8).

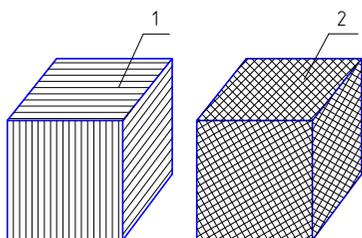


Рисунок 7 – Схематическое изображение микроструктуры пространственно армированных волокнистых КМ: 1 - три семейства нитей; 2 – N-семейств нитей [13]

Они состоят из компонентов, имеющих два размера, которые значительно превышают третий. Естественно, что в слоистых композиционных материалах не имеет смысла делить компоненты на матрицу и арматуру. На субмикроструктурном уровне слоистые композиты могут быть реализованы при осаждении из паровой фазы, а на микроструктурном уровне - в слоистых эвтектических структурах, полученных направленной кристаллизацией (например, системы типа $Al-CuAl_2$, $Cd-Sn$, $Al-Zn$, $Co-CoBe$ [13] и др.).

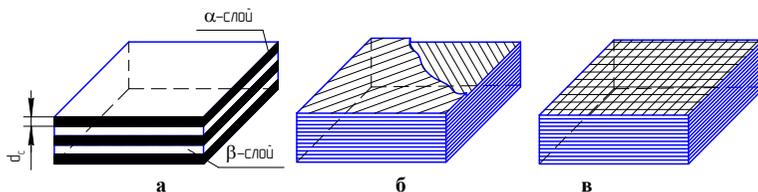
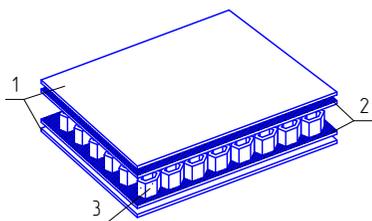


Рисунок 8 – Схематическое изображение микроструктуры слоистых КМ: а – слоистый с толщиной слоя d_c ; б - слоистый армированный непрерывными нитями; в - слоистый, армированный тканями [13]

На макроскопическом уровне слоистые композиты могут быть реализованы в парах металл-металл, полимер-полимер, металл-полимер. Они представляют собой слои разнородных материалов толщиной от 100 до 1000 мкм с различной природой границы раздела. Однако независимо от природы взаимодействия компонентов на границе раздела связь между слоями должна быть достаточна для исключения необратимого перемещения одного слоя относительно другого при воздействии механической нагрузки и температуры.

К слоистым относят и особую форму КМ, известную под названием структурных сотовых конструкций [16]. Структура таких КМ состоит из следующих элементов (рис. 9): двух тонких облицовочных пластин - обшивок 1, толстой легкой сердцевины – заполнителя 3, разделяющего несущие пластины и распределяющего нагрузку между ними, и адгезионных слоев 2, связывающих пластины с заполнителем и передающих нагрузку от заполнителя к облицовочным пластинам.

Рисунок 9 – Структура «сэндвичевого» (сотового) КМ: 1 – обшивка; 2 - адгезионный слой; 3 – заполнитель [16]



Такую конструкцию обычно рассматривают как двутавровую балку, одна из горизонтальных пластин которой «работает» на сжатие, а другая - на растяжение. Сотовый заполнитель, связывающий пластины, аналогичен вертикальной полке двутавровой балки, «работает» на сдвиг и повышает изгибную жесткость. Эффективность сотовых конструкций демонстрируется данными, приведенными в таблице 3 для конструкций различной толщины (рис. 10).

Таблица 3 – Свойства «сэндвичевых» (сотовых) КМ различной толщины из алюминия [16]

Показатель	Толщина		
	t	2t	4t
Жесткость, кг·см ² /см	1822	13 933	71 004
Относительное изменение жесткости	1,0	7,4	39,0
Объемная плотность, т/м ³	0,029	0,030	0,031
Относительное изменение плотности	1,00	1,03	1,06

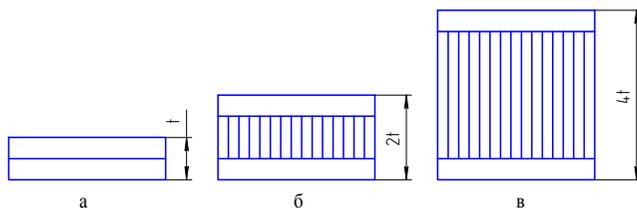


Рисунок 10 – Схемы сотовых КМ различной толщины из алюминия ($t = 4$ мм; плотность – $0,037$ т/м³): а – t; б - 2t; в - 4t [16]

1.3 Классификация КМ по методам получения

Классификация КМ по методам получения является в определенной степени условной и временной, отражающей сегодняшний уровень технологических достижений.

В ряде литературных источников [3, 12] предложена классификация для металлических КМ, которая достаточно часто распространяется и на другие виды композитов. При этом выделяются следующие процессы получения и обработки композитов:

- химические, связанные с химическим, электрохимическим и термохимическим осаждением;
- газо- и парофазные, связанные с конденсацией из газовой и паровой фазы;
- жидкофазные, связанные с направленной кристаллизацией и (или) пропиткой подготовленных каркасов наполнителя;
- твердофазные, связанные прежде всего с порошковой технологией, диффузионным сращиванием и другими термомеханическими технологиями;
- комбинированные, основанные на сочетании перечисленных выше процессов.

1.4 Классификация КМ по назначению

Обычно КМ не классифицируют по назначению, так как любая классификация по этому признаку носит достаточно условный и подчас конъюнктурный характер, поскольку КМ обычно являются многоцелевыми. Возможно условное деление КМ на конструкционные и функциональные.

Последние представляют большую группу материалов с особыми физическими свойствами.

Помимо необходимости воспринимать механические нагрузки, КМ должен выполнять и дополнительные функции. Поэтому конструкционные КМ в некоторой степени являются и функциональными и в зависимости от назначения помимо комплекса механических свойств, должны обладать еще и комплексом специальных свойств, например,

жаропрочностью и жаростойкостью, коррозионной стойкостью, износостойкостью и т. д. Соответственно и конструкционные КМ должны разделяться на подклассы различного назначения или, что наиболее желательно, один и тот же композит должен обеспечивать необходимый комплекс механических и специальных свойств.

2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ КМ

2.1 Упругие характеристики КМ

Связь между упругими напряжениями σ , действующими на тело, и деформациями ε , вызванными этими напряжениями, устанавливает закон Гука. Для одностороннего растяжения или сжатия изотропного тела, на которое действует только одна сила, закон Гука записывается в виде

$$\sigma = E \cdot \varepsilon . \quad 1$$

Коэффициент пропорциональности E называют модулем упругости, или модулем нормальной упругости, или модулем Юнга.

Оценки упругих характеристик КМ основываются на допущениях о жесткой связи между матрицей и волокнами, их совместной деформации и подчинении закону Гука [12].

Для простейшей модели КМ – системы жестко связанных и чередующихся изотропных стержней, обладающих характеристиками волокна, и матрицы – продольный модуль упругости E_x (в направлении, продольном оси волокон) рассчитывается по уравнению аддитивности, или правилу смесей:

$$E_x = E_f V_f + E_m V_m = E_f V_f + E_m(1 - V_m) , \quad 2$$

где E_f, E_m – модуль упругости волокон и матрицы;

V_f, V_m – объемная доля волокон и матрицы.

Поперечный модуль упругости E_y (в направлении, перпендикулярном оси волокон) определяется из выражения

$$E_y = \frac{E_f E_m}{E_m V_f + E_f (1 - V_f)}. \quad 3$$

По аналогии с растяжением связь между касательными напряжениями τ и соответствующими упругими сдвиговыми деформациями γ можно записать в виде выражения

$$\tau = G \cdot \gamma, \quad 4$$

где G – модуль упругости при сдвиге (модуль сдвига).

В однонаправленном КМ при совпадении оси x с направлением укладки волокон модули G_{xy} и G_{xz} характеризуют упругие сдвиги КМ в двух плоскостях xy и xz , параллельных волокнам. Правило аддитивности для КМ со сплошными волокнами можно представить следующим образом:

$$G_{xy} = G_{xz} = \frac{G_f G_m}{G_f (1 - V_f) + G_m V_f}, \quad 5$$

где G_f, G_m – модуль сдвига волокон и матрицы.

При одноосном растяжении изотропного материала наряду с увеличением его длины в направлении действия силы (например, по оси x) уменьшаются поперечные размеры вдоль двух других осей (y и z). Отношение относительных деформаций тела в поперечном ε_y и продольном ε_x направлениях называют коэффициентом Пуассона μ :

$$\mu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x}. \quad 6$$

Величина μ_{xy} однонаправленного двухкомпонентного КМ правилу смесей оценивается следующим образом:

$$\mu_{xy} = \mu_f V_f + \mu_m V_m = \mu_f V_f + \mu_m (1 - V_f), \quad 7$$

где μ_f, μ_m – коэффициент Пуассона волокон и матрицы.

Следует отметить, что приведенные соотношения можно рассматривать только как приближенные, оценочные, поскольку модели расчета идеализированы. Техноло-

гические дефекты, неоднородность распределения волокон по объему КМ, разориентация и неоднородность свойств компонентов приводят к тому, что реальные характеристики армированных композиций отличаются от расчетных. Поэтому для паспортизации КМ обычно используют экспериментально определенные упругие константы.

2.2 Прочность однонаправленных КМ с непрерывными волокнами в направлении армирования

Рассмотрим характер деформации однонаправленного КМ под действием растягивающей нагрузки, приложенной параллельно оси волокон (рис. 11). Предположим, что матрица более пластична ($\epsilon_{m\text{ пред}} > \epsilon_{f\text{ пред}}$) и имеет меньший модуль упругости, чем волокна.

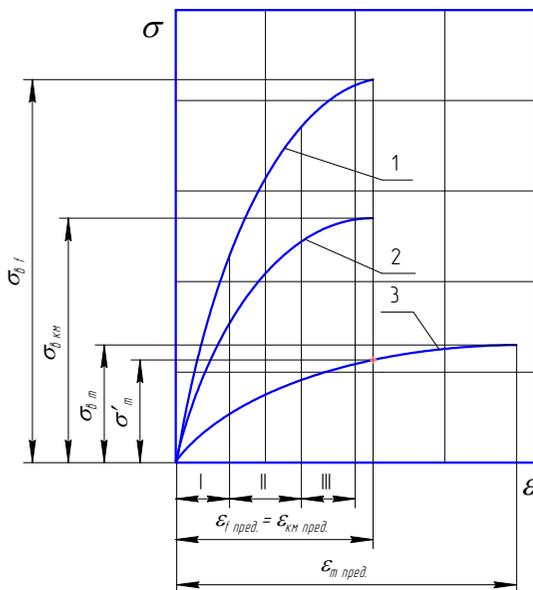


Рисунок 11 – Диаграмма растяжения: 1 – волокон; 2 – однонаправленного КМ; 3 – матрицы

В общем случае кривая растяжения 2 должна состоять из трех основных участков:

- I – матрица и волокна деформируются упруго;
- II – матрица переходит в упругопластическое состояние, волокна продолжают деформироваться упруго;
- III – оба компонента системы находятся в состоянии пластической деформации.

В зависимости от свойств составляющих участки II и

III на кривой могут отсутствовать.

Примем, что прочность связи на границе раздела матрица-волокно достаточна для того, чтобы обеспечить совместную деформацию компонентов вплоть до разрушения, т.е. $\varepsilon_f = \varepsilon_m = \varepsilon_{км}$. Тогда внешняя нагрузка, воспринимаемая армированным материалом, равна сумме нагрузок, приходящихся на матрицу и волокна, что позволяет выразить предел прочности КМ при растяжении $\sigma_{км}$ в виде линейной функции от объемной доли волокон V_f :

$$\sigma_{км} = \sigma_{ef} V_f + \sigma'_m (1 - V_f), \quad 8$$

где σ_{ef} - предел прочности волокна при растяжении;

σ'_m - напряжение в матрице в момент разрыва волокна.

При этом σ'_m это не предел прочности матрицы, а напряжение, соответствующее такой ее деформации, которая равна предельной деформации волокон до разрушения $\varepsilon_{fпред.}$ Чтобы определить величину σ'_m , необходимо из точки C , соответствующей относительной деформации волокон ε_f , восстановить перпендикуляр. Ордината точки D пересечения этой прямой с кривой 3 равна σ'_m . Для неупрочняющихся матриц величину σ'_m берут равной пределу текучести матрицы.

2.3 Оптимальная объемная доля волокон

В соответствии с уравнением (8) прочность КМ возрастает пропорционально объемной концентрации волокон V_f [12]. Однако это уравнение описывает прочность КМ не при всех значениях V_f .

Существуют геометрические ограничения, связанные с существованием максимально возможной концентрации цилиндрических волокон V_{max} . Величина V_{max} зависит от типа упаковки волокон и соответствует такому положе-

нию, когда образующие волокон касаются друг друга (рис.12).

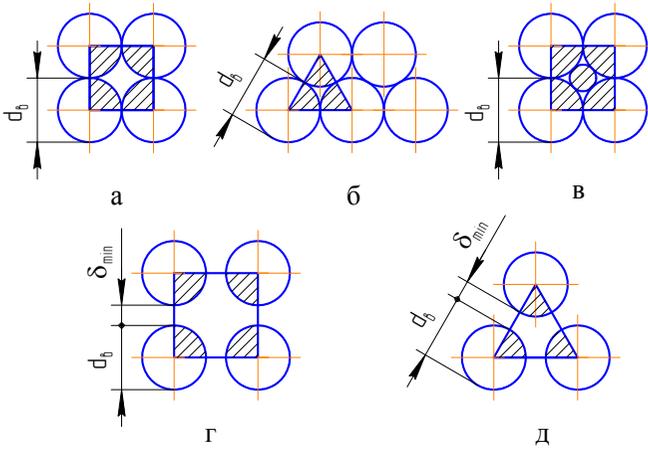


Рисунок 12 – Схемы упаковки однонаправленных волокон диаметром d_b : а – тетрагональная при непосредственном контакте; б – гексагональная при непосредственном контакте; в – тетрагональная при непосредственном контакте с использованием волокон различного диаметра; г – тетрагональная с прослойками матрицы δ_{\min} ; д – гексагональная с прослойками матрицы δ_{\min} [12]

Для тетрагональной упаковки (рис. 12 а) $V_{\max} = 0,785$; для гексагональной (рис. 12 б) $V_{\max} = 0,907$; если использовать волокна различного диаметра (рис. 12 в), можно достигнуть значений $V_{\max} \approx 0,924$. В реальных КМ концентрация волокон всегда меньше V_{\max} , так как между волокнами всегда имеется прослойка матрицы толщиной δ_{\min} (рис. 12 г, д). В этих случаях при тетрагональной упаковке (рис. 12 г)

$$V_f = \frac{\pi}{4 + 4\left(\frac{\delta_{\min}}{d_g}\right) + \left(\frac{\delta_{\min}}{d_g}\right)^2}, \quad 9$$

при гексагональной (рис. 12 д)

$$V_f = \frac{2 \pi d_e^2}{(2d_e + \delta_{\min})^2 \sqrt{3}}. \quad 10$$

При $V_f > 0,70-0,75$ КМ проявляет склонность к образованию трещин и расслоений, поэтому такие значения считают верхней границей для большинства КМ.

При очень малых значениях V_f хрупкие волокна не могут ограничить деформацию матрицы и разрушаются, при этом матрица еще имеет запас прочности и воспринимает нагрузку. В этом случае прочность КМ ниже, чем прочность неармированной матрицы, поскольку введение волокна равносильно введению в матрицу нитевидных пор. Зависимость прочности композиции от объемной доли волокон при этом выражается формулой

$$\sigma_{\text{км}} = \sigma_{\text{м}}(1 - V_f), \quad 11$$

где $\sigma_{\text{м}}$ - предел прочности матрицы.

Зависимость прочности КМ от объемной концентрации волокон по уравнению (8) – прямая 1 и (11) – прямая 2 показана на рисунке 13.

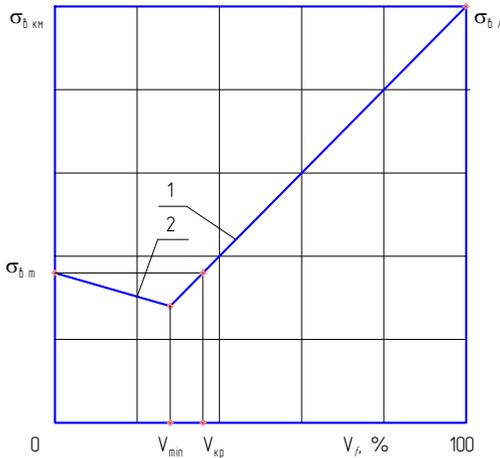


Рисунок 13 – Зависимость прочности одно направленных КМ от объемной концентрации волокон: 1 – по уравнению 8; 2 – по уравнению 11

Объемная доля волокон, соответствующая точке пересечения этих прямых, называется минимальной объемной концентрацией волокон V_{\min} .

Если $V_f < V_{\min}$, прочность КМ уменьшается пропорционально увеличению объемной доли волокон, а

при $V_f > V_{\min}$ возрастает. Значения минимальной объемной доли волокон можно определить, решая систему уравнений (8) и (11) относительно V_{\min} :

$$V_{\min} = \frac{\sigma_{\varepsilon m} - \sigma'_m}{\sigma_{\varepsilon f} + \sigma_{\varepsilon m} - \sigma'_m}. \quad 12$$

Критической объемной долей волокон $V_{\text{кр}}$ называют такую объемную долю, при которой прочность КМ равна прочности неармированной матрицы. Величину $V_{\text{кр}}$ можно рассчитать из

$$V_{\text{кр}} = \frac{\sigma_{\varepsilon m} - \sigma'_m}{\sigma_{\varepsilon f} - \sigma'_m}. \quad 13$$

Для более рационального армирования желательно иметь значения $V_{\text{кр}}$ и V_{\min} как можно меньшими, чтобы достигнуть упрочнения при небольшой объемной доле волокон. На практике этого добиваются, вводя в матрицу волокна с пределом прочности, значительно превышающим σ'_m (величина σ'_m для пластичных материалов близка к их пределу текучести).

Механизмы разрушения КМ при $V_f > V_{\min}$ отличаются от механизмов разрушения при $V_f < V_{\min}$.

В случае $V_f > V_{\min}$ прочность материала контролируется прочностью волокон, и разрушение даже небольшой их части вызывает согласно рассматриваемой модели катастрофическое разрушение матрицы и всего КМ. Такой вид разрушения называется единичным.

Если $V_f < V_{\min}$ и пластичная матрица подвергается деформационному упрочнению при растяжении, то разрыв волокон не приводит к немедленному разрушению материала. В момент разрыва волокон напряжение падает, но при дальнейшем нагружении матрица деформационно упрочняется и нагружает разрушенные волокна. В результате нагрузка восстанавливается до прежнего уровня. Весь КМ разрушится только после того, как исчерпается запас пластичности матрицы, т.е. общая деформация материала контролируется пластическими свойствами матрицы. При

этом процессе нагружения волокна многократно разрываются по длине. Это явление называют множественным разрушением.

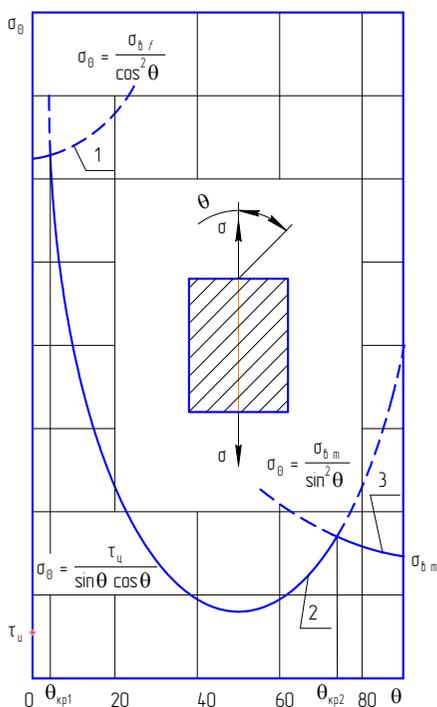
2.4 Влияние ориентации волокон на прочность однонаправленных КМ при растяжении

При воздействии растягивающих напряжений σ , действующих под углом θ к направлению укладки волокон, возможны три механизма разрушения КМ (рис. 14).

1 При малых значениях θ материал разрушается в результате разрыва волокон от нормальных напряжений за счет течения матрицы параллельно волокнам. Если прочностью матрицы пренебречь, то нормальные напряжения σ_n в волокнах определяются как отношение силы P_n , действующей в направлении θ ($P_n = \sigma F \cos \theta$, где F – площадь сечения, перпендикулярного к направлению действия внешнего напряжения σ), к площади F_n сечения, перпендикулярного к оси волокон ($F_n = F / \cos \theta$), откуда

$$\sigma_n = \sigma \cos^2 \theta . \quad 14$$

Рисунок 14 – Зависимость предела прочности однонаправленных КМ от ориентации волокон: 1 – по уравнению 14; 2 – по уравнению 15; 3 – по уравнению 18



Предел прочности σ_θ КМ в рассматриваемом случае можно рассчитать из уравнения (14), если считать, что $\sigma_n = \sigma_{bf}$, где σ_{bf} – предел прочности волокон:

$$\sigma_{\theta} = \frac{\sigma_{\sigma f}}{\cos^2 \theta} . \quad 15$$

Если значения θ малы (рис. 14, кривая 1), с ростом θ прочность может увеличиваться.

2 При некотором критическом значении $\theta_{кр1}$ прочность КМ начинает контролироваться вторым механизмом – разрушением матрицы или границы раздела волокно - матрица в результате сдвига по плоскостям, параллельным волокнам. Сдвиговые напряжения τ на этих плоскостях определяются соотношением

$$\tau = \sigma \sin \theta \cos \theta , \quad 16$$

а прочность σ_{θ} КМ – формулой

$$\sigma_{\theta} = \frac{\tau_u}{\sin \theta \cos \theta} , \quad 17$$

где τ_u – предел прочности матрицы или границы раздела при сдвиге.

Минимум прочности при действии второго механизма соответствует углу $\theta = 45^\circ$.

Величина $\theta_{кр1}$ определяется абсциссой точки пересечения кривых 1 и 2 и может быть рассчитана решением системы уравнений (15) и (17):

$$tg \theta_{кр1} = \frac{\tau_u}{\sigma_{\sigma f}} . \quad 18$$

3 При больших значениях θ прочность КМ определяется третьим видом разрушения (рис.14, кривая 3), который контролируется нормальной прочностью матрицы или границы раздела в направлении, перпендикулярном к волокнам. Прочность КМ в этом случае выражается соотношением

$$\sigma_{\theta} = \frac{\sigma_{\sigma m}}{\sin^2 \theta} , \quad 19$$

где $\sigma_{\sigma m}$ - предел прочности матрицы в условиях плоской деформации.

Величину $\theta_{кр2}$, соответствующую смене второго механизма третьим, определяют, решая систему уравнений (17) и (19):

$$\operatorname{tg} \theta_{кр2} = \frac{\sigma_{em}}{\tau_u}. \quad 20$$

Исходя из уравнения (20), чем больше отношение нормальной прочности матрицы к ее сдвиговой прочности, тем больше величина $\theta_{кр2}$.

2.5 Прочность при растяжении КМ, армированных дискретными волокнами

При расчете прочности КМ, армированных дискретными волокнами, учитывают так называемый «концевой эффект», связанный с концентрацией напряжений у концов волокон, который сказывается на прочности КМ в целом.

При продольном нагружении КМ, армированного параллельно уложенными короткими волокнами длиной l , нагрузка передается волокнами за счет касательных напряжений на поверхности раздела между волокнами и матрицей.

В зависимости от длины возможны два случая поведения волокон.

При $l < l_{кр}$ величина растягивающих напряжений недостаточна для того, чтобы вызвать разрушение волокна, поэтому они вытягиваются из матрицы и их прочность оказывается недоиспользованной.

При $l > l_{кр}$ волокна разрушаются от растягивающих напряжений, при этом чем больше l , тем большую прочность КМ имеет в целом.

Критической длиной волокон $l_{кр}$ называют минимальную длину волокон, при которой они разрушаются в КМ. Величина $l_{кр}$ зависит от прочности связи между матрицей и волокнами и диаметра волокон. Если принять, что по длине волокна касательные напряжения распределены равномерно, то значение $l_{кр}$ можно найти из условия равновесия касательных и нормальных напряжений, дейст-

вующих на волокно (рис. 15):

$$\sigma_s \frac{\pi d_s^2}{4} = \tau \pi d_s \frac{l}{2}, \quad 21$$

где τ – касательные напряжения на границе раздела волокно- матрица;

σ_s – нормальные растягивающие напряжения в волокне;

d_s – диаметр волокна;

l – длина волокна.

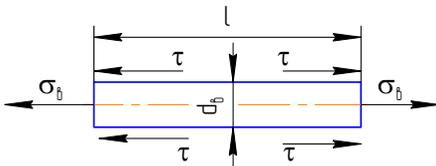


Рисунок 15 – Силы, действующие на волокно при растяжении КМ

При $l = l_{кр}$ в момент разрушения КМ касательные напряжения равны

сдвиговой прочности границы раздела $\tau_{z,p}$, а растягивающие напряжения на волокнах - их пределу прочности $\sigma_{s,f}$.

Поэтому

$$l_{кр} = \frac{\sigma_{s,f}}{2 \tau_{z,p}} d_s. \quad 22$$

Таким образом, критическая длина волокон увеличивается с уменьшением прочности границы раздела и увеличением прочности волокон и их диаметра. В КМ с пластичной матрицей максимальное касательное напряжение может лимитироваться пределом текучести матрицы.

Обычно в расчетах используют безразмерную величину $l_{кр}/d_s$, а не абсолютное значение $l_{кр}$, поскольку она не зависит от диаметра волокон. Расчеты показывают, что для армированных металлов $l_{кр}/d_s$ лежит в пределах 10-250, а для пластиков эта величина может равняться 350 и более.

Прочность $\sigma_{с км}^{дискр.}$ КМ, упрочненных параллельными отрезками волокон, в направлении укладки волокон оценивается по уравнению аддитивности с учетом концевое эффекта.

При $l < l_{кр}$ разрушение сопровождается вытягиванием волокон из матрицы

$$\sigma_{\epsilon_{кр}}^{дискр.} = \frac{\tau_{\epsilon.p}}{d_{\epsilon}} V_f + \sigma_{\epsilon m} (1 - V_f). \quad 23$$

Прочность таких КМ возрастает с увеличением объемной доли волокон, отношения длины волокон к диаметру и прочности границы раздела.

При $l > l_{кр}$

$$\sigma_{\epsilon_{кр}}^{дискр.} = \sigma_{\epsilon f} \left[1 - (1 - k) \left(\frac{l_{кр}}{d_{\epsilon}} \right) \right] V_f + \sigma'_m (1 - V_f), \quad 24$$

где $k < 1$ – коэффициент. Если напряжения от концов волокон растут линейно, $k = 0,5$.

Расчеты показывают, что уже при $l_{кр}/d_{\epsilon} > 10$ прочность КМ с дискретными волокнами достигает 90 % прочности КМ с непрерывными волокнами. Таким образом, армирование дискретными волокнами позволяет получить ту же прочность композиции, если отрезки волокон достаточно длинны.

Критическая доля дискретных волокон в КМ определяется по формуле

$$V_{кр}^{дискр.} = \frac{\sigma_{\epsilon m} - \sigma'_m}{\sigma_{\epsilon f} \left[1 - (1 - k) \left(\frac{l_{кр}}{d_{\epsilon}} \right) \right] - \sigma'_m}. \quad 25$$

Критическая и минимальная доля дискретных волокон всегда больше, чем соответствующие значения для непрерывных волокон.

2.6 Прочность КМ при сжатии

При продольном сжатии однонаправленных КМ возможны два вида разрушения, обусловленных потерей устойчивости волокон.

Первый вид реализуется, когда смежные волокна выпучиваются в противоположных направлениях (рис. 15 а) симметрично относительно плоскости, проходящей между соседними волокнами, второй – когда волокна, изгибаясь в одной фазе, образуют асимметричную картину (рис. 15 б) относительно этой плоскости.

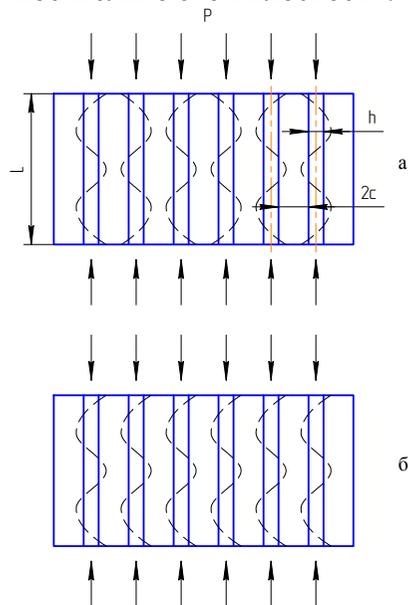


Рисунок 15 – Двухмерная модель сжатия однонаправленного КМ: а – симметричное выпучивание волокон; б – асимметричное выпучивание волокон

Разрушение в первом случае происходит по так называемой моде растяжения – за счет растяжения матрицы перпендикулярно оси волокон, во втором – по «моде сдвига» - матрица разрушается за счет деформации сдвига.

В первом случае прочность КМ определяется по формуле

$$\sigma_{в\ КМ}^{сж} = 2V_f \sqrt{\frac{V_f E_m E_f}{3(1 - V_f)}}, \quad 26$$

во втором - по формуле

$$\sigma_{в\ КМ}^{сж} = \frac{G_m}{1 - V_f}. \quad 27$$

При малых объемных долях волокон разрушение происходит по «моде растяжения», а при больших по «моде сдвига».

Критическая деформация $\epsilon_{кр}$, соответствующая разрушению КМ по «моде растяжения», определяется по формуле

$$\varepsilon_{кр} = 2 \left[\frac{V_f}{3(1-V_f)} \right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{E_m}{E_f} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad 28$$

соответствующая разрушению по «моде сдвига» - по формуле

$$\varepsilon_{кр} = \left[\frac{1}{V_f(1-V_f)} \right] \frac{G_m}{E_f}. \quad 29$$

Теоретически рассчитанные значения прочности КМ при сжатии ближе к экспериментальным, если учитывается пластичность матрицы. Этот учет осуществляется путем замены модуля упругости текущими модулями, зависящими от деформации и уменьшающимися с ее увеличением.

Чем больше E_f/G_m , тем шире область значений E_f , в которой наблюдается разрушение по «моде растяжения». В реальных КМ область значений E_f , в которой происходит разрушение по «моде сдвига», намного больше, чем область разрушения по «моде растяжения». Реальная прочность полимерных КМ обычно существенно ниже расчетной, тогда как для металлических КМ соответствие эксперимента с оценками по формуле (26) и (27) лучше.

2.7 Вязкость разрушения КМ

Сопротивление распространению трещин или вязкость разрушения является одной из наиболее важных характеристик конструкционных материалов. Практически в любом материале присутствуют внутренние дефекты (поры, трещины, надрезы и т.п.), которые под действием даже небольших напряжений могут увеличиться и привести к катастрофическому разрушению.

Энергетический подход к анализу разрушения материалов, базирующийся на теории А.Гриффитса, дает возможность оценивать сопротивление продвижению трещин с помощью критерия G_c , представляющего собой скорость

освобождения упругой энергии при раскрытии трещины. Величина силы G , необходимой для распространения трещины на единицу длины, определяется при плосконапряженном состоянии с помощью соотношения

$$G = \frac{\pi\sigma^2 a}{E}, \quad 30$$

где σ – приложенное напряжение;

a – длина трещины;

E – модуль упругости.

Параметр G называют также вязкостью разрушения. Величина G достигает критического значения G_c , когда произведение $\sigma^2 a$ становится критическим. Начиная с этого момента, трещина растет самопроизвольно, затраты энергии для ее дальнейшего роста не нужны, освобождающаяся упругая энергия при раскрытии трещины превышает поверхностную энергию, необходимую для образования новой поверхности разрушения. Трещина становится неустойчивой и, распространяясь по телу материала, приводит к его разрушению.

Критическое значение параметра G_c может служить мерой сопротивления материала распространению трещин или мерой вязкости разрушения.

Для изотропных материалов вязкость разрушения G_c растет с увеличением пластичности и предела текучести материала. Это справедливо и для каждого из компонентов КМ. Однако для армированных материалов характерны и такие механизмы повышения вязкости разрушения, кото-

рые отсутствуют в гомогенных материалах. Эти механизмы связаны с наличием у КМ большого количества поверхностей раздела, которые могут тормозить распространение трещин (рис. 16).

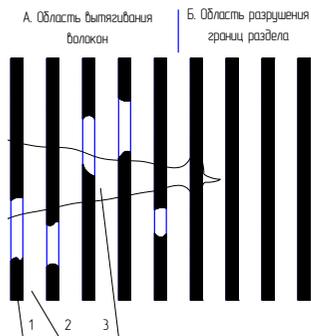


Рисунок 16 – Схематическое изображение трещины, распространяющейся в КМ: 1 – волокна; 2 – матрица; 3 – трещина [12]

Известно, по крайней мере, два явления, способствующих интенсивной диссипации энергии движения трещины - вытягивание волокон из матрицы и разрушение границ раздела.

При вытягивании волокон дополнительное сопротивление распространению трещин, развившихся в матрице, возникает в виде сил трения между вытягиваемым волокном и матрицей, при разрушении границ – в процессе разрыва связей между волокном и матрицей. Обычно эти два механизма действуют последовательно.

Вблизи вершины трещины (область Б), продвигающейся перпендикулярно волокнам, разрушаются границы раздела и появляются малые сдвиги волокон относительно матрицы. В области А происходит интенсивное вытягивание волокон.

В зависимости от размеров трещины, природы компонентов и прочности границ раздела вклад этих двух явлений в вязкость разрушения КМ может быть различным.

Если длина волокон значительно превышает критическую, то большинство волокон рвутся, а не вытягиваются, и вклад работы вытягивания $W_{\text{выт}}$ волокон в общую вязкость невелик.

При длине волокон $l \leq l_{\text{кр}}$ основной вклад в работу разрушения вносит $W_{\text{выт}}$.

В большинстве случаев энергетические затраты на вытягивание волокон существенно больше работы разрушения связей $W_{\text{с.р}}$ на границе раздела. Это создает предпосылки для создания КМ с высокой вязкостью разрушения даже в тех случаях, когда матрица и волокна КМ по своей природе хрупки. В этом случае важно обеспечить условие, когда разрушение КМ сопровождается вытягиванием волокон. При этом вязкость хрупких материалов можно резко увеличить за счет армирования их вязкими и пластичными волокнами.

Рассмотрим вклад различных механизмов в разрушение КМ.

Композиционный материал: хрупкая матрица - хрупкое волокно. Наиболее радикальный путь повышения вязкости разрушения таких КМ – армирование их дискретными волокнами таких размеров, при которых волокна вы-

тягиваются из матрицы в процессе раскрытия трещины. Если в такой системе механизм вытягивания волокон действует, то затраты энергии на вытягивание значительно превышают работу разрушения каждого компонента в отдельности, и в первом приближении можно предположить, что работа разрушения КМ равна работе вытягивания волокон.

Наибольшая работа разрушения W_{\max} реализуется, когда $l = l_{кр}$. При этом

$$W_{\max} = \frac{1}{12} V_f \sigma_{\sigma_f} l_{кр} \cdot \quad 31$$

Уравнение (31) показывает, что максимальную работу разрушения КМ можно увеличить, повышая значение $V_f \sigma_{\sigma_f} l_{кр}$. Поскольку предел прочности волокон σ_{σ_f} и их концентрация V_f заданы, а значение $l_{кр}$ пропорционально диаметру волокон, то из уравнения (31) следует, что чем больше диаметр волокон d_{σ} , тем больше разрушения КМ с вытягивающимися волокнами.

Так как уровень прочности применяемых волокон обычно задан, повысить W_{\max} можно, уменьшая прочность связи τ . При этом возрастает $l_{кр}$. При этом такое повышение связано с потерей прочности КМ при сдвиге, сжатии и растяжении в направлении, перпендикулярном к оси волокон. В связи с этим целесообразнее увеличивать d_{σ} , т.е. армировать матрицу толстыми волокнами. Технологически оправданы диаметры 0,05-0,50.

Работа разрушения для КМ, армированного короткими волокнами, может быть больше, чем для КМ с непрерывными волокнами. В то же время у КМ с непрерывными волокнами предел прочности выше. В этом случае вариант армирования выбирают в зависимости от условий эксплуатации КМ.

Если при распространении трещин в КМ хрупкая матрица – хрупкое волокно разрушается, а не вытягивается, вязкость разрушения такого материала останется низкой.

Композиционный материал: хрупкая матрица -

пластичное волокно. В таких системах КМ наряду с вытягиванием волокон происходят процессы разрушения самих волокон. Трещина, образовавшаяся в хрупкой матрице, подходя к волокну, приводит к появлению в нем растягивающих напряжений. Если прочность границы раздела достаточно высока, то волокно разрушится при достижении предельно деформации, обусловленной раскрытием трещины. Поскольку вязкость пластичных волокон высока, они до определенного предела тормозят развитие трещины.

В этом случае для оценки вязкости разрушения может быть использован параметр K_c – критический коэффициент интенсивности напряжений в вершине трещины. Анализ взаимодействия пластичного непрерывного волокна с трещиной позволяет получить следующее выражение для K_c :

$$K_c = \left[\frac{2E_{км}}{(1 - \mu_{км})^2} (1 - V_f) \gamma_m + \frac{V_f \sigma_e^3 d_e}{12\tau E_f} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad 32$$

где $E_{км}$ – модуль упругости КМ;

$\mu_{км}$ – коэффициент Пуассона КМ;

γ_m – поверхностная энергия матрицы;

τ – прочность на границе раздела волокно – матрица.

Из уравнения (32) следует, что вязкость разрушения рассматриваемой системы КМ можно повышать, увеличивая диаметр, прочность и объемную долю волокон, т.е. за счет тех же параметров, что и в случае вытягивания волокон. Одним из способов повышения сопротивления распространению трещин в этой системе есть снижение прочности границы раздела между матрицей и волокном. Однако при этом снижается прочность КМ.

Вязкость разрушения этой системе КМ при $l < l_{кд}$ контролируется процессами вытягивания, а при $l \gg l_{кд}$ – процессами разрушения волокон.

Композиционный материал: пластичная матрица - хрупкое волокно. В КМ этой системы для повышения вязкости необходимо обеспечить условия, при которых бы волокна не разрушались, а вытягивались из матрицы. Вы-

полнения этого условия добиваются, армируя матрицу короткими волокнами.

При армировании непрерывными волокнами вязкость разрушения матрицы G_{cm} оценивается соотношением

$$G_{cm} \approx \frac{(1 - V_f)^2 d_v}{V_f} \sigma_{vm} \varepsilon_m, \quad 33$$

где ε_m – относительная деформация матрицы.

Сопrotивление распространению трещин в этом случае увеличивается пропорционально диаметру волокон и уменьшается с увеличением их объемной доли V_f . Чем больше прочность и пластичность матрицы, тем выше вязкость ее разрушения.

3 ВИДЫ, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АРМИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ

3.1 Требования, предъявляемые к волокнам

Преимущество их нитевидной формы состоит в высокой прочности и возможности создать упрочнение только в том направлении, в котором это требуется конструктивно, что обеспечивает максимальное использование свойств волокон. Недостаток такой формы заключается в том, что волокна способны передавать нагрузку только в направлении своей оси, тогда как в перпендикулярном направлении упрочнения не происходит, а в некоторых случаях может проявляться даже разупрочнение.

Волокна, применяемые в качестве арматуры, должны иметь следующие свойства:

- высокую температуру плавления;
- низкую плотность;
- высокую прочность в интервале рабочих температур;
- высокую технологичность;
- минимальную растворимость в матрицу;

- высокую химическую стойкость;
- отсутствие фазовых превращений в интервале рабочих температур;
- отсутствие токсичности при изготовлении и эксплуатации.

При проектировании, изделий для изготовления которых необходимо изгибать волокна под радиусом R , определяют максимально допустимый диаметр d_{max} по формуле, учитывающей прочность σ_s и модуль нормальной упругости E :

$$d_{max} = \frac{2\sigma_s R}{E} . \quad 34$$

Если диаметр волокон больше максимально допустимого, то при изгибе они будут разрушаться.

Для армирования применяют в основном три вида волокон:

- нитевидные кристаллы («усы»);
- металлическую проволоку;
- неорганические поликристаллические волокна.

3.2 Нитевидные кристаллы

Нитевидные кристаллы, или «усы» (wiskers), - тонкие дискретные волокна с монокристаллической структурой. Волокнистой монокристаллической структурой обладают такие природные минералы, как асбест и нефрит. В природных кристаллах рубина и кварца наблюдают иглообразные включения рутила TiO_2 .

Кроме, собственно, усов, для армирования используют также вискеризованные волокна - тонкие волокна, поверхность которых покрыта «усами» относительно небольшой длины. Вискеризация – это выращивание монокристаллов бора на поверхности углеродных, борных и других видов волокон перпендикулярно их длине. Полученные таким образом «мохнатые» волокна бора называют «борсик». Вискеризация способствует повышению сдвиговых характеристик, модуля упругости и прочности при

сжатии без снижения свойств вдоль оси волокна.

Диаметр нитевидных кристаллов обычно не превышает 10 мкм, а отношение длины к диаметру (l/d) составляет 20-100, но может достигать и 1000. «Усам» присуща особо высокая прочность и жесткость. Высокая прочность объясняется совершенством их структуры, для которой характерна очень малая плотность дислокаций. Доказано, что скручивание «усов» в процессе образования монокристаллов Al_2O_3 и SiO_2 вызвано наличием в них единственной винтовой дислокации, расположенной вдоль оси роста кристаллов. В нитевидных кристаллах, в отличие от поликристаллических волокон, не могут идти процессы рекристаллизации, обычно вызывающие резкое падение прочности при высоких температурах.

Свойства наиболее изученных нитевидных кристаллов приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Свойства некоторых нитевидных кристаллов [12]

Материал кристаллов	Температура плавления, °С	Плотность ρ , т/м ³	Модуль упругости E , ГПа	Предел прочности σ_b , МПа	Удельная прочность σ_w (ρg), км	Удельный модуль упругости $E/(\rho g)$, км
Графит	3460	1,66	710	19950	1075	42500
SiC	2665	3,32	490	21000	650	15200
BeO	2560	2,27	350	13300	450	12300
B ₄ C	2450	2,49	450	14000	550	20000
Al ₂ O ₃	2040	3,88	640	28000	525	10000
Si ₃ N ₄	1675	3,32	310	14000	425	12000
Fe	1540	6,37	200	13300	200	3200
Cr	1665	7,50	230	9030	125	3200
Cu	1080	8,86	130	3000	25	1500

Наиболее высокие характеристики имеют керамические «усы». Нитевидные кристаллы металлов уступают им по прочности и модулю упругости. Высокая плотность металлов значительно снижает удельную прочность и удельную упругость их «усов» по сравнению с показателями ке-

рамики. Металлические «усы» не совместимы с металлическими матрицами и не пригодны для создания металлических композиций.

Керамические нитевидные кристаллы обладают лучшей совместимостью с металлами. Обладая значительными высокотемпературными характеристиками, они выступают хорошими упрочнителями металлических композиций. Следует отметить, что нитевидные кристаллы графита, имея высокие абсолютные и удельные прочностные характеристики, не устойчивы в металлических композициях при высоких температурах.

К недостаткам нитевидных кристаллов относят сложности процессов, связанных с отбором годных «усов» в условиях промышленного производства, ориентации их в матрице, формирования композиций с «усами».

Интерес к промышленным методам производства нитевидных кристаллов как наиболее эффективных упрочнителей начал проявляться с начала 50-х годов XX века. Наибольшее распространение получили следующие:

- выращивание из покрытий;
- выращивание в электрическом поле;
- осаждение из газовой фазы;
- осаждение из парогазовой среды;
- химические способы.

Выращивание нитевидных кристаллов из покрытий. Нитевидные кристаллы легкоплавких металлов (Zn, Cd, Sn и др.) при комнатной температуре растут самопроизвольно из покрытий, которые наносят электролитически, путем парового осаждения или путем погружения подложки в расплавленный металл. Длина таких усов не превышает нескольких миллиметров, а поперечные размеры составляют 0,1- 0,2 мкм, но могут достигать и 5 мкм. Скорость роста «усов» из покрытий обычно мала (0,05-0,400 Å/с), однако возрастает в несколько тысяч раз при приложении давления, а также в условиях повышенных температур и окислительной атмосферы.

Выращивание нитевидных кристаллов в электрическом поле. Нитевидные кристаллы некоторых металлов (Fe, Ag, Cu и др.) получают электрическим осаждением в присутствии органических примесей типа желатина, олеино-

вой кислоты и глюкозы, а также неорганических частиц, например, стекла или графита. Процесс ведут при больших плотностях тока, используя катоды с малой рабочей поверхностью. В процессе образования и роста кристаллов на боковых гранях катодов адсорбируются молекулы примесей, которые ограничивают рост «усов» в поперечном направлении. Ввиду неизбежного загрязнения примесями и газами прочность нитей, полученных при электролизе, всегда ниже прочности кристаллов, полученных другими методами.

Осаждение из газовой фазы. Основано на испарении исходного вещества при последующем массопереносе через газовую фазу и конденсации в зоне осаждения. Для выращивания металлических «усов» используется кристаллизационная камера (рис. 17) с управляемым градиентом температур.

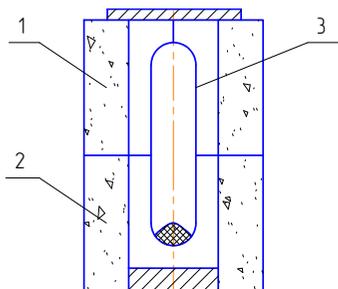


Рисунок 17 – Схема кристаллизационной камеры для получения нитевидных кристаллов из газовой фазы: 1 - печь с температурой T_1 ; 2 - печь с температурой T_2 ; 3 – ампула с исходными кристаллами

При температуре T_2 вещество, помещенное на дно ампулы, заполненной инертным газом, испаряется. Перемещаясь вверх, оно осаждается в виде нитевидных кристаллов на более холодных стенках ампулы в зоне температуры T_1 ($T_2 > T_1$). На условия роста «усов» оказывают влияние градиент температур, давление пара и чистота исходного вещества.

Для получения нитевидных кристаллов тугоплавких соединений метод практически не пригоден вследствие малых размеров нитевидных кристаллов и низких скоростей роста, а также из-за сложности проведения процесса при высоких температурах.

Осаждение из парогазовой среды. Метод используют для производства нитевидных кристаллов тугоплавких соединений, таких как, Si_3N_4 , SiC , MgO , B_4C , Al_2O_3 и других. На рисунке 18 приведена схема установки для выращивания «усов» карбидов кремния методом осаждения из парогазовой среды.

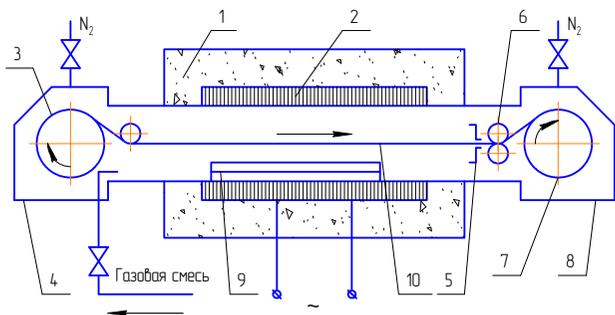


Рисунок 18 –Схема установки для выращивания нитевидных кристаллов карбида кремния: 1 – печь; 2 – нагревательный элемент; 3 – барабан с тканью; 4 – камера загрузки; 5 – направляющие; 6 – тянущие валики; 7 – приемный барабан; 8 – камера выгрузки; 9 – контейнер с шихтой; 10 – лента [12]

Процесс получения «усов» карбида кремния ведут в газовой смеси с применением углеводородов и хлорсиланов:



В качестве металлов-растворителей используют железо и алюминий. Установка для выращивания нитевидных кристаллов SiC на графитовой ленте 10 представляет собой герметичную проходную электрическую печь 1 с нагревательными элементами 2. На торцах печи устанавливают камеры 4, 8 с механизмом, позволяющим протягивать графитовую ленту 10. Сматываясь с барабана 3, лента проходит через рабочее пространство печи и с помощью тянущих валиков 6 наматывается на барабан 7. Нитевидные кристаллы вырастают непосредственно на ленте при 1250-1350 °С. Рост происходит за счет пиролиза метилтрихлорсилана (CH₃SiCl₃) или за счет взаимодействия газовой среды, содержащей углерод, с шихтовыми материалами, помещаемыми в контейнер 9. Длительность цикла работы установки – 5-7 суток. После извлечения барабана 7 из камеры 8 нитевидные кристаллы легко отделяются от ленты.

Химические способы получения нитевидных кристаллов. Являются наиболее распространенными в промышленности. Способы основаны на получении нитевидных кристаллов вследствие химического взаимодействия между материалом испаряемого вещества и окружающей газовой средой с образованием летучих компонентов и переносом их в зону осаждения и кристаллизации.

Основным химическим способом является восстановление различных соединений металлов. В качестве исходных соединений используют сульфиды, галогениды и оксиды.

Способ «пар-жидкость-кристалл» (ПЖК) относят также к химическим методам получения нитевидных кристаллов. Сущность способа иллюстрируется схемой роста монокристаллов кремния, приведенной на рисунке 19.

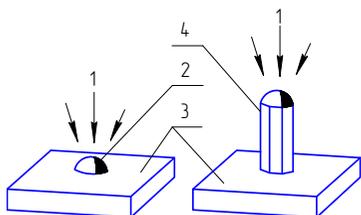


Рисунок 19 – Схема роста монокристалла кремния по механизму ПЖК: 1 – пары Si; 2 – жидкий сплав Au-Si; 3 – кремниевая подложка; 4 – монокристалл Si

На поверхность кремниевой подложки 3 наносят жидкую частицу золота, находящегося при температуре кристаллизации. В этих условиях золото растворяет кремний, образуя каплю 2 расплава золото-кремний. Пары кремния 1 поступают к поверхности подложки 3 и конденсируются в капле 2 расплава, пресыщая ее атомами кремния. Последние выделяются на границе раздела жидкость-кристалл, что и приводит к росту нитевидного кристалла 4. Поперечные размеры кристалла определяются диаметром капли расплава, а скорость роста – скоростью кристаллизации поступающего к поверхности капли вещества.

По способу ПЖК получают усы германия, арсенида и фосфида галлия.

3.3 Металлические проволоки

Металлические проволоки менее перспективны, чем нитевидные кристаллы, из-за большой плотности и меньшей

прочности, однако поскольку производятся промышленностью в больших количествах, а также являются наиболее дешевыми и технологичными упрочнителями, их широко используют в качестве армирующих элементов, особенно для КМ на металлической основе.

Стальные проволоки. Стальные проволоки – один из самых доступных видов волокон, применяемых для армирования КМ.

Технологический процесс производства стальных проволок состоит из таких последовательных операций:

- термической обработки заготовки (прутка) для устранения наклепа;
- травления для удаления с поверхностного слоя оксидов;
- нанесения смазочного покрытия;
- волочения;
- термической обработки проволоки для упрочнения или придания пластичности.

В настоящее время в основном используют проволоку из коррозионно-стойких сталей классов:

- аустенитного – X18H9, X18H9T, X18H10T;
- аустенитно-мартенситного – X17H7Ю, X15H9Ю, 18X15H5AM3;
- мартенситного – 3X13, 4X13, X17H2, 13X14H3Ф.

Большая степень пластической деформации при получении металлических проволок обуславливает большую плотность структурных дефектов и высокие прочностные характеристики. Например, проволока из стали 18X15H5AM3 диаметром 0,16-0,30 мм имеет предел прочности $\sigma_b = 3500-4000$ МПа. Высокая температура рекристаллизации обеспечивает стальной проволоке, особенно из сталей аустенитного класса, значительную прочность при высоких температурах.

Проволоки из тугоплавких металлов. Проволоки из тугоплавких металлов (Mo, W, Ta) изготавливают методами порошковой металлургии. Они широко применяются в качестве армирующих элементов жаропрочных матриц. Высокие прочностные характеристики таких проволок сохраняются до 1200-1500 °С. Это увеличивает срок службы и рабочие температуры жаропрочных КМ. Недостатком наполнителя из тугоплавких металлов является их высокая плотность.

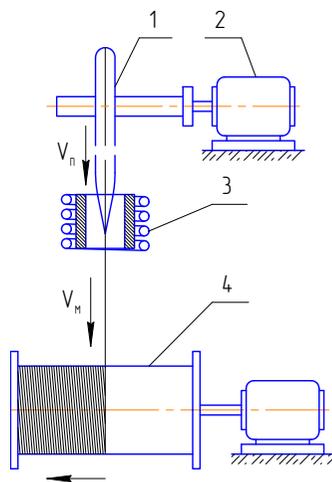
Бериллиевая проволока. Бериллий является одним

из самых перспективных металлов для армирующих элементов в высокопрочных КМ. Это связано с его малой плотностью ($1,85 \text{ т/м}^3$) и большой удельной прочностью. Ценным свойством сильнодеформированной бериллиевой проволоки является высокая температура рекристаллизации ($700 \text{ }^\circ\text{C}$). К недостаткам бериллия относят его низкую пластичность 1-2 % и высокую токсичность.

Бериллиевую проволоку получают выдавливанием литой или порошковой заготовки, заключенной в оболочку. При волочении проволок, предназначенных для получения КМ, в качестве оболочки используют материал матрицы. В этом случае отпадает необходимость обычно применяемых операций травления и полирования.

Непрерывные металлические волокна, получаемые из расплава. Прочностные характеристики металлических нитей, получаемых из расплавов, невысоки, но для изготовления большой группы волокнистых материалов, в которых прочность не является решающей, такие волокна вполне пригодны. Одним из методов получения непрерывных металлических нитей является метод Тейлора. Он применяется для получения тонких и сверхтонких нитей (менее 50 мкм) и заключается в совместной вытяжке металла и стекла (рис. 20).

Рисунок 20 - Схема установки для получения непрерывных металлических волокон по методу Тейлора: 1 – металлический стержень в стеклянной оболочке; 2 – механизм подачи; 3 – индукционное нагревательное устройство; 4 – намоточное устройство [12]



Метод заключается в совместной вытяжке металла и стекла. Металлический стержень 1, запаянный в стеклянную ампулу, нагревается в индукторе 3 до плавления. Стекло при этом размягчается, и в образовавшийся в ампуле капилляр устремляется металл, образуя металлическую нить в стеклянной изоляции. С помощью механизма подачи 2 и намоточного устройства 4 возможно вытягивание проволок диаметром $1-50 \text{ мкм}$ длиной в несколько километров. Зависи-

мость между диаметром проволоки d , скоростью подачи V_n , скоростью намотки V_n и диаметром заготовки (металлического стержня) D следующим образом:

$$d = D \sqrt{\frac{V_n}{V_n}}. \quad 37$$

Стекланную изоляцию удаляют травлением.

Методом Тейлора получают проволоки Au, Ag, Sn, Cu, Co, Ni, Fe, а также латуни и нержавеющей стали. Получаемые волокна имеют следующую прочность, МПа: Sn – 150, Ag – 650, Cu – 400, Fe – 2800. Стоимость металлической проволоки, полученной этим методом, сравнительно невысока.

3.4 Неорганические поликристаллические волокна

Поликристаллические неорганические волокна, как и металлические проволоки, производятся в больших количествах. Недостатком этих волокон является очень высокая чувствительность к механическим повреждениям. Однако малая плотность, высокая прочность и химическая стойкость углеродных, борных, стеклянных, карбидокремниевых и кварцевых волокон позволяют широко их использовать для армирования пластмасс и металлов.

Стекланные и кремнеземные волокна. Этот вид волокон производится в промышленных масштабах и широко используется в качестве упрочнителей КМ на основе пластиков. Из методов производства этого вида волокон широкое распространение получил метод изготовления вытягиванием их из стекломассы (рис. 21). Стеклянные шарики из бункера поступают в стеклоплавильную емкость. Отсюда расплавленная стекломасса 1 продавливается через систему фильер. Выходя из фильер, непрерывные нити 2 соединяются в прядь 4 – исходный элемент всех материалов на основе непрерывного стекловолокна - и наматываются на съемный барабан 5.

Волокна в пряди оказывают друг на друга абразивное действие, поэтому прядь обрабатывают замасливателем 3,

который склеивает волокна и предотвращает их истирание. Замасливатель предотвращает также возникновение дефектов на поверхности волокон, что увеличивает их прочность. В качестве замасливателя применяют эмульсии крахмала или минерального масла.

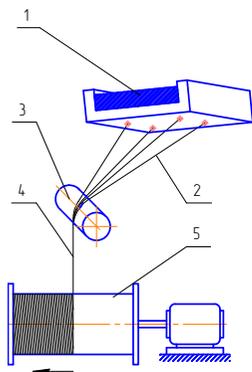


Рисунок 21 - Схема установки для производства непрерывных стеклянных волокон вытягиванием их из расплавленной стекломассы: 1 – расплавленная стекломасса; 2 – непрерывные нити; 3 – замасливающее устройство; 4 – прясть; 5 – съемный барабан

В таблице 5 приведены составы и некоторые свойства стеклянных и базальтовых волокон. Стекловолокно характеризуется сочетанием высоких прочности, теплостойкости, диэлектрических свойств, низкой теплопроводности высокой коррозионной стойкости. Из-

готавливаются два вида стекловолокна: непрерывное – диаметром 3-100 мкм, длиной до 20 км и более и штапельное – диаметром 0,5-20 мкм, длиной 0,01-0,50 м. Штапельные волокна используются для изготовления КМ с однородными свойствами, а также теплозвукоизоляционных материалов; непрерывные - в основном для высокопрочных КМ на неметаллической основе. Выпускаемые в настоящее время непрерывные волокна с квадратной, прямоугольной, шестиугольной формой поперечного сечения повышают прочность и жесткость композиций благодаря более плотной упаковке в матрице.

Применение полых профилей уменьшает плотность, повышает жесткость при изгибе, прочность при сжатии КМ. Кроме этого, улучшаются их изоляционные свойства.

Главный недостаток стеклянных волокон - сравнительно большая плотность и низкий модуль упругости. Близкие по природе стеклянным базальтовые волокна, сырьем для которых является очень дешевый природный минерал, имеют похожие, но, к сожалению, часто нестабильные свойства.

Чтобы повысить стойкость стекловолокна к изгибу и увеличить их прочность на растяжение, на них наносят металлические покрытия.

Таблица 5 - Состав и свойства стеклянных и базальтовых волокон [2]

Состав, %	Тип и назначение волокна			
	Е	S	УМ-31А	Базальтовое
	Общего назначения	Высокопрочное	Высокомодульное	
SiO ₂	54,0	65,0	53,7	50
Al ₂ O ₃	14,0	25,0	-	15
Fe ₂ O ₃	0,2	-	0,5	2
CaO	17,5	-	12,9	9
MgO	4,5	10,0	9,0	5
B ₂ O ₃	8,0	-	-	-
K ₂ O	0,6	-	-	1
LiO ₂	-	-	3,0	-
BeO	-	-	8,0	-
TiO ₂	-	-	8,0	3
ZrO ₂	-	-	2,0	-
CeO	-	-	3,0	-
FeO	-	-	-	11
Na ₂ O	-	-	-	3
плотность, т/м ³	2,54	2,49	2,89	-
прочность, МПа	345	459	345	200-225
модуль упругости, ГПа	72,4	86,2	110	78-90

Большое значение покрытия также имеют и для обеспечения связи между волокном и матрицей в КМ. В качестве материала покрытий используют Zn, Ni, Cu и Fe. Кроме металлов, для покрытий применяют химические соединения, например, триоксид хрома, который наносят из водных растворов при комнатной температуре. При нагревании триоксид хрома переходит в тугоплавкую форму оксида хрома Cr₂O₃. Нанесение тугоплавких покрытий на стеклянные волокна может значительно расширить область их применения в КМ.

Жаропрочные поликристаллические волокна. Этот тип волокон имеет структуру спеченной безпористой керамики с неориентированными зернами, размеры которых значительно меньше размеров поперечного сечения волокна. Этот тип волокон изготавливают из наиболее прочных тугоплавких, химически и эрозионно-стойких материалов: оксида алюминия, диоксида циркония, нитрида бора и ок-

сидных систем «оксид алюминия - оксид хрома», «оксид хрома – диоксид кремния» и др. Поликристаллические волокна имеют бóльшую прочность при растяжении, чем матрицы того же состава в массивной форме, но меньшую, чем монокристаллические «усы». По теплофизическим свойствам они практически не отличаются от массивных материалов.

Процесс изготовления поликристаллических неорганических волокон включает три этапа:

- приготовление суспензии или коллоидного раствора металлорганического соединения;
- формирование волокон продавливанием жидкости через фильеры;
- обжиг волокна для уплотнения, удаления органических веществ и стабилизации его структуры.

Свойства некоторых поликристаллических волокон приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Свойства некоторых поликристаллических волокон [12]

Материал волокна	Плотность, т/м ³	Предел прочности σ_b , МПа	Модуль упругости E, ГПа
ZrO ₂	4,84	2100	350
BN	1,90	1400	91
B ₄ C	2,36	2310	490
SiC	4,09	2100	490
TiB ₂	4,48	1050	518
BeO	3,02	1000	-
MgO	3,61	1000	-
ThO ₂	9,70	1000	-

Углеродные волокна. Углеродные волокна относятся к классу наиболее перспективных армирующих элементов в связи с низкой плотностью и высокими прочностью и модулем упругости.

До недавнего времени углеродные волокна и ткани из них применялись для изготовления теплозащитных материалов. Однако постоянное совершенствование технологии получения тонких волокон, сочетающих высокую прочность и жесткость с другими специальными свойствами (термостойкость, электропроводность и др.), позволило

создать армированные угольными волокнами металлы и пластики, отличающиеся малой плотностью и высокой прочностью. Такие композиции широко применяются в космической, ракетной и авиационной технике. Свойства некоторых углеродных волокон приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Свойства некоторых углеродных волокон [2]

Марка волокна	Прочность, МПа	Модуль упругости, ГПа	Плотность, т/м ³
Высокопрочные волокна			
T-300*	3600	235	1,76
T-400H*	4500	255	1,80
T-800H*	5700	300	1,81
T-1000*	7200	300	1,82
Высокомодульные волокна			
M-30*	4000	300	1,70
M-40*	2800	400	1,81
M-46*	2400	460	1,88
M-50*	2500	500	1,91
M-55J*	3700	550	1,93
HM-50**	2800	500	
HM-55**	2900	550	
HM-60**	3000	600	
HM-80**	3240	785	
Универсальные волокна			
M-35*	5100	350	1,75
M-40*	4500	385	1,77
M-46*	4300	445	1,84
Волокна СНГ			
ЛУ-П	2700-3000	250-270	1,70
Элур-П	3000-3200	200-250	1,70
УКН-П	3500	210-230	1,75
УКТ-ПМ	4000-4500	240	1,75
Кулон	2500-3300	450-500	1,95
Кулон-М	3000	600	1,95
Волокна из нефтяного пека (фирмы «Юнион Карбайд»)			
P-55	2100	380	2,0
P-75	2100	520	2,0
P-100	2400	690	2,2
P-120	2200	827	2,2
* Волокна фирмы «Торей» (Япония).			
** Волокна фирмы «Кагосима Сэкию» (Япония).			

Сырьем для углеродных волокон служат используемые в текстильной промышленности органические волокна - вискоза (целлюлозное искусственное волокно) и поли-

акрилонитрил (ПАН), которые получают выдавливанием через фильеры соответствующего полимера в вязкотекучем состоянии.

Последнее время для получения углеродных волокон используют смолы, нефтяные и другие пеки (тяжелые полиароматические соединения), что позволяет снизить стоимость волокна.

Процесс получения углеродного волокна включает три этапа:

- нагрев исходного сырья до температур 200-300 °С. При этом возникают поперечные связи между макромолекулами и волокна окисляются;

- нагрев до температур 1000-1500 °С. После нагрева и выдержки при этой температуре волокно на 80-90 % состоит из элементарного углерода, еще сохраняющего надмолекулярную организацию исходных полимерных волокон;

- нагрев до температур 1500-3000 °С. При этом получают волокно, на 98-99 % состоящее из углерода, закристаллизовавшегося в систему, близкую к графиту.

В зависимости от содержания углерода углеродные волокна делят на три группы:

- карбонизированные – не более 90 % углерода;
- угольные – 91-98 % углерода;
- графитовые – более 98 % углерода

В зависимости от вида исходного продукта углеродные волокна имеют разновидности: нити, жгуты, ткани, ленты, войлок.

При высокотемпературной термической обработке в инертной среде синтетические волокна разлагаются с образованием лентообразных слоев углерода с гексагональной структурой, называемых микрофибриллами.

На рисунке 22 приведена схема строения углеродного волокна. Группы одинаково ориентированных микрофибрилл, разделенных узкими порами, образуют фибриллы. Поперечные размеры фибрилл лежат в широких пределах от нескольких десятков до сотен микрометров. Каждое углеродное волокно состоит из тысяч фибрилл. Структура углеродного волокна, в частности, взаимное расположение фибрилл и степень их ориентации зависят от исходного сырья: состава макромолекул, степени вытяжки воло-

кон, технологии их получения и др. В связи с этим углеродные волокна, полученные из разных синтетических волокон, имеют разные

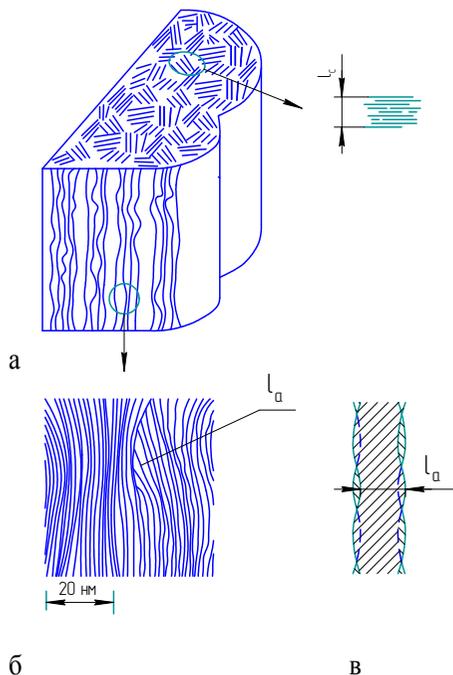


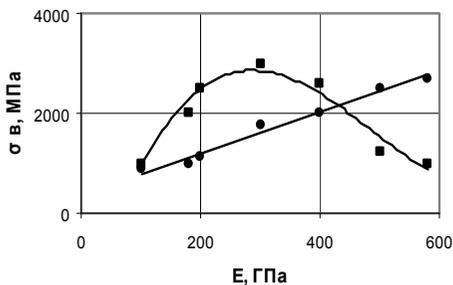
Рисунок 22 - Схема строения углеродных волокон: а - общий вид; б - продольное сечение фибриллы; в - поперечное сечение микрофибриллы; l_a , и l_c - поперечные размеры микрофибрилл [9]

свойства и различный характер соотношения между прочностью и жесткостью (рис. 23). Структура и свойства углеродных волокон в большой степени зависят от температуры термической обработки синтетических волокон (рис. 24). Кроме того, прочность углеродных волокон существенно зависит от наличия таких дефектов,

как пустоты, трещины. Она значительно снижается,

Рисунок 23 - Связь между пределом прочности σ_b и модулем упругости E углеродных волокон при различном исходном сырье: ■ - ПАН; ● - вискоза [9]

если размеры дефектов превышают 0,05 мкм. При нагреве до 450 °С на воздухе углеродные волокна окисляются, в восстановительной и нейтральной среде сохраняют свои свойства до 2200 °С.



К другим достоинствам углеродных волокон относятся высокие теплопроводность и электропроводимость, коррозионная стойкость, стойкость к тепловым ударам,

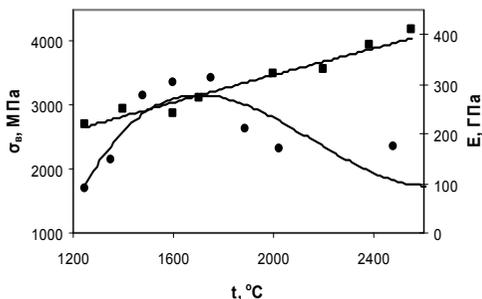


Рисунок 24 – Влияние температуры графитизации на предел прочности σ_B и модуль упругости E углеродных волокон: ■ – E ; ● – σ_B [9]

небольшой температурный коэффициент линейного расширения; к недостаткам – плохая смачиваемость расплавленными материалами,

используемыми в качестве матриц. Для улучшения смачиваемости и уменьшения химического взаимодействия с матрицей на углеродные волокна наносят покрытия. Хорошие результаты в контакте с алюминиевой матрицей показывают покрытия из боридов титана и циркония.

Борные волокна. Борные волокна обладают весьма ценным сочетанием свойств (плотность $2,6 \text{ т/м}^3$, модуль упругости 420 ГПа, предел прочности 3500 МПа, температура плавления $2050 \text{ }^\circ\text{C}$) и широко используются для армирования металлических и полимерных матриц. Кроме этого, они характеризуются малой склонностью к разрушению при повышении температуры.

Борные волокна получают разложением хлорида и бромидов бора в среде водорода



с последующим осаждением бора из газовой среды на горячей вольфрамовой нити ($d \approx 12 \text{ мкм}$). В результате взаимодействия бора с вольфрамом сердцевина борных волокон состоит из боридов вольфрама различного состава: WB , W_2B_5 , WB_5 . При продолжительном нагреве сохраняется в основном WB_4 . Волокна бора имеют ромбическую кристаллическую решетку. Полученные таким способом волокна бора имеют диаметр 70-200 мкм.

Прочность сердцевины значительно ниже прочности волокна в целом. В сердцевине возникают сжимающие напряжения, а в прилегающих участках напряжения - растяжения. При небольшой плотности волокна бора обладают высокой прочностью и жесткостью. Высокая прочность борных волокон объясняется их мелкокристаллической структурой. Большое влияние на прочность оказывает и ячеистое строение их поверхности. Наличие крупных зерен на поверхности, а также включений, трещин, пустот снижает прочность борных волокон. При температуре 400 °С борные волокна окисляются, а при температуре выше 500 °С - вступают в химическое взаимодействие с алюминиевой матрицей. Для повышения жаростойкости и предохранения от взаимодействия с матрицей на борные волокна наносят покрытия из карбида кремния, карбида и нитрида титана толщиной 3-5 мкм.

В настоящее время наряду с собственно борными волокнами промышленностью производятся волокна бора, оплетенные стекловолокном.

Основным недостатком борных волокон является высокая стоимость, которую можно снизить путем увеличения диаметра волокна или заменой вольфрамовой основы на углеродную.

Карбидокремниевые волокна. Карбидокремниевые волокна имеют следующие механические свойства: плотность 3,90-4,05 т/м³, модуль упругости 450-480 ГПа, предел прочности 1700-2500 МПа. Кроме этого, карбидокремниевые волокна жаростойки и жаропрочны и поэтому весьма перспективны при создании жаропрочных и высококомодульных КМ на металлической основе.

Принципиальная схема получения карбидокремниевых волокон идентична схеме получения борного волокна. Карбидокремниевые волокна получают разложением метилтрихлорсилана



с последующим осаждением карбида кремния из парогазовой фазы на вольфрамовую нить. Температура нити составляет 1100-1220 °С.

Промышленностью освоен выпуск карбидокремниевых волокон диаметром до 100 мкм с пределом прочности 2800 МПа. Карбид кремния используют и как покрытие для повышения жаростойкости борных волокон. При этом появляется возможность вводить борные волокна в некоторые металлические матрицы, с которыми он активно взаимодействует, например расплавленный алюминий. Волокна бора, покрытые карбидом кремния, получили название борсик.

При повышенных температурах на воздухе прочность волокон борсика и карбида кремния значительно превышает прочность волокон бора.

3.5 Виды армирующих элементов

Армирующие элементы – нитевидные кристаллы, металлические проволоки, поликристаллические волокна с аморфной структурой – вводят в матрицу как разориентированными, так и придавая им определенную ориентацию.

Из розориентированных нитевидных кристаллов и коротких волокон и проволок изготавливают войлок.

Применяется несколько методов войлокования – жидкое, воздушное, гравитационное и вакуумное. Схема жидкостного войлокования приведена на рисунке 25.

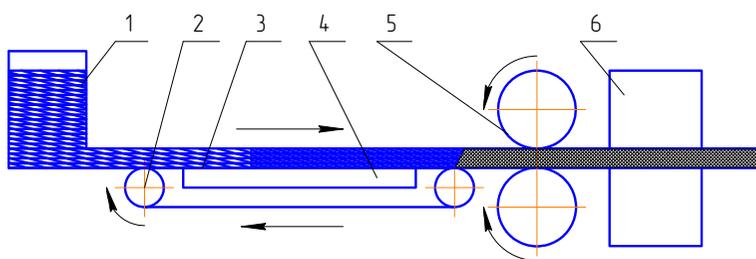


Рисунок 25 – Схема жидкостного войлокования листового материала из металлических волокон: 1 - питающая емкость; 2 - ролики; 3 - сетка; 4 – камера отсоса жидкости; 5 – прижимные ролики; 6 - печь

Суспензия из волокон подается из питающей емкости 1 на покрытую фильтровальной бумагой сетку 3. С помо-

щью роликов сетка 2 непрерывно перемещается, проходя над камерой отсоса жидкости 4. Сформованный войлок проходит через прижимные ролики 5, уплотняется и после этого в случае необходимости спекается в печи. В результате жидкостного войлокования получают непрерывный листовый материал с пористостью 80-95 %.

Основным способом изготовления армирующих элементов с необходимой ориентацией волокон является их текстильная переработка. В этом случае дискретные волокна перерабатывают в пряжу. Пряжей называют нить из коротких волокон, соединенных при помощи кручения. Пряжа может быть однородная (из одного рода волокна) и смешанная (из смеси различных волокон). Пряжа используется как для непосредственного армирования КМ, так и для последующей ткацкой или трикотажной переработки нитей.

В результате ткацкой переработки, которой подвергают непрерывные проволоки и волокна, получают сетки ткани. Сетки и ткани характеризуются заданным порядком взаимного расположения нитей, определяющим их структуру и свойства. Нити продольной системы (основы) и поперечной (утка) переплетаются таким образом, что их осевые линии изогнуты. Наиболее простые виды переплетения нитей в тканях и сетках – полотняное и саржевое (рис. 26).

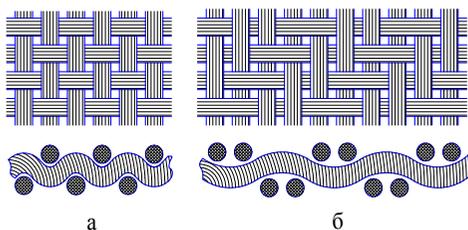
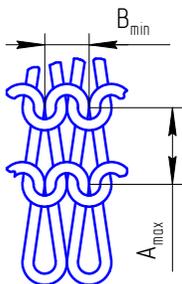


Рисунок 26 – Схема переплетения нитей в тканях и сетках: а - полотняное; б – саржевое

Тканые сетки обладают рядом существенных недостатков, главный из которых это то, что их можно изготавливать из достаточно пластичных пряжи и волокон. Из стальных проволок для переработки в сетки полотняного плетения пригодны только пластичные проволоки, не обладающие высокой прочностью. Кроме этого, наличие контакта между поперечными и продольными нитями приводит к их пережигам в процессе уплотнения композиций.



Этих недостатков лишены трикотажные, т.е. вязаные сетки (рис. 27).

Рисунок 27 – Схема переплетения волокон в трикотажных сетках типа «кулирная гладь»

Сетки типа «кулирная гладь» состоят из петель, дающих петельные ряды, и столбиков, которые образуются из нанизанных друг на друга петель и расположены перпендикулярно петельным рядам. Прочностные характеристики трикотажных сеток, как правило, анизотропны в двух направлениях. Для переплетения типа «кулирная гладь» коэффициент анизотропии равен 1,6.

Трикотажные сетки изготавливают из металлических проволок диаметром 0,02-0,20 мм с относительным удлинением 1-3 %. Их упругая петельная объемная структура способствует уменьшению контактных напряжений и снижению числа контактов при формировании армированных композиций, особенно при использовании порошковых матриц.

Приемы вязания успешно применяются для переработки относительно хрупких нитей, например, волокон бора и карбида кремния. В этих случаях параллельные слои высокомодульной арматуры обвязываются проволокой в поперечном направлении. Такие комбинированные сетки весьма технологичны и существенно облегчают сборку заготовок для армированных композиций.

4 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КМ

4.1 Межфазное взаимодействие в КМ

4.1.1 Термодинамическая и кинетическая совместимость компонентов

Большинство КМ - представители термодинамически неравновесных систем, для которых характерно наличие развитой сети внутренних границ раздела и градиентов химических потенциалов элементов в матрице и армирующих элементах. Эти градиенты являются движущей силой процессов межфазного взаимодействия, в частности

взаимной диффузии и химических реакций. Межфазное взаимодействие в ограниченной степени необходимо для получения КМ с оптимальными свойствами, однако интенсивное взаимодействие обычно приводит к ухудшению механических свойств КМ.

Химическое взаимодействие может происходить как при изготовлении КМ, так и при их высокотемпературной эксплуатации. Интенсивное межфазное взаимодействие - главное препятствие на пути создания жаропрочных КМ. Для того чтобы КМ обладал стабильными свойствами при повышенных температурах, его компоненты должны быть химически совместимы. Понятие химической совместимости включает понятия термодинамической совместимости и кинетической совместимости.

Термодинамическая совместимость - способность матрицы и армирующих элементов находиться в состоянии термодинамического равновесия неограниченное время при температурах получения и эксплуатации. Термодинамически совместимы в изотермических условиях ограниченное число КМ, состоящих из компонентов, практически нерастворимых друг в друге в широком интервале температур (например, Cu - W). Большинство КМ состоит из термодинамически несовместимых компонентов, для которых из диаграмм состояния можно определить только возможные фазовые равновесия и направленность реакций.

Кинетическая совместимость - способность компонентов КМ находиться в состоянии метастабильного равновесия, контролируемого такими факторами, как адсорбция, скорость диффузии, скорость химической реакции и т. п. Термодинамически несовместимые составляющие КМ в определенных температурно-временных интервалах могут быть совместимы кинетически и достаточно надежно работать в конструкциях. Наряду с химической совместимостью важно обеспечить механическую совместимость компонентов КМ, т. е. соответствие их упругих постоянных, к. т. р. и показателей пластичности, позволяющее достичь прочности связи, необходимой для эффективной передачи напряжений через поверхность раздела.

4.1.2 Виды межфазного взаимодействия

В соответствии с классификацией А. Меткалфа [10] по видам межфазного взаимодействия все КМ делятся на три класса следующим образом (табл. 8):

- волокна и матрица взаимно нерастворимы и не образуют химических соединений;
- волокна и матрица образуют друг с другом твердые растворы и не образуют химических соединений;
- волокна и матрица взаимодействуют с образованием химических соединений.

Такая классификация условна, поскольку КМ, содержащие волокна и матрицу на основе одних и тех же компонентов, могут относиться к различным классам в зависимости от концентрации легирующих элементов, условий получения и эксплуатации. Например, КМ с матрицей из чистой меди, армированной вольфрамовыми волокнами, относится к первому классу; если медь легирована небольшим количеством титана, этот же КМ следует отнести ко второму классу, так как в данной системе уже появляется взаимная растворимость; при повышенных концентрациях титана на поверхности раздела появляются интерметаллические соединения и КМ следует отнести к третьему классу.

Существуют, например, КМ псевдопервого класса. Это системы, состоящие из кинетически совместимых компонентов, в которых принципиально возможно образование новых химических соединений на поверхности

Таблица 8 - Классификация КМ по видам межфазного взаимодействия

Первый класс	Второй класс	Третий класс
Алюминий - нержавеющая сталь*; Ag - Al ₂ O ₃ ; Al - В*; Al - В/BN; Al - SiC*; Cu - Al ₂ O ₃ ; Cu - W; Mg - В	Направленные эвтектики; Nb - W; Ni - C; Ni - W (выше 1233 К)	Al - C (выше 973 К); Al - SiO ₂ ; Ti - Al ₂ O ₃ ; Ti - В; Ti - SiC
Примечание. Звездочкой обозначена система псевдопервого класса; В/BN - означает бор, покрытый нитридом бора		

раздела. Однако оптимальная технология позволяет избежать их появления в ходе технологического цикла, а эксплуатация осуществляется при достаточно низких темпе-

ратурах, исключающих возможность прохождения химической реакции. Например, КМ А1 - В, полученный пропиткой борных волокон расплавленным алюминием, относится к третьему классу, так как при изготовлении композиции на границе раздела волокно - матрица образуется слой борида алюминия. Однако этот же КМ, полученный по оптимальной технологии диффузионной сварки, следует отнести к КМ псевдопервого класса (табл. 8), поскольку реакция образования борида не успевает пройти.

4.1.3 Типы связей между компонентами

В КМ связи между матрицей и волокнами могут быть шести типов. Механическая связь (рис. 28 а) осуществляется за счет механического зацепления неровностей контактирующих поверхностей матрицы m и волокна f или за счет сил трения. КМ с этим типом связи имеют низкую прочность при поперечном растяжении и продольном сжатии.

Связь при смачивании и растворении (рис. 28 б) реализуется благодаря силам поверхностного натяжения. Обычно смачивание сопровождается небольшим растворением компонентов. Этот тип связи реализуется при пропитке волокон f расплавленной матрицей m в отсутствие химических реакций. Как и предыдущий, он характерен для КМ первого класса. Реакционная связь (рис. 29 в) возникает при протекании реакции на границе раздела m и f с образованием новых химических соединений $m f_x$. Этот тип связи присущ КМ третьего класса.

Обменно-реакционная связь (рис. 29 г) является разновидностью реакционной связи, когда общая химическая реакция происходит в несколько стадий, одна из которых контролирует скорость образования связи. Например, матрица m из титана A , легированного алюминием B , взаимодействует с борными волокнами f в две стадии. Вначале твердый раствор алюминия в титане реагирует с бором с образованием сложного диборида Af_x , который затем реагирует с титаном, образуя диборид титана и твердый раствор алюминия в титане.

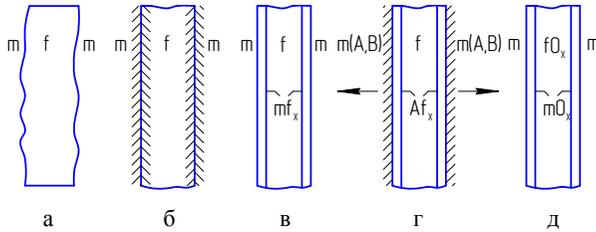


Рисунок 29 – Схемы основных типов связей между компонентами: а – механическая связь; б – связь смачиванием и растворением, например Nb - W; в – реакционная связь, например Ti - C; г – обменно-реакционная связь, например Ti(Al); д – оксидная связь

Оксидная связь (рис. 29 д) также может рассматриваться как разновидность реакционной связи, которая характерна для металлов m , армированных волокнами из оксидов fO_x . Эта связь реализуется за счет образования продуктов реакции в виде оксидной пленки mO_x , через которую осуществляется связь.

Смешанный тип связи возникает в КМ псевдопервого класса после разрушения оксидных пленок и начала химического или диффузионного взаимодействия. Он реализуется, например, при частичном переходе систем псевдопервого класса в системы второго и третьего классов.

4.2 Получение металлических КМ, армированных нитевидными кристаллами

Производство металлических композиционных материалов (МКМ), армированных нитевидными кристаллами («усами»), проводится в две стадии:

- подготовка нитевидных кристаллов;
- объединение волокон с матрицей.

4.2.1 Подготовка нитевидных кристаллов

Выращенные нитевидные кристаллы отличаются по степени совершенства кристаллической структуры и поверхности, размерам и механическим свойствам. В связи с

этим их подвергают дополнительной переработке, которая включает следующие этапы:

- классификация нитевидных кристаллов. Проводится с целью сортировки кристаллов по площади поперечного сечения, по длине или обоим параметрам одновременно. Классификация осуществляется жидкостным или воздушным методом. Жидкостная сортировка проводится для самых тонких нитевидных кристаллов (диаметр 1-5 мкм, длина 100-1000 мкм);

- нанесение металлических покрытий. Осуществляется с целью обеспечения смачивания нитевидных кристаллов расплавом матрицы в процессе формирования МКМ, предотвращения повреждений при переработке, исключения химического взаимодействия с матрицей, возможности придания ориентировки в матрице. Покрытия не только обеспечивают технологичность формирования КМ, но и во много определяют эксплуатационные характеристики МКМ.

Применяют несколько способов нанесения покрытий:

- 1) химическое парофазное осаждение;
- 2) распыление;
- 3) вакуумное испарение;
- 4) электролиз;
- 5) погружение в систему металлорганическая удаляемая связка.

Наиболее распространенными являются первые два способа.

Химическое парофазное осаждение из карбониллов и галогенидов соответствующих металлов применяют нанесением покрытий Ni, Ti и W.

Методом распыления или ионной бомбардировкой в среде аргона наносят покрытия металлов и соединений - Ni, Ti, W, Cu, Re, Mo, Ta, Cr, нихрома, стали, алюминиды никеля, бориды вольфрама и др.;

- ориентирование нитевидных кристаллов. Ориентированию волокон и объединению их с матрицей придается огромное значение, так как расположение и направленность волокон определяют свойства композиции. Наиболее распространенными способами ориентирования волокон являются:

- 1) экструзия;
- 2) с помощью жидкого носителя (отмучивание, направленное истечение);
- 3) под действием магнитного или электрического поля;
- 4) текстильные - вытягивание, разравнивание гребенкой;
- 5) вибрационный.

При экструзии нитевидные кристаллы диспергируются в вязком носителе (альгинат аммония с водой), к которому примешивают тонкие порошки другого металла (например, железа). Суспензию экструдируют через насадку в слабокислую ванну, где альгинат аммония желатинизируется. В результате экструзии получают жгуты диаметром 6 мм, которые наматывают в несколько слоев на барабан и разрезают по образующей барабана. Полученные листы просушивают и подвергают горячему прессованию, в процессе которого связующее удаляется.

Ориентирование нитевидных кристаллов под действием электрического поля проводят в диэлектрической жидкости, в которой с помощью погруженных электродов создается электрическое поле. В качестве одного из электродов используют движущуюся полосу металлической фольги. Под действием электрического поля нитевидные кристаллы поляризуются и располагаются вдоль силовых линий поля. При выходе фольги из жидкости нитевидные кристаллы наволакиваются на нее параллельными рядами. Полученные таким образом листы высушивают и уплотняют горячим прессованием.

4.2.2 Объединение волокон с матрицей

Все способы объединения нитевидных кристаллов с матрицей делят на следующие процессы:

- твердофазные;
- жидкофазные;
- осаждения.

Твердофазные способы объединения нитевидных

кристаллов и матрицы заключаются в механическом объединении матрицы в виде порошка или фольги с нитевидными кристаллами и последующем горячем прессовании, диффузионной сварке либо экструзии. Экструзия приводит к значительным повреждениям нитевидных кристаллов, а спекание композиции - к нежелательному взаимодействию компонентов композиции.

Жидкофазные процессы основаны на использовании расплавленных матриц. Наиболее широко применяют пропитку (инфильтрацию) расплавленной матрицы для пучков нитевидных кристаллов или неориентированных матов. Инфильтрация обеспечивает получение практически беспористой композиции и не приводит к значительным повреждениям армирующих элементов. Успешно подвергают пропитке каркасы из нитевидных кристаллов такими металлами, как Al, Cu, Ag. Полученные заготовки МКМ прокатывают или выдавливают в горячем состоянии. Во избежание разрушения нитевидных кристаллов формование проводят, учитывая ориентацию армирующих элементов.

4.3 Получение металлических КМ, армированных волокнами

Процессы армирования металлов короткими дискретными волокнами небольших диаметров существенно не отличаются от технологии армирования нитевидными кристаллами. Увеличение диаметра и длины волокон повышает технологичность армирующих элементов в процессах объединения их с матрицей и формования композиций. При этом устраняются такие специфические для нитевидных кристаллов операции, как классификация и нанесение покрытий. Существенно проще технология получения МКМ, армированных волокнами, и по аппаратному оформлению.

Для всех технологических процессов получения таких МКМ общими являются следующие стадии:

- очистка поверхности волокон и матрицы;
- сборка чередующихся слоев матричных и арми-

рующих элементов или приготовление каркаса из волокон в литейной форме под заливку матричным металлом;

- объединение волокон и матрицы - получение компактных МКМ.

4.3.1 Очистка поверхности волокон и матрицы

Степень чистоты контактных участков армирующих элементов определяет прочность МКМ, а иногда саму возможность соединения волокон и матрицы. При очистке, как правило, удаляют с поверхностей компонентов оксидные пленки, примеси различных веществ и технологические смазки, используемые на стадии получения компонентов МКМ.

Для очистки волокон и матрицы применяют следующие способы:

- мойку;
- химическую и электрохимическую очистку;
- механическую очистку;
- очистку в органических растворителях;
- ультразвуковую очистку.

4.3.2 Объединение волокон и матрицы. Получение компактных МКМ

На этой стадии технологического процесса выполняется ориентация волокон относительно матрицы. Как правило, эти операции проводятся совместно с получением компактного МКМ и связаны с методами их изготовления.

Они осуществляются твердо- и жидкофазными методами - обработкой давлением, литьем, с порошковой металлургией либо их комбинацией.

Получение МКМ методами порошковой металлургии. Способы порошковой металлургии позволяют получать МКМ с заданной пористостью и изменять в широком диапазоне концентрацию волокна. К недостаткам этих способов относят сложность равномерного распределения волокон в объеме матрицы, а также возможность повреждения хрупкой арматуры в процессе уплотнения. Методы

порошковой металлургии включают следующие операции:

1 Подготовка шихты – операция, заключающаяся в получении равномерных смесей порошка матричного металла с волокнами.

Смешивание осуществляется в основном механическим и химическим способами.

Механическим смешиванием в смесительных барабанах подготовку шихты проводят в случае армирования дискретными волокнами. Значительное влияние на равномерность распределения в шихте оказывают длина и диаметр волокон. Чем меньше длина и больше диаметр волокон, тем меньше они агломерируются в шихте. К более равномерному распределению компонентов приводит мокрое смешивание в спирте, бензине или воде.

Химический способ смешивания заключается в осаждении на поверхности волокон материала матрицы из растворов химических соединений. Способ позволяет получить высокую степень равномерности распределения составляющих.

После мокрого или химического смешивания шихта подвергается сушке.

2 Формование – операция, заключающаяся в уплотнении шихты и придании ей заданной формы размеров.

Формование МКМ осуществляют традиционными способами: прессованием в пресс-формах прессами или молотами, гидростатическим способом, экструзией, прокаткой, вибрационным уплотнением, взрывом и др.

Гидростатическое прессование заключается в том, что шихту помещают в эластичную оболочку и подвергают всестороннему гидростатическому сжатию в герметичной камере с использованием в качестве рабочих жидкостей масла, воды, глицерина и др. Для гидростатического прессования характерно отсутствие внешнего трения. В связи с этим неравномерность плотности по объему значительно меньше, чем при обычном прессовании.

Формование МКМ экструзией проводят двумя способами. По первому обжимаются в матрице и продавливаются через мундштук смеси из волокон и порошков со связками – вязкими жидкостями типа раствора бакелита, парафина и др.

По второму способу продавливанию подвергаются нагретые заготовки из шихты армированного материала, полученные прессованием и спеканием либо горячим прессованием.

В последнее время для изготовления армированных изделий достаточно широкое распространение получил метод шликерного литья. Шликерное литье осуществляется двумя способами.

Первый способ заключается в заливке шликером пористой формы изделия. Шликер в этом случае представляет собой суспензию, состоящую из порошка материала матрицы, волокон и жидкости. Пористая форма обеспечивает адсорбирование жидкости из шликера и придание полученной формовки некоторой механической прочности, необходимой для транспортировки на последующую технологическую операцию. В качестве жидкости используется вода с добавками хлорного железа, соляной кислоты и др. Содержание волокон находится в пределах 5-10 %, размеры частиц порошка не превышают 5-10 мкм. Для шликерного литья тяжелых порошков используют термопластичные шликеры, в которых в качестве связующих используют легкоплавкие вещества - воск, парафин и др. Удаление связующего вещества проводят при спекании формовки.

Второй способ шликерного литья заключается в предварительной укладке в форму войлока из армирующих волокон и последующей его пропитке шликером. Пропитка шликером может осуществляться различными способами.

3 Спекание – операция, заключающаяся в термической обработке спрессованной или сформованной заготовки, которая проводится с целью обеспечения заданных механических и физико-химических свойств. Операция включает нагрев до температуры 0,7-0,8 температуры плавления матрицы и выдержку при этой температуре. Чаще всего спекание проводят в печах сопротивления в атмосфере водорода, инертных газов, производных аммиака либо в вакуумных печах. Для армированных материалов важным является ограничение спекания температурно-временными пределами, при которых достигается прочная

связь волокон с матрицей и не происходит заметного растворения армирующих компонентов. Иногда после спекания изделия подвергают дополнительной обработке - повторному прессованию и спеканию, термической или химико-термической обработке.

Процессы спекания совмещены с прессованием при горячем прессовании. Температура горячего прессования обычно составляет 0,5-0,8 температуры плавления матрицы. В результате нагрева уплотнение происходит интенсивнее, чем при отдельных операциях спекания и прессования. Важное преимущество способа заключается в возможности предотвращения разрушения хрупких волокон в процессе уплотнения. К недостаткам горячего прессования относят невысокую производительность процесса и ограниченность форм и размеров изделий.

Получение МКМ методами обработки давлением.

Методы обработки давлением при получении МКМ применяют для деформируемых матричных металлов и сплавов. При этом совместная пластическая деформация матрицы и волокон не должна приводить к разрушению армирующих компонентов, а волокна или проволоки должны обладать определенным запасом пластичности. Для получения МКМ применяют известные методы обработки давлением – прокатку, импульсное прессование, диффузионную сварку и др.

Способы сборки заготовок, уплотняемых методами обработки давлением, зависят от формы получаемого полуфабриката (лист, труба, профиль и др.).

Листовые заготовки, состоящие из чередующихся слоев матричного материала и слоев арматурных компонентов – заготовки типа «сэндвич», собирают на специальных приспособлениях (рис. 30).

Осуществляют намотку «сэндвича» следующим образом. На съемной оправке 3, 9 закрепляют с двух сторон пластины 8 из матричного материала. При включении электродвигателя 1 вращается оправка 3, армирующее волокно 6 сматывается с катушки 5 и наматывается на оправку. Равномерность укладки волокна 6 на оправке обеспечивается укладчиком 4. После намотки первого слоя армирующего волокна электродвигатель 1 останавливают,

устанавливают еще две матричные пластины поверх предыдущих и повторяют цикл намотки.

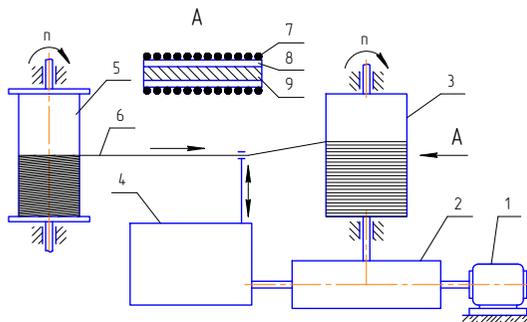


Рисунок 30 – Схема намоточного приспособления для сборки заготовок типа «сэндвич»: 1 – электродвигатель; 2 – редуктор; 3 – оправка; 4 – укладчик волокон; 5 – катушка; 6 – армирующее волокно; 7 – армирующий элемент; 8 – матрица; 9 – оправка съемная

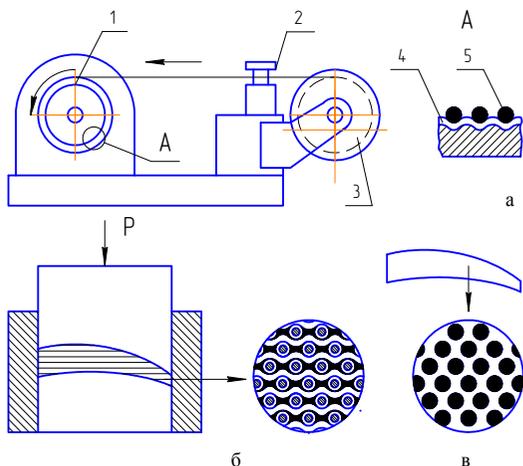
Для получения трубчатых заготовок используют цилиндрическую оправку, которую после каждого цикла намотки поверх волокон оборачивают слоем матричного материала.

Необходимая концентрация армирующих элементов в заготовке обеспечивается применением матричной фольги разных толщин и регулировкой шага намотки волокна, которая осуществляется с помощью укладчика 4.

Введение армирующих элементами способами намотки позволяет получать заготовки с попеременно продольным и поперечным направлением волокон в слоях. Для этого после установки каждой пары матричных пластин пакет поворачивают на 90° . Если арматура жесткая и ее невозможно намотать на оправку, волокна укладывают на матричные листы с канавками для волокон, которые получают фрезерованием, травлением или чеканкой.

При сборке армированных заготовок из жестких непрерывных волокон бора или карбида кремния применяют способ монослоев (рис. 31) – намотку с бухты 3 на цилиндрический барабан 1 одного слоя (монослоя) волокон с необходимым шагом. Диаметр и длину барабана выбирают в соответствии с заданными размерами монослоя. Равномерность укладки волокна 5 и его натяжение обеспечивается специальным приспособлением 2, жестко связанным с суппортом намоточного станка. Для фиксации укладки волокна на фольге 4 закрепляют клеем в местах, по которым фольга в дальнейшем разрезается.

Рисунок 31 – Схема сборки заготовки МКМ А1 – борное волокно способом монослоев: а – получение заготовки; б – прессование заготовки; в – готовое изделие; 1 – барабан; 2 – натяжное устройство; 3 – бухта с волокном; 4 – алюминиевая фольга; 5 – волокно бора



Иногда для закрепления волокна на матричном листе на него наносят

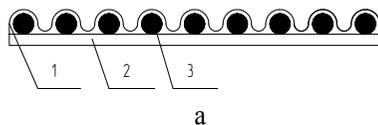
плазменным напылением тонкие слои матричного материала. Снятые с барабана монослои укладывают в нужном порядке в стопку и уплотняют (рис. 31 б). Способ монослоев позволяет собирать и заготовки, в которых слои волокон ориентированы под различными углами относительно друг друга. Способом монослоев изготавливают такие МКМ, как А1 – В, А1 – SiC, Ti – SiC, Mg – В и Ti – В.

Трубчатые и прутковые заготовки получают прокаткой, прессованием, экструзией и волочением. Схемы получения армированных прутковых и трубчатых заготовок приведены на рисунке 32. Армированный монослой (рис. 32 а), состоящий из матричной рифленой фольги 1 и матричной полосы 2, между которыми расположены волокна 3, сворачивают в тонкий рулон (рис. 32 в), который затем подвергают уплотнению. Разновидностью исходного сворачиваемого монослоя является матричная полоса 2 с наложенным на нее армирующим компонентом 3 и проволокой 4 из матричного материала. Так получают МКМ с матрицей из коррозионностойкой стали и волокнами вольфрама и молибдена. Другим способом получения прутковых заготовок, в которых армирующие элементы расположены вдоль оси прутка, является укладка в трубу б волокон с нанесенным на них покрытием из матричного материала (биметаллическая проволока 5). При укладке

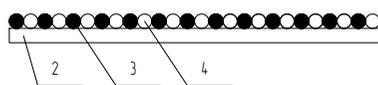
биметаллической проволоки 5 между внутренней и наружной трубчатых оправками 6 возможно получение трубчатого МКМ. По этой технологии получают заготовки композиций Al – сталь. Трубчатые заготовки получают также и с ориентированием биметаллической проволоки в поперечном направлении. В этом случае проволоку наматывают в один или несколько рядов на внутреннюю оправку, которую вкладывают в наружную. Иногда взамен биметаллической проволоки применяют совместную намотку армирующей проволоки и проволоки из матричного материала, которые поочередно укладывают на внутренней оправке. Уплотнение таких заготовок производят экструзией.

Прокатка – наиболее производительный процесс производства армированных листов и лент.

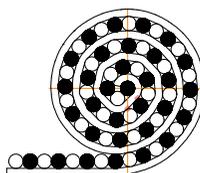
Ри-
32 –
по-
ни-
ро-
ру-
ных
ко-
за-
вок



а

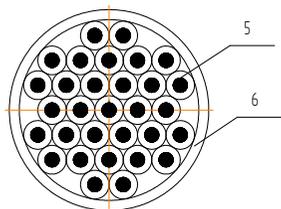


б

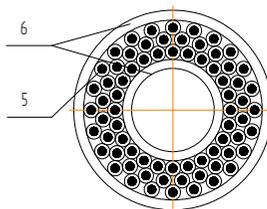


в

ча-
за-
вок
ме-



в



г

ло-
ар-
мо-
лой;

полоса с армирующими и матричными волокнами; в - сворачивание армированной полосы в рулон; г – прутковая заготовка; д – трубчатая заготовка; 1 – матричная рифленая фольга; 2 – матричная полоса; 3 – армирующее волокно; 4 – проволока из металла матрицы; 5 – биметаллическое волокно; 6 – трубчатая оправка [12]

сунок
Схема
луче-
армиро-
ванных
лон-
прутко-
вых
гото-
и труб-
трубча-
тых
гото-
из би-
талли-
ческой
прово-
ки: а -
миро-
ванный
нос-
б -

По этой технологии между валками 5 прокатного стана уплотняют до компактного состояния либо матричную ленту и армирующие компоненты в виде сеток, матов, либо лен-

ты 3 с расположенными между ними дискретными волокнами (рис. 33).

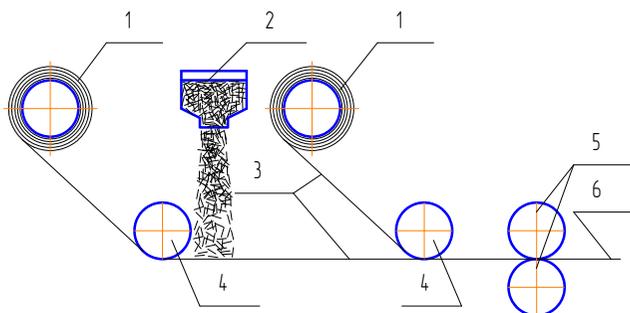


Рисунок 33 – Схема прокатки металлических волокон, армированных дискретными волокнами: 1 - рулон с матричной лентой; 2 - бункер с дискретными волокнами; 3 - матричная лента; 4 - ролики; 5 - рабочая клеть прокатного стана; 6 - армированная полоса

В процессе прокатки компоненты (пластичная матрица и твердые волокна) деформируются неодинаково. Волокна вдавливаются в более мягкую матрицу, и схватывание между листами матрицы может происходить без пластической деформации волокон.

Режим прокатки задают температурой, направлением и степенью пластической деформации. Так, стали X18N9, 2X15N5AM3 разупрочняются при температурах выше 450 °С, а стали X18N9T и X18N10T - при температурах выше 400 °С. Поэтому при армировании алюминиевой матрицы проволоками из этих сталей температура прокатки составляет 380-400 °С.

Существенное влияние на качество полученной заготовки оказывает направление деформации при прокатке. При прокатке вдоль направления волокон допустимая деформация для МКМ алюминий - стальная проволока во избежание разрыва волокон не должна превышать 25 %. При прокатке в направлении, перпендикулярном направлению волокон, возможно увеличение степени деформации до 75-80 %, однако это приводит к появлению кривизны волокон, обращенной выпуклостью в направлении про-

катки. Прокаткой в направлении, перпендикулярном волокнам, получают МКМ на основе алюминия, армированного борным, стекло- и поликристаллическим волокнами.

Прокаткой производят и армированные профили. Для этого используют сортовые прокатные станы, в калибры которых подают матричные ленты вместе с волокнами.

Диффузионная сварка – один из методов термомеханического класса сварки, который заключается в выдерживании сжатых заготовок под давлением при температурах, обеспечивающих интенсивное протекание диффузионных процессов.

При получении МКМ диффузионную сварку чаще всего используют для уплотнения заготовок типа «сэндвич», армированных хрупкими волокнами, которые во избежание разрушения нельзя подвергать пластической деформации. МКМ на основе титана и алюминия, армированные борными и карбидокремниевыми волокнами, уплотняют, вдавливая твердые армирующие элементы в пластичную матрицу при температуре сварки до установления физического контакта между арматурой и матричными листами. Сварка матричных листов между собой и арматуры с матрицей происходит в результате дальнейшего диффузионного взаимодействия на граничных поверхностях. Вакуум препятствует образованию оксидных пленок при нагреве, а при вдавливании волокон происходит разрушение этих пленок, что способствует схватыванию между компонентами МКМ и повышению прочности соединения.

Основные параметры этого технологического процесса – глубина вакуума, температура нагрева, давление и время выдержки.

Глубина вакуума в промышленных установках для диффузионной сварки находится в пределах 10^{-4} - 10^{-5} мм рт. ст. Снижение глубины вакуума увеличивает интенсивность окисления матричного материала, а увеличение глубины вакуума снижает производительность процесса.

Основным параметром является температура, которая должна обеспечивать достаточную пластичность матричного материала и не приводить к химическому взаимодействию между волокном и матрицей. Для матриц из технически чистых металлов нижний порог температур, при ко-

торых резко активизируются процессы рекристаллизации и ползучести, соответственно равен 0,4 и 0,5 $T_{пл}$. Для сплавов значения этих температур выше.

Давление при диффузионной сварке определяется в зависимости от пластических свойств матрицы и волокон. Давление считается оптимальным, если обеспечивается физический контакт компонентов МКМ и в то же время не происходит разрушения хрупких армирующих волокон.

Время процесса должно быть достаточным для формирования прочного сварного соединения.

При динамическом горячем прессовании, в отличие от диффузионной сварки, для уплотнения используется энергия удара. Заготовки нагревают предварительно, добиваясь равномерного нагрева пакета. Обычно время нагрева не превышает 10 минут. Уплотнение с заданной энергией производят падающей частью ковочного молота. Сварка компонентов МКМ происходит в течение долей секунды. В связи с этим метод динамического прессования оптимален для получения МКМ, в которых сложно предотвратить взаимодействие волокон с матрицей и разупрочнение арматуры. При этом метод не позволяет использовать в качестве арматуры хрупкие волокна. Обычно в качестве армирующих элементов в МКМ, получаемых по этому технологическому процессу, используются проволоки тугоплавких металлов и сталей.

По технологии динамического горячего прессования лежат получают МКМ на никелевой основе, армированные однонаправленными вольфрамовыми проволоками и сетками из них. Пакет-заготовку собирают, применяя намоточное приспособление из чередующихся слоев никелевой фольги толщиной 50-100 мкм и армирующих элементов. Для предотвращения окисления материала собранные пакеты помещают в контейнер, изготовленный из никеля. Заготовку нагревают в течение 8-10 минут при температуре 1100-1200 °С. После этого по заготовке наносят удар падающими частями молота с фиксированной высоты. Назначая режимы уплотнения, используют показатель удельной работы прессования, который определяют как отношение энергии удара к массе уплотняемой заготовки. Энергию удара берут равной произведению веса падаю-

щих частей молота на высоту их сброса.

Получение МКМ нанесением покрытий. Метод заключается в нанесении на подложку чередующихся слоев матрицы и армирующего компонента. Подложка может иметь различную конфигурацию, в том числе и конфигурацию готового изделия. После нанесения на подложку покрытия ее удаляют. В тех случаях, когда высокий уровень свойств предъявляется только поверхностным слоям изделия, то на деталь наносится только армированное покрытие. Применяют несколько способов нанесения покрытий МКМ: плазменное напыление; электролитическое осаждение; осаждение из газовой фазы и др.

Литейные способы получения МКМ. Практически все существующие литейные способы получения МКМ основаны на пропитке каркаса из армирующего компонента жидкой металлической фазой. Механизм процесса пропитки обусловлен характером взаимодействия тугоплавкого каркаса с жидкой металлической фазой. Главный фактор этого взаимодействия – смачивание или несмачивание матричным материалом поверхности волокон. При изготовлении МКМ литейными способами принципиально возможны три механизма такого взаимодействия:

- матричный материал смачивает волокна и не растворяет их;
- матричный материал смачивает волокна и ограниченно растворяет их;
- матричный материал не смачивает и не растворяет волокна.

Отсутствие взаимной растворимости компонентов и одновременно их высокая смачиваемость в практике создания МКМ встречаются редко. Например, МКМ с медной или серебряной матрицей, армированной вольфрамовой или молибденовой проволокой. Для этих систем используют полное погружение каркаса из армирующего компонента в ванну с расплавом матрицы или так называемое «капиллярное» погружение, при котором каркас частично погружается в ванну с расплавом.

Получение же большой группы МКМ литейными методами затруднено из-за отсутствия смачивания волокон матричным материалом.

Химическое взаимодействие матричного материала с волокнами, как в случае смачивания, так и при его отсутствии, усложняет условия пропитки. В результате растворения волокон и образования новых фаз они существенно изменяются.

Существует два способа увеличить способность армированных систем к смачиванию:

- нанесение покрытий на волокна;
- введение в расплав матричного материала поверхностно-активных веществ.

Примером первого подхода может служить нанесение на углеродные волокна никелевых покрытий для МКМ на алюминиевой и магниевой основе, примером второго – введение в никелевый расплав матричного материала титана для улучшения смачиваемости поликристаллических волокон оксида алюминия. Однако большинство МКМ представляет собой системы, получить которые литейными способами сложно из-за интенсивного взаимодействия расплавленной матрицы и армирующих компонентов. Такие МКМ, как правило, получают твердофазными методами. В то же время, если в качестве матрицы применяются литейные сплавы, а также возникает необходимость получения изделий сложной конфигурации, используют литейные технологии (вакуумное всасывание, непрерывное литье, центробежное литье, литье под давлением и др.).

Литейные технологии положены в основу создания МКМ из жаропрочных никелевых и кобальтовых сплавов.

Для получения МКМ из магниевых сплавов, армированных волокнами бора, применяется метод непрерывного литья (рис. 34).

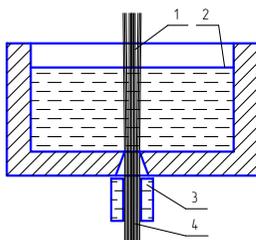


Рисунок 34 – Схема получения изделий из МКМ методом непрерывного литья: 1 – армирующие волокна; 2 – матричный расплав; 3 – кристаллизатор; 4 – заготовка из МКМ

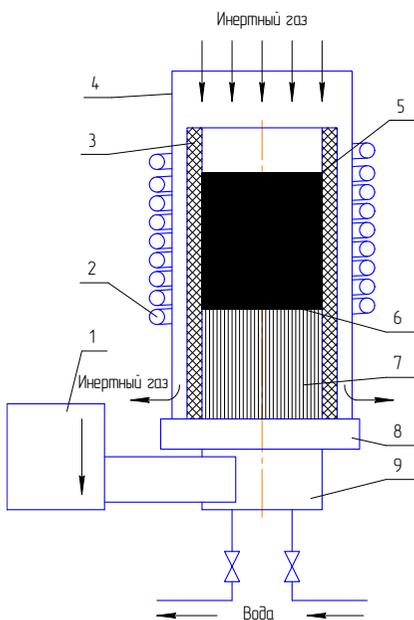
Волокна 1 непрерывно пропускаются через ванну с расплавленным матричным материалом 2 и собираются в кристаллизаторе 3. При вытягивании волокон из кристаллизатора со скоростью, достаточной

для кристаллизации матричного расплава, происходит формирование заготовки 4.

Метод позволяет получать профили сложной геометрической формы большой длины (до 1 м).

Получение МКМ методами направленной кристаллизации. Метод заключается в образовании МКМ при кристаллизации его расплава за счет образования игольчатых или пластинчатых кристаллов, равномерно распределенных в матрице. Армирующий компонент имеет механические свойства, близкие к свойствам нитевидных монокристаллов, и хорошо связан с матрицей.

Геометрически регулярные структуры образуются из



жидкого сплава эвтектического состава при направленной кристаллизации, обеспечивающей рост кристаллов в нужном направлении. Известно несколько способов направленной кристаллизации. Схема одного из них приведена на рисунке 35.

Рисунок 35 – Схема направленной кристаллизации эвтектических МКМ: 1 – подвижная опора; 2 – неподвижный индуктор; 3 – тигель; 4 – стеклянный корпус; 5 – расплав; 6 – фронт кристаллизации; 7 – слиток; 8 – основание; 9 – кристаллизатор

Тигель 3 с эвтектическим сплавом 5 нагревают до плавления индуктором 2,

затем извлекают из зоны нагрева с постоянной скоростью с помощью подвижной опоры 1. При этом скорости извлечения тигля 5 и кристаллизации расплава 5 согласованы таким образом, что фронт кристаллизации 6 перемещается вверх. Скорость кристаллизации зависит от скорости извлечения тигля и условий теплообмена, которые регулируют выбором материалов установки, формы ее деталей, а

также принудительным охлаждением водой через основание 8 и кристаллизатор 9.

Методом направленной кристаллизации получают эвтектические материалы с волокнистой и пластинчатой структурой (рис. 36).

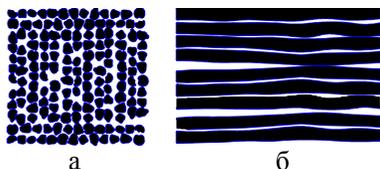


Рисунок 36 – Схема микроструктуры эвтектических МКМ: а – волокнистая эвтектика (поперечный разрез); б – пластинчатая эвтектика (продольный разрез)

5 МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

5.1 Требования, предъявляемые к матрицам

Матрица в армированных композициях придает изделию форму и делает материал монолитным. Объединяя в единое целое волокна, матрица должна позволять композиции воспринимать различного рода внешние нагрузки – растяжение, сжатие, изгиб, сдвиг и др. В то же время матрица принимает участие в создании несущей способности композиции, обеспечивая передачу усилий на волокна. За счет пластичности матрицы усилия от разрушенных или дискретных волокон передаются соседним волокнам, а концентрация напряжений вблизи различного рода дефектов уменьшается. Матрице отводится и роль защитного покрытия, предохраняющего волокна от механических повреждений и окисления.

Кроме того, матрица должна обеспечивать прочность и жесткость системы при действии растягивающей или сжимающей нагрузки в направлении, перпендикулярном армирующим элементам. Если растягивающая нагрузка направлена по оси параллельных между собой волокон, то для получения эффекта упрочнения предельное относительное удлинение матрицы, как минимум, должно быть равно относительному удлинению волокон. Если же на-

грузка перпендикулярна к оси волокон, то этого оказывается недостаточно. В этом случае нагрузка передается только через матрицу, и чем больше концентрация волокон и отношение модулей упругости материалов волокна и матрицы, тем больше должна быть предельная деформация матрицы. Оценочные расчеты, произведенные на упругих моделях, показывают, что для обеспечения монолитности композиции при поперечном нагружении нужны матрицы, относительное удлинение которых в несколько раз превышает среднюю деформацию волокон.

Стремление получить максимальную прочность композиции вызывает тенденцию повышения объемной доли волокон V_f . Однако если относительное удлинение матрицы мало, то в случае больших значений V_f монолитность композиционного материала может нарушиться даже при небольших нагрузках (появятся трещины, расслоения). Предотвратить эти отрицательные явления при растяжении можно при условии, что толщина δ слоя матрицы между волокнами, диаметр d_f и их относительные удлинения при разрыве волокон ε_f и матрицы ε_m связаны соотношением

$$\delta \geq \frac{d_f}{\left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_f} - 1 \right)}, \quad 40$$

т.е., чем пластичнее матрица, тем меньше допускается толщина прослойки матрицы между волокнами и тем больше волокон может быть введено в композиционный материал.

5.2 Матричные материалы

Металлические композиционные материалы (МКМ) представляют собой такие материалы, в которых матрицей выступают металлы и их сплавы, а арматурой - металлические и неметаллические волокна.

В МКМ конструкционного назначения армирующие элементы (нитевидные кристаллы, поликристаллические и

аморфные неметаллические волокна, металлические проволочки) воспринимают нагрузку, а металлическая матрица передает нагрузку волокнам и распределяет ее между ними. Поэтому механические свойства МКМ зависят прежде всего от свойств волокон.

Хотя прочностные характеристики металлических матриц и не имеют в МКМ решающего значения, выбор матричного металла определяется требованиями совместимости его с материалом арматуры, а также технологическими и эксплуатационными характеристиками КМ.

Совместимостью называют способность арматуры сохранять форму и структуру, а следовательно, и высокую прочность как в процессе изготовления МКМ, так и в условиях его эксплуатации. Наиболее остро проблема совместимости возникает в МКМ, где арматурой служат металлические волокна, так как они подвержены химическому взаимодействию с матрицей и взаимной диффузии. Эти явления могут привести к растворению и рекристаллизации волокон, возникновению хрупких фаз на границе раздела волокно - матрица и, как следствие, к разупрочнению арматуры и материала в целом.

К технологическим требованиям относят способность компонентов материала, и в первую очередь матрицы, подвергаться тому или иному виду пластической деформации, литья, порошковой металлургии и пр.

Эксплуатационные свойства МКМ характеризуются их способностью противостоять воздействию внешней среды (температуры, давления, вибрации, коррозии и т. п.).

Поскольку матрица оформляет конфигурацию изделия из МКМ и в большей степени, чем волокна, граничит с внешней средой, при выборе матричного материала необходимо учитывать и его сопротивление рабочим температурам, коррозии, эрозионному износу и т. п.

В качестве матричных материалов при изготовлении МКМ используют промышленные металлы и сплавы, которые применяются в различных областях техники, а также сплавы, разработанные специально для армирования их тем или иным видом волокон.

В зависимости от условий эксплуатации, и в первую очередь от рабочих температур, в МКМ используют сле-

дующие матричные материалы:

- легкие металлы и сплавы (на основе алюминия и магния);
- металлы и сплавы на основе титана;
- медь и ее сплавы;
- жаростойкие и жаропрочные сплавы на основе железа, никеля и кобальта;
- тугоплавкие металлы и сплавы.

Все перечисленные металлические матрицы по технологическому признаку делят на три класса:

- деформируемые;
- литейные;
- порошковые.

В соответствии с этим технологическим признаком, как правило, и строится технология получения армированного КМ.

К деформируемым алюминиевым сплавам относят не упрочняемые термической обработкой сплавы марок АМц, АМг, АМгЗ и др., основными легирующими элементами которых являются Mg и Mn. Эти сплавы обладают хорошей пластичностью, коррозионной стойкостью и свариваемостью, но сравнительно небольшой прочностью. Механические свойства их определяются содержанием легирующих элементов и степенью упрочнения в результате пластической деформации. Большую группу деформируемых алюминиевых сплавов составляют упрочняемые термической обработкой дуралюмины (Д1, Д6, Д16, Д18 и др.) и сплавы групп АВ, АК, В95. После термической обработки (закалки и искусственного старения) эти сплавы имеют повышенную механическую прочность.

Из литейных алюминиевых сплавов наиболее распространены силумины, которые обладают хорошими литейными свойствами и в качестве основного легирующего элемента содержат 4-13 % Si. Однако они малопластичны, имеют низкую ударную вязкость и коррозионную стойкость. Теплостойкость силуминов также невелика. Так, для сплава АЛ5 при 300 °С сточасовая длительная прочность составляет 30 МПа.

Широко применяются для жаропрочных МКМ на алюминиевой основе матричные материалы типа САП

(спеченный алюминиевый порошок), которые представляют собой алюминий, упрочненный дисперсными частицами оксида алюминия Al_2O_3 . Исходным продуктом для получения этих материалов служит алюминиевая пудра, содержащая 6-22 % Al_2O_3 , из которой брикетированием, спеканием и последующей прокаткой получают листы САП. Главное преимущество САП в их высокой жаропрочности. При температуре 500 °С их прочность составляет 80-120 МПа. Кроме того, эти материалы хорошо обрабатываются давлением и резанием, обладают высокой коррозионной стойкостью.

Магний и его сплавы отличаются от других конструкционных материалов низкой плотностью, относительно высокими механическими свойствами, хорошей способностью сопротивляться ударным нагрузкам и вибрациям. Такие деформируемые магниевые сплавы, как МА5, МА8, МА2-1, технологически пластичны и хорошо обрабатываются давлением. Сплав МА2-1 легко поддается прокатке и всем операциям листовой штамповки. Кроме того, он хорошо сваривается аргонодуговой сваркой. При 20 °С этот сплав обладает прочностью 280-290 МПа, а его относительное удлинение составляет 16-18 %.

Литейные магниевые сплавы, такие, как МЛ5, МЛ12, МЛ15, обладают хорошей жидкотекучестью и малой линейной усадкой 1,3-1,6 %. После термической обработки (старения) они значительно упрочняются. Их обрабатывают методами литья в песчаные формы, в кокиль и под давлением.

Из листовых МКМ наиболее распространены тонкие листы или фольга, получаемые прокаткой. Сплавы алюминия для получения листов толщиной более 5 мм подвергают горячей прокатке в интервале температур 350-440 °С с высокими скоростями – 10 м/с и более. Тонкие листы и фольгу производят из горячекатаных листов рулонным способом. Для большинства сплавов магния температуру начала прокатки назначают в пределах 340-440 °С, а конца – 225-250 °С. Горячекатаные листы и полосы для повышения пластичности отжигают при температуре 300-350 °С в течение 2-4 ч, а затем подвергают холодной прокатке.

Титан и его сплавы обладают высокими физи-

ко-механическими свойствами: при малой плотности ($4,5 \text{ т/м}^3$) титановые сплавы могут иметь предел прочности от 500 (для нелегированного титана) до 1500 МПа (для сплавов). Поэтому по абсолютной и тем более по удельной прочности он превосходит сплавы алюминия и магния и многие легированные стали в широком диапазоне температур 20-500 °С. Технический титан ВТ1 и большинство сплавов титана, например ВТ5, ВТ3, ВТЛ-1, имеют хорошие литейные свойства и применяются для производства фасонных и тонкостенных отливок. Мелкие фасонные отливки (до 15 кг) изготавливают литьем в оболочковые формы из графита.

Титан и его сплавы можно обрабатывать давлением, особенно в горячем состоянии в интервале 1200-600 °С, всеми известными способами. Особенно высокую пластичность сплавы титана приобретают при нагревании выше 850 °С (в области β -фазы), при объемноцентрированной кубической решетке. Технологическая пластичность титана уменьшается с увеличением степени его легирования.

Горячую прокатку титана и его сплавов проводят при температурах 700-900 °С. При этом получают полосы толщиной 5-7 мм, которые подвергают теплой прокатке при температурах 550-700 °С до получения листов толщиной 1,5-2 мм. Более тонкие листы (1,0-0,5 мм) изготавливают холодной прокаткой. Титановые сплавы ОТ4-1 и ВТ1-1 используют для производства фольги толщиной 3-200 мкм с допуском по толщине $\pm 20 \%$.

Медь, имеющая высокую электро- и теплопроводность в сочетании с высокой коррозионной стойкостью, широко применяется в электротехническом аппаростроении. Медь имеет высокие технологические свойства – может подвергаться ковке, прокатывается в пруток, ленту, фольгу, протягивается в проволоку. В большинстве случаев обрабатывают медь в холодном состоянии с промежуточными отжигами для снятия внутренних напряжений, возникающих при ее деформации. Многие медные сплавы обладают хорошими литейными свойствами и их часто используют для получения фасонных отливок методом точного литья.

Из металлических матриц на основе железа, никеля и кобальта при создании МКМ чаще всего применяют окалиностойкие и жаропрочные стали и сплавы. Окалиностойкими (жаростойкими) обычно называют стали и сплавы, обладающие стойкостью против разрушения поверхности в газовых средах при нагревании выше 550 °С и работающие в ненагруженном или слабонагруженном состоянии. Примерами жаростойких отечественных сплавов могут быть никелевые сплавы системы никель - хром (нихромы) с добавками W, Mo, Al и Ti. Введение в эти сплавы значительного количества хрома (20-40 %) повышает сопротивление окислению, а другие легирующие добавки предназначены для увеличения термической стойкости. Армирование таких сплавов тугоплавкими волокнами позволяет резко повысить их жаропрочность и использовать их при температурах, на 150-200 °С выше, чем рабочие температуры неармированных матриц.

Жаропрочные сплавы также обладают значительной окалиностойкостью, но главное их качество - это способность работать в нагруженном состоянии при высоких температурах. Повышенная длительная прочность, высокое сопротивление ползучести и усталости в никелевых сплавах достигаются за счет введения Ti и Al, образующих дисперсные упрочняющие фазы Ni₃Ti и Ni₃Al, а также при легировании тугоплавкими элементами (W, Mo, Nb), упрочняющими твердый никелевый раствор, и малыми добавками бора, церия и других элементов, которые увеличивают стабильность межзеренных границ.

В сплавах на кобальтовой основе высокая жаропрочность обусловлена наличием в них сложных карбидов тугоплавких металлов, которые при температурах 1100-1200 °С обладают малой диффузионной подвижностью и не растворимы в твердом кобальтовом растворе.

Окалиностойкие и жаропрочные деформируемые стали и сплавы обладают низкой технологической пластичностью, высоким сопротивлением деформированию, большим упрочнением при нагреве, низкой теплопроводностью. Поэтому они значительно труднее, чем обычные конструкционные стали, поддаются пластической деформации. Чем сильнее легирован материал, тем температура

его обработки давлением выше, что обусловлено более высоким порогом рекристаллизации.

В настоящее время существуют жаропрочные сплавы на никелевой и кобальтовой основе, которые легированы десятью и более элементами (иногда их называют суперсплавами), что поднимает их рабочие температуры вплоть до 1100 °С. Однако пластические свойства таких материалов весьма низки, поэтому их не подвергают пластической деформации, а применяют как жаропрочное литье.

Выплавляют жаропрочные сплавы преимущественно методами вакуумно-индукционной, вакуумно-дуговой с расходным электродом, электронно-лучевой и плазменной плавки. Литейные жаропрочные сплавы применяют в самых напряженных узлах и деталях высокотемпературных агрегатов, таких, как газотурбинные рабочие и сопловые лопатки, роторы, венцы. МКМ из литейных жаропрочных сплавов изготавливают преимущественно жидкофазными методами (литье, пропитка), а также методами порошковой металлургии (прессование - спекание, горячее и динамическое горячее прессование).

Методами порошковой металлургии стало возможно получать МКМ с матрицей из особо тугоплавких металлов - ниобия, вольфрама, молибдена и сплавов на их основе. Чаще всего такие матрицы подвергают дисперсному упрочнению частицами тугоплавких соединений примерно равноосной формы с размерами в пределах 0,01-0,1 мкм. Волокнистыми наполнителями (усами, волокнами тугоплавких соединений) эти матрицы армируют для того, чтобы придать им особые эксплуатационные характеристики - ударопрочность, термостойкость, специальные физические свойства. Создавая такие МКМ, используют матричный материал в виде тонких порошков с размерами 0,1-5 мкм, тонкой металлической фольги толщиной 10-100 мкм, а также применяют различные методы осаждения матрицы на волокна с последующим уплотнением покрытых волокон горячим прессованием, прокаткой и т.п.

5.3 Свойства МКМ

МКМ на основе алюминия и его сплавов. Использование алюминия в качестве матричного материала обусловлено широким распространением его в технике и доступностью, разнообразными механическими характеристиками, возможностью регулировать свойства алюминиевых сплавов термической обработкой и подвергать их практически всем видам обработки давлением, литья и порошковой металлургии.

Композиция А1 - стальная проволока. Первые работы по изучению армированных волокнами КМ были проведены в начале 50-х годов, когда введением в силумины арматуры из стали удалось увеличить прочность материала на 70 %. Армируя алюминий и его сплавы стальной проволокой, стремятся улучшить комплекс физико-механических свойств матричной основы: повысить предел прочности и текучести, увеличить модуль упругости и сопротивление усталости, а также расширить температурный интервал службы материала.

При армировании непрерывными волокнами композиций типа «сэндвич», состоящих из чередующихся слоев алюминиевой фольги и волокон, чаще всего применяют прокатку, динамическое горячее прессование (ДГП), сварку взрывом, диффузионную сварку. Армирование короткими волокнами проводят методами порошковой металлургии - прессованием с последующей гидроэкструзией или прокаткой заготовок.

Уровень прочности композиций А1 - стальные волокна в наибольшей степени определяется прочностью волокон. Использование проволок с пределом прочности, превышающим 3500 МПа, позволяет поднять прочность композиции до 1400-1550 МПа. При этом материал все еще пластичен. Например, армированием сплава АМг6 проволокой ЭП322 (45 об % диаметром 0,1 мм) удается достичь предела прочности композиции 1500 МПа и относительного удлинения 4,2 %.

Чтобы максимально использовать исходную прочность арматуры, выбирая режимы получения композиций, стремятся ограничить время воздействия высоких температур. Однако, даже кратковременный (8-10 мин) нагрев при уплотнении материалов типа «сэндвич» методом ДГП

разупрочняет армирующие волокна. Степень разупрочнения зависит от марки стали. Испытания при комнатной температуре композиций, полученных методом ДГП, показывают, что реализация первоначальной прочности стальных проволок У8А, Х18Н10Т и ЭП322 составляет соответственно 57, 82 и 93%. Это объясняется различным поведением углеродистых и коррозионностойких сталей при повышенных температурах. С увеличением температуры испытаний различия в эффекте использования исходной прочности этих проволок сглаживаются. При 400 °С использование первоначальной прочности составляет 70-75 %.

Модуль упругости сталеалюминиевых КМ в соответствии с законом аддитивности увеличивается при повышении концентрации стальной арматуры. Композиция из АД1, армированного 45 об % проволоки Х18Н10Т, имеет модуль упругости 135 ГПа, что почти в 2 раза превышает модуль упругости матрицы.

Армирование алюминия и его сплавов стальными проволоками приводит к значительному повышению длительной прочности. Введением в сплав АМг3 лишь 8 об % проволок стали ЭП322 можно превысить в 2,1 раза сточасовую длительную прочность материала САП-1 при 300 °С и в 1,7 раза - при 400 °С. Сопротивление ползучести у сталеалюминиевых композиций также существенно выше, чем у матричных сплавов. Скорость ползучести у композиции АД1 – 20 об % проволоки У8А на три порядка ниже, чем у матрицы.

Введение в алюминиевую матрицу высокопрочных стальных проволок улучшает усталостные характеристики композиции (табл. 9)

Особенно велико влияние армирования в области малоциклового усталости, где повышение предела усталости находится в линейной зависимости от объемного содержания. Характерно для армированных композиций то, что даже после появления трещины материал сохраняет свою работоспособность еще в течение большого количества циклов знакопеременной нагрузки.

Таблица 9 – Циклическая прочность КМ АМг3 – Х18Н10Т [12]

$V_f, \%$	Число циклов ($\times 10^3$)
-----------	--------------------------------

	до образования трещины	до полного разрушения	между появлением трещины и разрушением
8	0,21	0,21	0
12	0,35	0,70	0,35
20	1,50	2,70	1,30
29	2,00	10,00	8,00

Ударная вязкость композиций А1 - стальная проволока также достаточно высока. Для сплава Д20, армированного 14-20 об % проволоки Х18Н9Т, ударная вязкость находится в пределах 450-550 кДж/м².

Армированные стальными проволоками алюминиевые сплавы имеют удовлетворительную технологическую пластичность. Так, средний угол загиба для сплавов АМг6 и АК8, армированных 15 об % волокон из стали Х18Н9Т, составляет соответственно 60 и 43 °.

При повышенных температурах прочность композиции А1 - стальная проволока превышает прочность наиболее теплостойких алюминиевых сплавов, в том числе и материалов типа САП. Так, при 400 °С предел прочности для сплавов АД1, АМг3 и АМг6, армированных 45 об % проволок стали ЭП322, равен 950-1000 МПа. Основываясь на этом, для работы при повышенных температурах в качестве матрицы целесообразно использовать алюминиевые дисперсно-упрочненные материалы типа САП, максимальная рабочая температура которых 550-620 °С. Введение стальной арматуры в матрицу из САП значительно увеличивает прочностные свойства материала даже при армировании проволоками из нержавеющей сталей с относительно низкими пределами прочности. Например, предел прочности композиции САП-1 – 15 об % проволоки Х18Н9 ($\sigma_b = 1750$ МПа) при температуре 250 °С в 2,3 раза, при 350 °С - в 3,9 и при 500 °С - в 5,6 раза больше, чем предел прочности материала САП при тех же температурах. Удельная прочность этой композиции при 500 °С больше удельной прочности матрицы в 4,3 раза. Значительно увеличивается при армировании и долговечность композиций. Так, образцы САП-1 при 350 °С и напряжении 50 МПа разрушались через 5 ч, а введение в матрицу 5,7 об % проволоки Х18Н9 привело к то-

му, что при той же температуре и напряжении 80 МПа разрушение не наступало даже после 360 ч испытаний.

Композиция САП-1 - стальная проволока имеет удовлетворительную термическую стабильность микроструктуры при высоких температурах. Длительные испытания материала при температуре 450 °С в течение 150 ч под нагрузкой не привели к образованию на границе волокно - матрица интерметаллических соединений. Заметное взаимодействие с образованием хрупких интерметаллидов с микротвердостью 10 ГПа наблюдается только при 500 °С.

Приведенные высокие прочностные свойства присущи однонаправленно армированным МКМ в случае действия нагрузки вдоль волокон. Прочность композиций, в которых волокна расположены поперек направления действия нагрузки, определяется лишь прочностью матрицы.

Увеличить поперечную прочность однонаправленных сталеалюминиевых материалов можно упрочняющей термической обработкой (повышающей также и продольную прочность). Режимы термообработки назначают по режимам, принятым для матричных сплавов. При этом наибольшего дополнительного упрочнения достигают тогда, когда температура нагрева под закалку для матричного сплава соответствует температуре упрочняющего отпуска (старения) для материала волокон. Так, закалкой композиции из сплава В95, упрочненного 20 об % арматуры из стали Х18Н9Т, достигают дополнительного повышения предела прочности на 150 МПа. Если тот же сплав армирован стальными проволоками 2Х15НАМЗ (тем же количеством волокон), увеличение прочности еще значительнее – 210 МПа. Связано это с тем, что температура отпуска стали 2Х15НАМЗ (450 °С) ближе, чем оптимальная температура отпуска стали Х18Н9Т (400 °С), к температуре закалки сплава В95 (490 °С).

Чтобы создать нужную регулируемую анизотропию свойств у сталеалюминиевых композиций (как и у МКМ на другой основе), эффективнее всего использовать ее в качестве армирующих элементов сетки. Так, при армировании алюминиевых матриц трикотажными сетками типа «ластик» с продольной прочностью (вдоль петельных столби-

ков), в 2,2 раза превышающей поперечную (вдоль петельных рядов), выяснилось, что анизотропия прочности композиций в этих направлениях примерно соответствует анизотропии прочности армирующих сеток (табл. 10). При этом пластичность композиций достаточно высока как в продольном, так и в поперечном направлении. МКМ, армированные сетками, применяются в конструкциях, подверженных плосконапряженному состоянию.

Таблица 10 - Прочность при растяжении и пластичность композиций на основе АД1 и АМг3, армированных трикотажными сетками типа «ластик»

Композиция	V_f об. %	Продольное растяжение		Поперечное растяжение		Коэффициент анизотропии композиций σ'_B / σ_B
		σ_B , МПа	δ , %	σ'_B , МПа	δ , %	
АД1-Х18Н10Т	22	380	4,2	160	5,6	2,38
	36	580	3,8	225	5,2	2,58
АМг3-Х18Н10Т	22	495	4,0	282	5,4	1,76
	36	670	3,7	380	5,0	1,76
АД1-ЭП322	22	527	4,1	213	5,5	2,47
	36	831	3,9	317	5,1	2,62
АМг3-ЭП322	22	651	3,9	338	5,3	1,93
	36	934	3,7	420	5,0	2,22

Необходимо отметить, что КМ А1 - стальные волокна находят широкое применение в технике, так как они значительно превосходят матричный металл по абсолютной и удельной прочности и жесткости, сохраняют удовлетворительную пластичность, обладают высокой теплопрочностью при температурах вплоть до 450 °С и имеют, в случае необходимости, требуемую анизотропию свойств.

Композицию А1 - кремнеземные волокна получают, нанося на волокна алюминиевую оболочку пропусканием их через расплав матрицы и применяя последующее горячее прессование. В результате алюминиевые оболочки образуют матрицу с малой пористостью. Давление прессования составляет 70-85 МПа при температуре 450 °С. Предел прочности композиции А1 – 50 % SiO₂ при комнатной температуре равен 830 МПа, а при 500 °С - 280 МПа. Этот МКМ в условиях длительных нагружений и высоких температур значительно прочнее

материалов типа САП: при 300 °С и выдержке 120 ч под нагрузкой предельное разрушающее напряжение для композиции А1 - 50% SiO₂ составляет 380 МПа, а для САП в этих условиях - 160 МПа. Модуль упругости кварцевых и стеклянных волокон (Е-стекло) мало уменьшается вплоть до температур 500 °С. Поэтому композиции с волокнами на основе SiO₂ целесообразно применять при повышенных температурах. Скорость ползучести этих МКМ при температурах 200-300 °С на два порядка ниже ползучести неармированной матрицы. Композиции А1 - SiO₂ обладают и хорошей демпфирующей способностью.

Композиция А1 - бериллиевая проволока - это материал, в котором реализуются высокие физико-механические свойства бериллиевой арматуры и в первую очередь ее низкая плотность и высокая удельная жесткость. Эти композиции обладают более высокой пластичностью, чем на основе алюминия, армированного стальной арматурой, волокнами бора и углерода.

Получают композиции на основе бериллия диффузионной сваркой пакетов из чередующихся слоев бериллиевой проволоки и матричных листов. Композиции на основе алюминиевого сплава, армированного 50 об %, полученные при температуре 470 °С, давлении 70 МПа и выдержке 10 мин, имеют предел прочности 613-700 МПа, что близко к значениям, рассчитанным по закону аддитивности. Модуль упругости этих МКМ при растяжении составляет 200 ГПа, а при кручении – 74 ГПа, относительное удлинение – 3 %. Удельный модуль упругости и удельная прочность композиции А1 - 40 об % Ве составляет 2500 км и 25 км соответственно.

Композиция А1 - волокна бора (рис. 37).

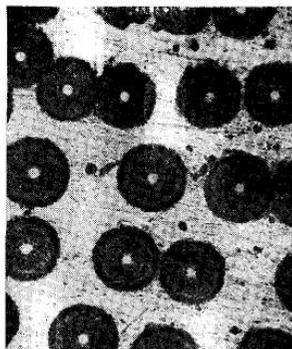


Рисунок 37 - Микроструктура композиции А1 - 30 об % В, полученной диффузионной сваркой [12]

Высокая прочность и жесткость этого КМ, а также значительное увеличение температурно-

го уровня эксплуатации до 400-500 °С выдвигают его в число наиболее перспективных конструкционных материалов для авиакосмической техники.

При изготовлении композиций А1 - волокна бора основной технологической проблемой является предотвращение возможного взаимодействия бора с алюминием. Поэтому жидкофазные методы (пропитку, вакуумное всасывание, различные виды литья) применяют лишь тогда, когда на волокна бора предварительно нанесены защитные покрытия - карбид кремния (волокна борсика) или нитрид бора. Широко применяется диффузионная сварка, иногда с предварительным плазменным напылением матрицы на слои волокон.

Первый МКМ этого типа (ВКА-1) получен диффузионной сваркой пакета, составленного из чередующихся листов алюминиевой фольги, на которых напылением тонкого слоя алюминия были закреплены слои борных волокон. Доля напыленного алюминия в материале составила 15 %.

В зависимости от состава матричного сплава, объемного содержания арматуры и исходной прочности волокон режимы диффузионной сварки могут изменяться в следующих пределах: температура 490-600 °С, давление 28-45 МПа, время выдержки 1-60 мин. Предел прочности и модуль упругости боралюминия ВКА-1 линейно зависят от объемного содержания волокон. Предел прочности материала ВКА-1, армированного 50 об % волокон бора с прочностью 2500 МПа, составляет 1100 МПа, а модуль упругости – 260 ГПа. Сравнение данных по прочности с рассчитанными по закону аддитивности показывает, что прочность арматуры реализуется на 85 %. Уровень свойств материала можно значительно повысить, используя более прочные (3000-3500 МПа) волокна бора.

Высокотемпературная прочность композиций, армированных 30 и 50 % В, в интервале 20-400 °С всегда выше прочности высокопрочных и жаропрочных алюминиевых сплавов (рис. 38). Наиболее значительно преимущество КМ при 250-400 °С.

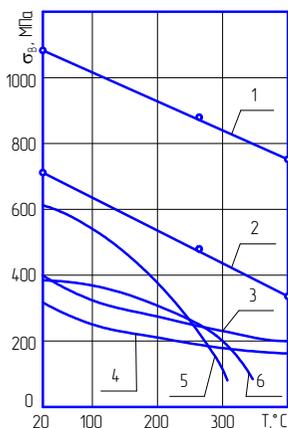


Рисунок 38 – Зависимость предела прочности для КМ А1 – В и алюминиевых сплавов от температуры: 1 – А1 – 50 об % В; 2 – А1 – 30 об % В; 3 – САП-3; 4 – САП-1; 5 – В95; 6 – АК4

Модуль упругости материала ВКА-1 с повышением температуры вплоть до 600 °С меняется незначительно и составляет для материала с 30 и 50 об % бора соответственно 130 ГПа и 228 ГПа.

Существенно расширить рабочую температуру боралюминиевых материалов вплоть до 500 °С можно, используя волокна из борсика.

Предел прочности композиции А1 – борсик при этой температуре составляет 600 МПа. Материал изготавливают пропиткой алюминиевым расплавом пучка волокон, покрытых нитридом бора. Предел прочности этой композиции при $V_f=65\%$ достигает 1600 МПа, длительные (в течение 1000 ч) выдержки при 300 °С и даже при 500 °С в течение 1 ч не разупрочняют материал.

Армирование алюминия борным волокном повышает такие важные показатели материала, как длительную и циклическую (рис. 39) прочность. Однонаправленные

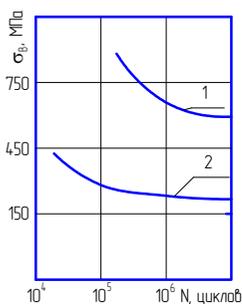


Рисунок 39 – Циклическая прочность боралюминиевых КМ: 1 – алюминиевый сплав – 41 об % В; 2 – алюминиевый сплав – 33 об % В

КМ А1 – В предназначены для применения в деталях конструкций, которые, как правило, подвергаются воздействию двухосного напряженного состояния. Поэтому к ним предъявляют повышенные требования в отношении поперечной прочности и жесткости.

Эти показатели у боралюминиевых материалов еще недостаточно высоки и находятся на уровне показателей неармированной матрицы. Увеличивают поперечную прочность таких МКМ, применяя в качестве матриц тер-

мообработанные высокопрочные алюминиевые сплавы. Известен также метод введения наряду с борными волокнами небольшого количества (до 5 %) стальной арматуры, увеличивающей поперечную прочность композиций до 300 МПа (табл. 11) [12].

Таблица 11 – Механические свойства КМ А1 – В – коррозионнотойкая сталь

V _f , об. %	Режим термообработки матрицы	Прочность в направлении					Сопротивление сдвигу τ, МПа
		продольном		поперечном			
		σ _B , МПа	E, ГПа	σ _B , МПа	σ _T , МПа	E, ГПа	
35	Без обработки	808	158,2	300	135	80,8	170
35	Закалка и старение	671	163,8	290	206	97,7	159
45	Без обработки	123	208,8	254	105	99,8	129
45	Закалка и старение	112	220,0	225	162	111,0	135

Поскольку однонаправленный боралюминиевый КМ обладает ярко выраженной анизотропией свойств, применяют его в тех конструкциях, где такая анизотропия допустима, например в компрессорных и вентиляторных лопатках газотурбинных авиадвигателей. Уменьшить анизотропию боралюминия, как и других однонаправленных композиций, можно комбинированным армированием, когда слои волокон укладывают под различными углами друг к другу в соответствии с конкретными условиями работы деталей из КМ.

Композиция А1 - углеродные волокна. Армируя алюминий углеродными волокнами, стремятся использовать высокие показатели их прочности и жесткости. Сочетание низкой плотности арматуры (1,82 т/м³) и матрицы (2,7 т/м³) позволяет создать МКМ с высокими удельными прочностью и жесткостью. Однако большой недостаток углеродных волокон - их нетехнологичность, связанная с хрупкостью волокон и их высокой реакционной способностью. В связи с этим приходится отказываться от таких технологических процессов, как диффузионная сварка и электроосаждение. Давление диффузионной сварки разрушает волокна, а методом электроосаждения получается пористая матрица, причем последующее уплотнение горячим прессованием также повреждает волокна.

Обычно композицию А1 - С получают пропиткой жидким металлом или методами порошковой металлургии.

Пропитку используют, изготавливая материалы, армированные непрерывными волокнами, а методы порошковой металлургии - вводя в композицию дискретные волокна.

Наиболее просто быстро протянуть пучки волокон через расплав алюминия. Время контактирования в этом случае не превышает нескольких секунд, что позволяет избежать появления карбида алюминия Al_4C_3 , ухудшающего связь между волокном и матрицей.

Один из методов пропитки - литье под давлением инертного газа, например аргона. Давление 0,5-1,0 МПа способствует лучшему проникновению матрицы между волокнами, при этом время пропитки составляет несколько минут. Наряду с непрерывными волокнами литьем под давлением обрабатывают и короткие волокна. Чтобы уложить короткие волокна в литейную форму, их ориентируют в пучок введением связки (парафина) и вытягиванием смеси в жгут. При 400 °С парафин выгорает, освобождая межволоконные пространства для заполнения матричным металлом. Однако метод литья под давлением требует дальнейшего усовершенствования, так как образцы композиции Al - C получаются с порами и неравномерным распределением волокон.

Разновидность пропитки - получение листовых образцов между горячими плитами. Плоскую слоистую заготовку помещают в контейнер, который после продувки аргоном вакуумируется. По достижении 600 °С к заготовке прикладывают давление 14 МПа. В момент расплавления алюминиевой матрицы давление доводят до 56 МПа и поддерживают до полной ее кристаллизации. Продолжается процесс не более 3 мин. Этим способом получают удовлетворительное распределение целых волокон по сечению образца.

Средний предел прочности, достигнутый при пропитке каркаса из 28 об % высокопрочных волокон Thornel-50 ($\sigma_b = 2200$ МПа; $E = 350$ ГПа) силумином Al + 13 % Si, составляет 750 МПа. Полученные материалы обладают хорошим сопротивлением резким теплосменам. Так, 20-кратное термоциклирование в интервале температур от минус 193 до плюс 500 °С прочности их не снижает.

Композиции Al - C с короткими волокнами длиной

до 1 мм получают, смешивая арматуру с тонким алюминиевым порошком и затем экструдирова шихту при температурах 450–625 °С. Однако равномерности распределения волокон по объему композиции этим способом получить не удастся. Кроме того, без повреждения арматуры экструзия позволяет армировать сравнительно небольшими долями волокон (10–11 %). Прочность такой композиции невысока вследствие недостаточной связи между волокном и матрицей, неравномерного распределения их, отклонений от однонаправленности волокон, а также наличия непропитанных матрицей комков волокон.

Из других методов порошковой металлургии иногда применяют горячее прессование в вакууме предварительно покрытых алюминием (путем разложения триизобутила алюминия) углеродных волокон. При этом объемную долю арматуры доводят до 47 %. Режимы прессования следующие: температура 450–660 °С, давление 8–77 МПа, время выдержки 1–60 мин. Прочность таких композиций достигает 550–600 МПа.

МКМ на основе магния. Использование магния и магниевых сплавов в качестве матричной основы МКМ, армированных высокопрочными и высокомодульными волокнами, позволяет создать легкие конструкционные материалы с повышенной удельной прочностью, жаропрочностью и модулем упругости.

Высокими прочностными свойствами отличается КМ Mg - В. Бор не растворяется в жидком магнии, а бориды магния образуются лишь при восстановлении магнием борного ангидрида. Поскольку волокна бора обладают длительной термической стабильностью в жидком магнии и его сплавах до 750 °С, для изготовления КМ можно применять методы пропитки и литья. Композиции Mg - В получают вакуумной пропиткой при температуре 750 °С. Особенно эффективна пропитка при высоких концентрациях арматуры (свыше 65 %), когда волокна очень равномерно распределяются по объему трубки-формы, а раковины и поры не образуются. Предел прочности при растяжении и сжатии для материала, армированного 69 об % борных волокон, при комнатной температуре составляет соответственно 2400 и 3190 МПа.

Способом непрерывного литья создают беспористый МКМ в виде прутков и различных профилей (труб, двутавров, швеллеров, уголков и пр.), в которые вводят до 65 – 75 об % борных волокон, равномерно распределенных по сечению изделия. Длина заготовок достигает 1 м. Прочностные характеристики КМ Mg - В, полученных непрерывным литьем, представлены в таблице 12. Из других технологий получения КМ используют диффузионную сварку и осаждение из газовой фазы. Этими способами удается избежать повреждения волокон.

Таблица 12 - Прочностные характеристики КМ Mg – В [12]

Композиционный материал	σ_b , МПа при		E, ГПа при	
	изгибе	растяжении	изгибе	растяжении
Mg - 25 об. % В	1130	-	105	-
Mg - 75 об. % В	1600	1320	245	340

Для изготовления листовых композиций Mg - В методом диффузионной сварки выбирают такие оптимальные параметры процесса: давление 70 МПа, температура 525 °С, время 1 ч. В этом случае МКМ обладает высокими удельной прочностью, жесткостью и сопротивлением циклическим нагрузкам.

Прочность МКМ при правильно выбранных режимах диффузионной сварки достаточно близка к значениям, рассчитанным по правилу аддитивности с учетом прочности волокна, извлеченного из матрицы. Испытания волокон, выделенных из магниевой матрицы травлением в ледяной уксусной кислоте, показывают, что прочность арматуры (в сравнении с исходными средними показателями волокон) практически вполне можно сохранить (уменьшение прочности не превышает 3 – 5 %). Но отклонение от оптимальных параметров процесса сварки, например превышение давления в два раза, может привести к повреждению волокон и значительному снижению прочности МКМ, особенно при армировании малыми объемными долями волокон.

Повышение температуры сравнительно мало влияет на разупрочнение композиций Mg – 25 об % В, даже при 500 °С сохраняются 67 % исходной прочности материала (прочности при комнатной температуре). Это является одним из самых высоких показателей жаропрочности среди мате-

риалов на магниевой основе.

Магний можно рассматривать и как перспективную матрицу для армирования углеродными волокнами. Растворимость углерода в магнии не обнаружена. Карбиды магния MgC_2 и Mg_2C_9 образуются только в особых условиях - при пропускании этана над нагретым порошком магния в течение нескольких часов. Однако при создании композиций Mg - C приходится решать проблему смачиваемости углеродных волокон жидким магнием. Для увеличения этой способности на углеродную арматуру наносят никелевые покрытия (0,05 - 0,25 мкм) химическим и электрохимическим осаждением. Предел прочности композиции на основе магниевого сплава с добавками 3 % Al и 1 % Zn, армированного 70 об % C (с $\sigma_b = 1900-2200$ МПа и $E = 190-210$ ГПа), составляет 621 МПа, а модуль упругости – 139 ГПа. Улучшением качества композиций (снижением пористости и неравномерности распределения волокон по сечению образца) эти показатели можно значительно повысить.

Армирование сверхлегких магниево-литиевых сплавов проволоками из высокопрочной стали и титана позволяет создать КМ конструкционного назначения с самой низкой плотностью, сравнительно высокой жесткостью, высокими пластичностью и ударной вязкостью. Повышенная технологическая пластичность магниево-литиевой матрицы позволяет обрабатывать давлением такие композиции даже при комнатной температуре.

МКМ на основе сплава Mg - 8% Li, армированного проволоками из стали У8А и титанового сплава АТЗ, получают пропиткой под давлением и сваркой в холодном состоянии. Пучок однонаправленных непрерывных проволок пропитывают при 630 – 650 °С в графитовой форме в течение 1 мин.

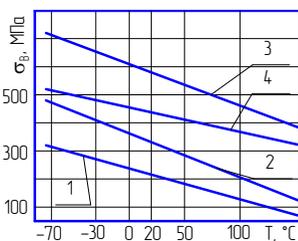
Введение в сплав Mg - 8% Li проволоки АТЗ (40 об %) с пределом прочности 800 МПа и модулем упругости 112 ГПа позволяет получить предел прочности 400 МПа, относительное удлинение 12 %, модуль упругости 66 ГПа, удельную прочность 15 км. Таким образом, прочность МКМ почти в 3 раза превосходит прочность матрицы и в 1,6 раза - ее удельную прочность. Если этот сплав армиро-

вать проволокой У8А ($\sigma_B = 2900$ МПа, $E = 220$ ГПа, $\delta = 1-1,5\%$), то при содержании арматуры 15 об % можно получить МКМ с пределом прочности 600 МПа, относительным удлинением 5 %, модулем упругости 64 ГПа и удельной прочностью 2,5 км. Таким образом, прочность композиции увеличивается в 4 раза по сравнению с матрицей, а удельная прочность - в 2,6 раза.

Существенно увеличить прочностные свойства композиций (при снижении пластичности) можно, увеличивая концентрацию арматуры или применяя более прочные проволоки. Так, введение в магниево-литиевую матрицу стальной проволоки МС-200 ($\sigma_B = 3400$ МПа) позволяет при содержании арматуры 30 об. % изготовить МКМ с пределом прочности 710 МПа и удельной прочностью 21,5 км. При температуре 200 °С прочность этой композиции составляет 450 МПа, а удельная прочность - 13,6 км.

Армирование магниеволитиевых сплавов существенно расширяет диапазон рабочих температур (рис. 40). К тому же, при снижении температуры прочность КМ, армированных как стальными, так и титановыми проволоками, растет.

Рисунок 40 – Влияние температуры на прочность КМ Mg – 8 об % Li: 1 – неармированная матрица; 2 - КМ армированный 8 об % У8А; 3 - КМ армированный 15 об % У8А; 4 - КМ армированный 40 об % АТЗ



Учитывая высокие значения прочности этих МКМ при низких температурах, композиции на основе магниеволитиевых сплавов можно рассматривать как конструкционный материал, способный работать в условиях низких температур.

Таким образом, армированием магниевых и магниеволитиевых сплавов высокопрочными волокнами можно создать конструкционные МКМ, отличающиеся чрезвычайно высокой удельной прочностью и способные работать в широком диапазоне температур: от - 75 до + 500 °С.

МКМ на основе титана. Армируя волокнами,

титан и его сплавы повышают жесткость матричной основы и расширяют диапазон рабочих температур до 700 – 800 °С. Из известных высокомодульных армирующих элементов для введения в титановую матрицу чаще всего используют тугоплавкие металлические проволоки, а также волокна карбида кремния и бора. Для армирования титана металлическими волокнами можно применять прокатку, динамическое горячее прессование (ДГП) и сварку взрывом.

Прочность композиции Ti - Mo, полученной методом динамического уплотнения заготовок типа «сэндвич» в вакуумируемых контейнерах, с повышением концентрации арматуры увеличивается линейно. Введение 44 об % молибденовой проволоки марки МЧ диаметром 0,08 мм в титан ВТ1-0 увеличивает прочность композиции более чем в 2 раза по сравнению с прочностью неармированной матрицы при комнатной температуре (400-500 МПа). Модуль упругости при этом возрастает с 100 до 200 ГПа. Армирование молибденовыми проволоками позволяет сохранить прочность этой композиции даже при высоких температурах. Так, при 800 °С композиция ВТ1-0 – 44 об % Мо имеет прочность 325 МПа, что в 9 раз превышает прочность матричного материала. При ДГП в композиции реализуется примерно 75-80 % первоначальной прочности молибденовой арматуры. Потери связывают с частичным разупрочнением арматуры при нагреве и появлением дополнительных дефектов в волокнах под воздействием ударной нагрузки. Композиции ВТ1-0 - Мо обладают достаточной пластичностью. При введении 44 об % арматуры относительное удлинение материала составляет 7-8 %, что позволяет подвергать компактный композит дальнейшей обработке давлением. Армирование титана молибденовой проволокой даже при небольших объемных содержаниях волокон существенно повышает длительную прочность КМ по сравнению с этой прочностью матрицы. При 700 °С сточасовая длительная прочность композиции ВТ1-0 – 44 об % Мо достигает 200 МПа.

Одним из недостатков композиций системы Ti - Mo является высокая плотность (5,5-7,0 т/м³), что снижает удельные характеристики этих материалов.

Армирование титановой матрицы волокнами бора и карбида кремния позволяет повысить не только абсолютные, но и удельные характеристики МКМ на основе титана. Так как эти волокна хрупки, то для получения компактных композиций Ti - B и Ti - SiC чаще всего используют диффузионную сварку в вакууме. Выбор температуры, времени и давления обусловлен необходимостью предотвратить механические повреждения арматуры и химические реакции на границе волокно - титановая матрица. Длительные выдержки композиции Ti - B при температурах выше 900 °С под давлением приводят к образованию хрупких боридов титана, разупрочняющих МКМ. Карбидокремниевые волокна более устойчивы в матрице. Их взаимодействие с титаном вплоть до температуры 900 °С протекает сравнительно медленно.

Чтобы повысить термическую стабильность борных волокон в титановых сплавах, их покрывают карбидом кремния (волокна борсика). Режимы диффузионной сварки для композиции ВТ1-0 - борсик служат: температура 780-920 °С, давление 40 – 60 МПа и время выдержки 20-30 мин. На аналогичных режимах получают и композиции Ti - SiC. Для титана, армированного 25 об % SiC, получены такие показатели: плотность 4,0 т/м³, предел прочности - 900 МПа, удельная прочность - 22,7 км, модуль упругости - 210 ГПа, удельный модуль упругости - 5260 км.

Высокопрочные и высокомодульные титановые композиции с низкой плотностью могут применяться в авиационной, ракетной и космической технике для изготовления таких деталей, как вентиляторные и компрессорные лопатки газовых турбин, детали обшивки фюзеляжей, крыльев и пр. В химической промышленности эти материалы можно использовать для резервуаров, реакторов и других емкостей, работающих под нагрузкой в агрессивных средах.

МКМ на основе меди и ее сплавов с упрочнителями из вольфрамовых и молибденовых проволок - это одни из первых КМ. Важнейшим преимуществом этих систем служит то, что вольфрамовые и молибденовые волокна практически не растворяются в меди и хорошо ею смачиваются.

Методы получения материалов Cu - тугоплавкие проволочки разнообразны. Это пропитка расплавом меди пучка волокон, уплотнение проволок, покрытых слоем меди, статическим и динамическим горячим прессованием, сваркой взрывом, методы порошковой металлургии.

Пропитка армирующего каркаса позволяет реализовать в композиции прочную связь между компонентами и наиболее полно использовать прочность волокон. Зависимость предела прочности от объемного содержания арматуры хорошо описывается уравнением аддитивности.

Изменение прочности системы Cu - W в интервале 20-400 °С незначительно, следовательно, в этом МКМ можно добиться напряжений, близких к пределу прочности арматуры. Тем же обусловлены высокие показатели длительной прочности и ползучести у композиции Cu - W. Медь, армированная 12,5 % W, не разрушается при 400 °С под давлением 160 МПа в течение 1700 ч, в то время как высокопрочный медный сплав, легированный цирконием, в этих условиях разрушается через 700 ч.

Армированная медь наряду с повышенной кратковременной и длительной прочностью обладает и повышенным сопротивлением усталостному разрушению при комнатной температуре. Предел усталости композиции Cu - W на базе 10^7 циклов в условиях повторного растяжения увеличивается с ростом объемной доли волокон. При $V_f = 37,5$ об % циклическая прочность составляет 300 МПа, а при $V_f = 51$ об % - 400 МПа, что в 4-5 раз превышает предел усталости чистой меди. Отношение циклической прочности на базе 10^7 циклов к статической для системы Cu - W составляет - 0,5. Чтобы обеспечить высокое сопротивление усталостному разрушению, необходимо иметь матрицу, которая при наличии переменных нагрузок практически не наклепывается.

Уплотнением сваркой взрывом трубок с волокнами, покрытыми медью, получают беспористые прутки, в которых прочность вольфрамовой арматуры близка к первоначальной прочности волокон. КМ, армированный 75 об % проволоки диаметром 0,3 мм, имеет прочность после взрывного обжатия 1700-1900 МПа, в то время как прочность того же материала, полученного методом пропитки,

составляет 1100-1300 МПа. Это связано с рекристаллизационными, разупрочняющими волокно процессами, протекающими при пропитке арматуры в контакте с жидкой медью.

Однонаправленный КМ Cu - W обладает более высокой тепло- и электропроводностью, чем одноименная композиция, спеченная из порошков. Этому способствует наличие сквозных каналов, заполненных медью. При этом макроструктура такого материала способствует повышенному теплоотводу в направлении волокон, что обеспечивает более высокую электроэрозионную стойкость материала по сравнению с порошковой композицией. В сочетании с высокой прочностью отмеченные электротехнические характеристики позволяют использовать армированную композицию Cu - W в качестве электрических контактов для сверхмощной высоковольтной аппаратуры.

МКМ на основе жаропрочных сплавов. Существующие виды упрочнения промышленных никелевых сплавов дисперсным твердением, карбидным упрочнением либо сложным легированием и термомеханической обработкой позволяют сохранить их работоспособность только до 950-1050 °С. Поэтому очень важно создать армированные волокнами никелевые композиции, способные работать длительное время при более высоких температурах.

Для армирования никеля и его сплавов применяют следующие упрочнители: нитевидные кристаллы Al_2O_3 , проволоки тугоплавких металлов и сплавов на основе W и Mo, волокна углерода и карбида кремния. Технология получения композиций зависит от того, взаимодействуют ли волокна с матрицей.

Армируя никель и нихром усами Al_2O_3 , используют методы порошковой металлургии. Так, один из способов заключается в экструдировании пластифицированных смесей матричных порошков и нитевидных кристаллов и последующем спекании заготовок. Чтобы улучшить прочность связи волокно - матрица, в шихту при этом вводят добавки некоторых металлов (титан, хром), а также растворов солей щелочноземельных металлов. Прочность композиций при введении 9 об % «усов» Al_2O_3 может

достичь 1800-2100 МПа, а удельная прочность – 22 - 25 км.

Жаропрочные композиции на основе деформируемых никелевых сплавов, армированные тугоплавкими металлическими проволоками, изготавливают способами пластической деформации: прокаткой, ДГП, сваркой взрывом. Из этой группы материалов типична композиция на основе жаростойкого никельхромвольфрамового сплава ХН60В, армированного однонаправленными вольфрамовыми проволоками диаметром 0,15-0,18 мм. Этот МКМ получают методом ДГП в вакууме пакетов, состоящих из чередующихся листов матричного металла и слоев проволоки марок ВА и ВТ15 (рис. 41).

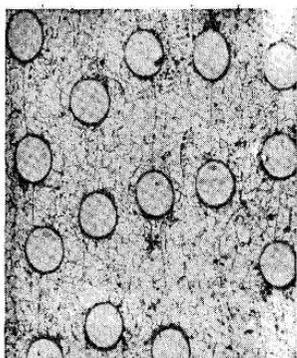
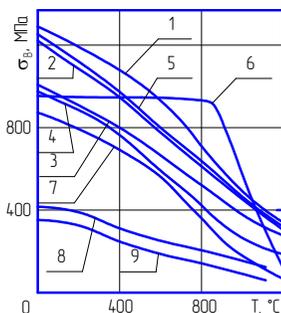


Рисунок 41 - Микроструктура КМ ХН60В - вольфрамовая проволока ВТ15 ($V_f = 34$ об %) [12]

Введение вольфрамовых проволок в сплав ХН60В значительно повышает кратковременную прочность по сравнению с неармированной матрицей (рис. 42), особенно при 1100-1200 °С, когда прочность композиций существенно выше прочности современных жаропрочных сплавов. Исходная прочность вольфрамовой арматуры не используется в композиции на 10-15 %, что связывают с появлением дефектов в некоторых волокнах при ударном уплотнении.

Исходная прочность вольфрамовой арматуры не используется в композиции на 10-15 %, что связывают с появлением дефектов в некоторых волокнах при ударном уплотнении.

Рисунок 42 - Температурные зависимости пределов прочности сплава ХН60В, армированного вольфрамовыми проволоками, и некоторых жаропрочных сплавов: 1, 2, 3, 4, - КМ с 34, 28, 22 и 15 об % проволоки ВТ15; 5 - композиции с 33 об % проволоки ВА; 6 - сплав ЖС6К; 7 - сплав ВЖ98; 8 - ТД-никель; 9 - Ni



Модуль упругости композиции увеличивается с ростом содержания арматуры соответственно закону аддитивности.

При 34 об % проволоки ВТ15 он составляет 265 ГПа. Несмотря на то что пластичность материала при увеличении концентрации армирующих проволок снижается, композиции имеют довольно высокую ударную вязкость ($40-80 \text{ МДж/м}^2$) в интервале 34-15 об % волокон. Длительная прочность композиции ХН60В – 34 об % ВТ15 на базе 100 ч при температуре 1100 и 1200 °С составляет соответственно 104 и 55 МПа. Установлено, что при 1100 °С реализуется 68-70 % прочности арматуры, а при 1200 °С - всего 35-40 %. Разупрочнение проволок в процессе длительных испытаний можно объяснить тем, что приложенные нагрузки интенсифицируют рекристаллизацию вольфрамовой арматуры, чему способствует проникновение Ni и Cr из матрицы в волокна.

Композиционный материал ВКН-1 (матрица - литейный жаропрочный сплав ЖС6К, арматура - вольфрамовая проволока диаметром 0,5 мм марки ВА) получают вакуумным всасыванием. Предел прочности у материала ВКН-1 (табл. 13) в 1,5 раза выше, чем у сплава ЖС6К, при 1100 °С и в 4 раза - при 1200 °С. Длительная прочность ВКН-1 значительно выше такой прочности серийного высокожаропрочного сплава ЖС6К. При одинаковых значениях нагрузки и долговечности ВКН-1 по сравнению с неармированной матрицей имеет резерв по температуре в 100 °С.

Таблица 13 - Механические свойства ВКН-1 [12]

Т, °С	$\sigma_{в}$, МПа	$\sigma_{в}/\gamma$, км	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_{пц}$	δ	ψ
			МПа		%	
20	580	4,6	-	-	0,8	1,5
1100	538	4,3	500	416	3,4	11,5
1200	385	3,1	365	294	7,4	26,0
1300	290	2,3	-	-	3,2	4,5

Увеличить жаропрочность армированных материалов на никелевой основе можно за счет использования в качестве упрочнителей более прочных тугоплавких волокон. Из условий совместимости с вольфрамовыми волокнами экспериментально был подобран сплав такого состава: 56 % Ni, 25 % W, 15 % Cr, 2 % Al, 2 % Ti. Высокопрочные вольфрамовые волокна (70 об %) ввели в сплав пропиткой каркаса шликером из смеси тонкого порошка матрицы с

последующим изостатическим прессованием. Длительная прочность этого сплава при 1100 °С составляет 245 МПа, а при 1200 °С - 98 МПа. Несмотря на то что при 70 об % арматуры удельный вес композиции выше, чем матрицы, почти в 2 раза, удельная прочность этого МКМ при температуре 1100 °С превышает удельную прочность матрицы в 6 раз, а при 1200 °С - в 8 раз.

Очень перспективными упрочнителями для жаропрочных матриц могут стать высокопрочные волокна карбида кремния, так как этот вид арматуры вплоть до температур 1300-1400 °С разупрочняется незначительно. Однако для карбидокремниевых волокон, как и для высокомодульной углеродной арматуры, еще не решена проблема совместимости с жаропрочными металлическими матрицами. Поэтому необходимо разрабатывать барьерные покрытия для этих видов арматуры.

Кроме армированных волокнами композиций, на никелевой основе разработаны МКМ на основе Co и Fe. Примером жаропрочного материала с кобальтовой матрицей служит горячепрессованная композиция из кобальта или кобальтового сплава L-605 (20 % Cr; 15 % W; 10 % Ni; 0,1 % C, остальное - Co), армированная вольфрамовыми волокнами диаметром 0,25 мм. Предел прочности материала Co – 18 об % W при 1100 °С составляет 40 МПа по сравнению с 19 МПа у кобальта, а при введении такого же количества однонаправленных волокон прочность повышается до 170 МПа. Кобальтовый сплав L-605, армированный 23 об % вольфрамовой однонаправленной арматуры, имеет при 1100 °С предел прочности 330 МПа, что превышает прочность матрицы в 2,6 раза. Создавая армированные КМ на основе железа, как правило, не преследуют цель получить высокую жаропрочность. Такие композиции могут иметь комплекс уникальных специальных физических свойств. Так, сплав железа с 1,35 % Si и 50 % Ni, армированный 8-15 об % вольфрамовой проволоки диаметром 30-250 мкм, кроме высокой прочности, обладает определенной анизотропией магнитных свойств (коэрцитивной силы). Это позволяет применять его для изготовления роторов специальных электрических машин. Введение 10-15 об. % армирующих волокон вольфрама в магнитотвер-

дые сплавы типа ЮНДК24 значительно улучшает их механические характеристики. Так, ударная вязкость таких композиций возрастает в 5-10 раз. Увеличивается также сопротивление динамическим нагрузкам и вибрациям. Сочетание магнитных и высоких прочностных характеристик расширяет области использования магнитотвердых КМ.

5.4 Области применения МКМ

Материалы конструкционного назначения. МКМ все чаще применяются в таких областях современной техники, где они должны работать при низких, высоких и сверхвысоких температурах, в агрессивных средах, при статических, циклических, ударных, вибрационных и других нагрузках. Наиболее эффективно используются МКМ в таких конструкциях, особые условия работы которых не допускают применения традиционных металлических материалов. Однако чаще всего в настоящее время армированием металлов волокнами стремятся улучшить свойства матричного металла, чтобы повысить рабочие параметры тех конструкций, в которых до этого использовались неармированные материалы.

МКМ на основе легких сплавов применяют в авиационной, ракетной и космической технике. Из алюминиевых сплавов, армированных стальной и бериллиевой проволоками, изготавливают корпусные детали ракет и топливные баки. Для некоторых деталей фюзеляжа самолета F-111 (рам, лонжеронов, фитингов, стрингеров, переборок, панелей) применяют композиции на основе алюминиевых сплавов, упрочненных волокнами бора. Это позволяет снизить массу указанных деталей на 18-60 %. Для выравнивания анизотропии свойств таких композиций в материал наряду с продольными волокнами бора, воспринимающими основную нагрузку, вводят проволоки из высокопрочных нержавеющей сталей, увеличивающие поперечную прочность. В самолете F-106А композиция А1 - В используется для изготовления деталей обшивки фюзеляжа, крыла, элеронов, перегородок, шпангоутов и некоторых других. При этом также получена значительная экономия в

массе. Уменьшение толщины обшивки крыла снизило его массу на 13%, а общую массу конструкции - на 23 % (880 кг). Снижение массы самолета значительно улучшает его летно-технические характеристики. За счет экономии в массе можно увеличить емкость баков (на 20-25 %), повысить массу полезной нагрузки без снижения скорости и дальности полета, увеличить время пребывания самолета в воздухе.

МКМ системы Al - Be, Al - В можно применять в качестве авиационной брони. Важное значение в авиакосмической технике имеют материалы с повышенным сопротивлением знакопеременным и циклическим нагрузкам. Из МКМ такими свойствами обладают композиции Al - стальная проволока, Al - Be, Al - В.

МКМ на основе легких сплавов начинают применять и в авиационном двигателестроении. Алюминиевый сплав, армированный 50 об % волокон борсика, использован в качестве материала вентиляторных лопастей газотурбинного двигателя. При этом повышается жесткость лопастей, уменьшаются колебания конструкции, что снижает аэродинамическое сопротивление и повышает к.п.д. двигателя. Композиции на основе алюминия и титана применяют для компрессорных лопаток в газотурбинном двигателе. Замена титановых лопаток алюминиевыми МКМ, а стальных лопаток горячей части компрессора материалами на основе Ti, например композицией Ti - SiC, существенно снижает массу двигателя. Наиболее актуальна в газотурбостроении задача повышения температуры термодинамического цикла энергетических установок. Даже малое повышение температуры газа перед турбиной значительно увеличивает к.п.д. газотурбинного двигателя (ГТД). Однако отсутствие высокожаропрочных материалов, способных длительное время выдерживать 1200-1300 °С, заставляет применять в ГТД различные способы охлаждения конструкций из используемых в настоящее время никелевых и кобальтовых сплавов. При этом усложняется геометрия рабочих и сопловых лопаток турбины, увеличиваются размеры и мощность компрессора двигателя. Обеспечить работу газовой турбины без охлаждения или, по крайней мере, с охлаждением, не требующим больших конструктивных усложне-

ний ГТД, можно, создав специальные высокожаропрочные КМ. В качестве таких материалов испытывают МКМ на основе никеля и хрома, армированных нитевидными кристаллами Al_2O_3 . Для этого же создают композиции, в которых матрица изготавливается из жаропрочных сплавов, а арматура - из высокопрочных тугоплавких волокон.

В космической технике известно применение МКМ как конструкционного материала для панелей одного из рабочих модулей корабля «Аполлон» (композиция алюминиевый сплав – 40-50 об % волокон бора). Сталеалюминиевые армированные композиции использовались также в системах хранения жидкого кислорода.

Применяют МКМ и в ядерной технике. Так, алюминиевый сплав, армированный стекловолокном, содержащим окись урана, обладает повышенной прочностью при температурах $550\text{ }^\circ\text{C}$ и может быть использован в качестве топливных пластин реакторов.

МКМ находят применение и как уплотнительные материалы. Например, каркас из волокон молибдена или стали, пропитанный матрицей из меди или серебра, позволяет изготавливать статические уплотнения, выдерживающие при температуре $650\text{ }^\circ\text{C}$ давление 3200 МПа.

Для изготовления подшипников, работающих без смазки, успешно опробовали антифрикционный КМ на основе свинца, армированного 20 об % проволок из нержавеющей стали или оловянной бронзы. В космических условиях, где применение обычной смазки в узлах трения невозможно, можно также применять МКМ с нитевидными кристаллами Al_2O_3 .

Как износостойкий материал в коробках передач, дисковых муфтах, направляющих пусковых устройствах и других тяжело нагруженных механизмах можно использовать МКМ, армированные «усами» и волокнами SiC. В сварочной технике смогут применяться армированные присадочные материалы. Например, алюминий или его сплав с 4 % Cu, армированный небольшими долями волокон Al_2O_3 или SiC, успешно использовали для сварки плавлением алюминия и его сплавов. Армирующая фаза при сварке переходит в сварочный шов, способствуя его упрочнению.

Материалы с особыми физическими свойствами. Области применения КМ определяются не только механическими, но и физическими их свойствами - электрическими, магнитными, ядерными, акустическими и др. Армирование волокнами материалов неконструкционного назначения проводят как для улучшения их механических свойств, так и для создания комплекса физических свойств, обусловленных разной физической природой компонентов и анизотропностью структуры КМ.

Уже упоминалось об армированных вольфрамовой проволокой магнитотвердых материалах, сочетающих магнитные свойства с высоким сопротивлением ударным нагрузкам и вибрациям. Введение такой же арматуры в медную и серебряную матрицу позволяет получить износостойкие электрические контакты, предназначенные для сверхмощных высоковольтных выключателей. Для проводов высоковольтных линий применяют медную проволоку, армированную волокнами Nb. Такая проволока, обладая высоким сопротивлением ползучести, позволяет увеличить расстояние между опорами в 2-3 раза. Принцип армирования можно положить и в основу создания сверхпроводников, когда в матрицах из Al, Cu, Ti и Ni создают каркас из волокон сплавов, обладающих сверхпроводимостью, например Nb - Sn и Nb - Zr.

Направленно - закристаллизованные эвтектические сплавы имеют анизотропные электронные, магнитные, термоэлектрические и другие свойства. Так, эвтектическую композицию Al - Al₃Ni можно использовать как материал для прочных проводников.

Широкие потенциальные возможности открывают КМ в электронике. Антикатоде, контактные модуляторы, термические проводники, ферромагнитные системы, бесщеточные двигатели постоянного тока - далеко не полный перечень устройств электронной техники, где армированные композиции смогут найти применение.

6 ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ КМ

Способы направленной кристаллизации применимы для получения МКМ на основе Ni, Al, Mg, Co, Nb, Ti, Ta и обеспечивают широкий диапазон рабочих температур, получаемых эвтектических МКМ.

На рисунке 43 приведена микроструктура эвтектического сплава системы TaC - (Co + Ni-Cr) протравленного после кристаллизации. На фотографии видны монокристаллические нитевидные кристаллы TaC.

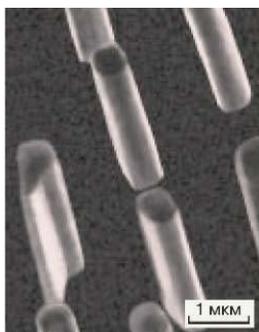


Рисунок 43 – Микроструктура направленно-кристаллизованного эвтектического сплава TaC - (Co + Ni-Cr) [6]

6.1 Эвтектические материалы на основе алюминия

Одной из наиболее изученных эвтектических систем на основе алюминия является МКМ Al – Al₃Ni, содержащий 11 об % Al₃Ni. При получении сплава этой системы по традиционной технологии монокристаллы Al₃Ni располагаются произвольно, обеспечивая предел прочности ~ 90 МПа. При получении сплава методом направленной кристаллизации со скоростью 0,02-0,10 м/ч армирующая фаза ориентируется в одном направлении. Предел прочности композиции при этом возрастает до 330 МПа, а отдельных нитевидных монокристаллов - до 2800 МПа. Процесс разрушения при растяжении МКМ этой системы начинается с армирующей фазы, а не на поверхностях раздела, что характеризует высокую прочность связи между армирующим компонентом и матрицей.

С повышением температуры прочность сплава Al – Al₃Ni понижается (рис. 44, кривая 1) и при температуре 500 °С составляет 75 МПа. Композиция отличается высокой стабильностью структуры вплоть до температур плавления. Частицы Al₃Ni при таких условиях сохраняют прочную связь с матрицей, не укорачиваются и не подвергаются сфероидизации до температуры 611 °С. Композиция Al – Al₃Ni имеет высокий предел усталости. Например,

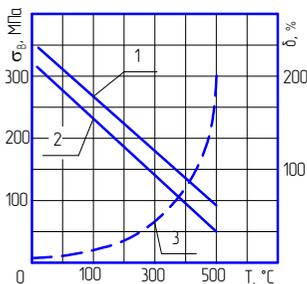


Рисунок 44 – Зависимость прочности композиции Al – Al₃Ni (1) и Al – CuAl₂ (2) и относительного удлинения композиции Al – CuAl₂ (3) от температуры

на базе 10^8 циклов он в 4-5 раз выше предела усталости алюминия. Усталостные трещины в композиции Al – Al₃Ni, зарождаясь в матрице, огибают волокно Al₃Ni и не разрушают его.

В композиции Al – CuAl₂ при направленной кристаллизации эвтектика имеет пластинчатое строение. Объемная доля концентрации пластин CuAl₂ среди пластин твердого раствора меди в алюминии составляет ~50 %. Пластины CuAl₂, концентрация которых в композиции весьма высокая, имея меньшую прочность, чем Al₃Ni, упрочняют матрицу меньше, чем Al₃Ni. Сплав Al – CuAl₂ из-за пластинчатого строения эвтектики отличается высокой хрупкостью. Разрушение материала начинается с разрушения пластин, за которым следует разрушение матрицы.

С повышением температуры у композиции Al – CuAl₂ отмечается существенное возрастание относительного удлинения и падение предела прочности до 30 МПа (рис. 44, кривая 2).

Эвтектические КМ Al – CuAl₂, Al – Al₃Ni хорошо свариваются методом диффузионной сварки и обрабатываются холодной пластической деформацией. Диффузионную сварку можно вести при температурах 525 °С и получать листы с перекрестным армированием.

Степень обжатия листов при холодной прокатке поперек волокон не более 70-80 %, так как при больших степенях обжатия волокна разрушаются. В результате прочность композиции Al – Al₃Ni вдоль волокон становится меньше исходной.

КМ Al – CuAl₂ и Al – Al₃Ni применяют как конструкционный материал, а также для изготовления высокопрочных электрических проводов и контактов выключателей.

6.2 Эвтектические материалы на основе никеля

КМ на основе никеля являются жаропрочными. Физико-механические свойства некоторых УМ на основе никеля приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Физико-механические свойства КМ на основе никеля

Материал	Упрочнитель	Объемная доля упрочнителя, %	$T_{пл}, ^\circ C$	$\rho_{23}, т/м^3$	$\sigma_{в}, МПа$	$E \cdot 10^{-2}, МПа$	$\delta, \%$
Волокнистые КМ							
Ni	W	6	1500	-	830	-	45
Ni	NbC	11	1328	8,8	890	-	9,5
Ni-Co-Cu-Al	TaC	9	-	8,8	1650	-	5
Пластинчатые КМ							
Ni	NiBe	38-40	1157	-	918	215	9
Ni	Ni ₃ Nb	26	1270	8,8	745	-	12,4
Ni-Ni ₃ Al	Ni ₃ Nb	-	1270	-	1140	-	2,3
Ni ₃ Al	Ni ₃ Nb	44	1280	8,44	1240	24,2	8

Пластинчатые композиции, содержащие объемную долю упрочняющей фазы более 33-35 %, относятся к хрупким. К пластинчатым относятся композиции на основе никеля с содержанием объемной доли волокон 3-15 % из карбидов тантала, ниобия, гафния. Прочность карбидов близка к прочности «усов», полученных из газовой фазы, и колеблется в пределах 600-1200 МПа.

Процесс деформирования эвтектических композиций никель-карбид (Ta, Nb, Hf) сопровождается интенсивным дроблением (фрагментацией) армирующих волокон. Фрагментация охватывает всю рабочую зону и происходит в произвольном сечении. Разрушение волокон не приводит к разрушению всей композиции, поскольку деформирующаяся и вследствие этого упрочняющаяся матрица воспринимает нагрузку, которую несли разрушающиеся волокна. Разрушение композиции происходит по достижении волокнами (в результате фрагментации) критической длины. Легирование никелевой матрицы (например, Cu, Al и другими элементами) повышает ее прочность вследствие образования твердого раствора и выделения из него при охлаждении дисперсных частиц. Повышение прочности матрицы в результате ее легирования приводит к повышению прочности всей композиции.

Прочность пластинчатых эвтектик возрастает с уменьшением межпластинчатого расстояния, которое, в свою очередь, зависит от скорости охлаждения всей композиции (рис. 45).

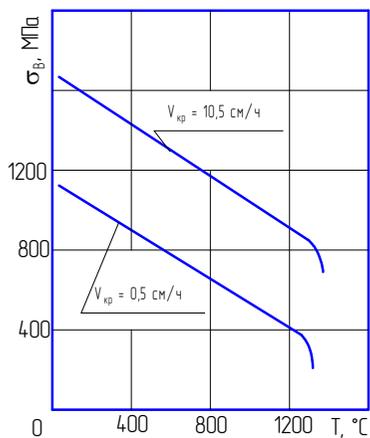


Рисунок 45 – Зависимость σ_B пластинчатой эвтектики $Ni_3Al - Ni_3Nb$ от температуры и скорости кристаллизации

При повышенных температурах пластичность пластинчатых эвтектик понижается. С ростом температуры деформационное упрочнение матрицы не происходит и она не способна воспринимать напряжения, появляющиеся в результате фрагментации волокон. Дробление волокон при высоких температурах происходит в узкой области, прилегающей непосредственно к зоне разрушения.

Пределы длительной прочности эвтектических КМ превосходят пределы прочности современных высокопрочных сплавов при рабочих температурах выше 900 °С (рис. 46)

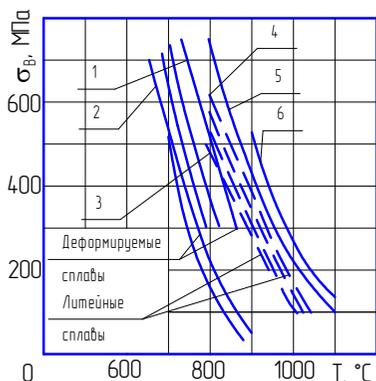


Рисунок 46 – Влияние температуры на 100-часовую длительную прочность жаропрочных никелевых сплавов (1 – ЭИ741, 2 – ЭИ437Б, 3 – ЖС6, 4 – ЖС6Ф) и эвтектических КМ (5 – $(Ni - Ni_3Al) - Ni_3Nb$, 6 – $Ni_3Al - Ni_3Nb$)

Эвтектические КМ на основе никеля применяют в основном в космической и ракетной технике для изготовления сопловых лопаток и крепежных деталей газотурбинных двигателей.

7 КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРАЛЫ

Керамические композиционные материалы (ККМ) представляют собой материалы, в которых матрица состоит из керамики, а арматура - из металлических или неметаллических волокнистых наполнителей. Армированные волокнами материалы на основе порошковых комбинированных матриц, в которые входят тугоплавкие неметаллические частицы и металл-связка, условно относят также к ККМ.

Керамические материалы характеризуются высокими точками плавления, высокой прочностью на сжатие, сохраняющейся при достаточно высоких температурах, и высокой стойкостью к окислению. Эти свойства керамики в течение многих веков использовались при изготовлении футеровки печей, огнеупорных изделий и т. п. В настоящее время требования к керамике как конструкционному материалу значительно возросли. Наряду с перечисленными свойствами от нее требуются высокие прочность на растяжение и ударная вязкость, стойкость к вибрациям и термоудару. Такими свойствами обладают, например, некоторые металлы. Сопоставление свойств керамики и металлов привело к попыткам создать КМ, в которых керамическая матрица сочетается с металлическими включениями в виде порошка. Таким образом получены керметы.

Дальнейшими исследованиями было установлено, что еще больший эффект дает введение в керамическую матрицу волокон металла. Так, чтобы достичь одинаковой с керметом термостойкости, в керамику нужно ввести примерно в 3 раза меньше металла в форме волокон, чем в виде порошка. Аналогичные исследования были затем проведены при введении в керамическую матрицу керамических волокон.

В ККМ нагрузка переносится с малопрочной матрицы на более прочную арматуру. Однако эффект увеличения предела прочности при растяжении наблюдается у ККМ не всегда. В некоторых случаях композиция получается менее прочной, чем неармированная матрица. Объяснить это можно сочетанием в ККМ малой пластичности с

высоким модулем упругости при растяжении. Из-за этого удлинение матрицы при напряжении разрушения оказывается недостаточным для того, чтобы передать значительную часть нагрузки армирующим элементам. Преодолеть это можно либо подбором материала арматуры с более высоким, чем у матрицы, модулем упругости, либо за счет предварительного напряжения арматуры при условии достаточно прочной связи ее с матрицей. Предварительное напряжение арматуры создают механически или термически. Термическое напряжение осуществляют при условии, что коэффициент термического расширения армирующего материала больше, чем коэффициент термического расширения матрицы. В этом случае при охлаждении системы после нагрева в матрице возникают напряжения сжатия. При коэффициенте термического расширения арматуры меньшем, чем коэффициент термического расширения матрицы, в ней возникают растягивающие усилия, которые приводят к растрескиванию матрицы. Микротрещины, идущие от волокна к волокну, могут, не приводя к разрушению композиции, уменьшить предел прочности ее на растяжение.

Увеличение ударной вязкости армированной керамики объясняется лучшим распределением механических усилий, а также ограничением распространения трещин в матрице за счет армирующих волокон. Аналогично объясняется и повышение стойкости армированной керамики к термоудару.

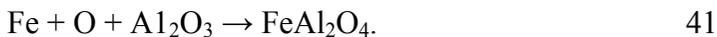
Для изготовления ККМ применяют три основных метода: горячее прессование, прессование с последующим спеканием и шликерное литье (табл. 15). В каждом конкретном случае оценивают пригодность того или иного метода. Так, композиции, армированные металлическим волокном, изготавливать способом прессования с последующим спеканием нельзя, так как волокна препятствуют уплотнению порошка керамики, а после снятия давления прессования имеют тенденцию к восстановлению прежней формы. В результате появляются дефекты. Это особенно сказывается при больших диаметрах металлических волокон и их большом объемном содержании.

Таблица 15 - Способы получения керамики, армированной металлическими волокнами

Волокно	Матрица	Способ изготовления
Mo	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$	Горячее прессование
Mo, сталь	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$	То же
Nb	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 30\% \text{Cr}$	То же
W, Mo, Th	Al_2O_3	Шликерное литье
W, Mo	Каолин, кремний, полевой шпат, Al_2O_3 , ZrO_2 , муллит, ThO_2	Горячее прессование
W, Mo	муллит + 20% Cr	То же
W	Si_3N_4 , ZrSiO_4	Прессование со спеканием
Mo	MgO , SiO_2	Горячее прессование

Выбирая металлические волокна для армирования, учитывают их способность к рекристаллизации в области высоких температур. Большое значение имеет и геометрия волокон, так как на прочность сцепления волокон с матрицей, кроме диффузионных и химических процессов, влияет и чисто механическое сцепление. Улучшить последнее можно, создавая шероховатость на поверхности волокон ворсовкой их или травлением.

Химическое взаимодействие между волокном и матрицей протекает преимущественно по поверхностям контакта компонентов. Металлы, на поверхности которых имеется оксидная пленка (Cr, Fe, Co, Mo, W, Ni), могут взаимодействовать с керамикой с образованием шпинелей. При снижении количества кислорода в шихте взаимодействие затрудняется. В системе Al_2O_3 -Fe, например, реакция образования шпинели вследствие диффузии кислорода протекает следующим образом:



Коррозионная стойкость при высоких температурах керамики, армированной металлическим волокном, определяется коррозионной стойкостью при этих температурах волокон. Она тем выше, чем меньше газопроницаемость керамической матрицы и чем меньше трещин на поверхности матрицы.

Важен и вопрос ориентации волокон. Они могут располагаться в матрице как направленно, так и хаотично. Знать ориентацию волокон в материале необходимо для выбора схемы его работы.

Примером ККМ, в котором модуль упругости матрицы ниже модуля упругости армирующих волокон, может быть армированная вольфрамовой проволокой керамика, состоящая из 50% каолина, 30% кремнезема и 20% полевого шпата. Этот матричный состав применяют обычно для электрических изоляторов. У таких композиций волокно в состоянии воспринять на себя значительную часть общей нагрузки даже при малых относительных удлинениях, которые допускает керамика до своего разрушения. При содержании арматуры свыше 40 об % сопротивление растяжению композиции ухудшается. Это связано с тем, что при больших объемных содержаниях проволок не удается получить беспористый материал.

Влияние на жесткость композиции соотношения коэффициентов термического расширения волокна и матрицы в случае, когда модуль упругости волокон превышает модуль упругости керамики, можно проиллюстрировать на примере нескольких ККМ, армированных дискретными молибденовыми проволоками в количестве 10 об %.

Для деталей атомного реактора, которые изготовляют из материалов на основе UO_2 , играет важную роль теплопроводность. Теплопроводность диоксида урана, армированного волокнами молибдена, превышает теплопроводность керамики примерно на 30%.

При армировании керамики из Al_2O_3 волокнами из нихрома и коррозионностойкой стали прочность на изгиб композиции, полученной методом шликерного литья, ниже прочности неармированной матрицы. Объясняется это наличием микротрещин, возникающих при нагреве из-за различия коэффициентов термического расширения волокон и матрицы. Если же из муллита, армированного вольфрамовыми и молибденовыми проволоками, получить композицию горячим прессованием, то материал с 20 об % дискретных волокон вольфрама диаметром 50 мкм и длиной 1,5 мм при испытании на термостойкость не будет иметь признаков разрушения и после 600 термоциклов (максимальная температура 1315 °С, минимальная - 260 °С нагрев 5 с, охлаждение 1 с). Неармированный горячепрессованный муллит разрушается уже после 180 теплосмен.

Керамические композиции с керамическими волок-

нами имеют некоторые преимущества перед ККМ с металлической арматурой. Это малое различие в значениях модуля упругости и коэффициентах термического расширения; химическое сродство; жаростойкость оксидов в процессе изготовления и работы КМ и т. д.

Характерными керамическими композициями, для которых армирование волокнами открывает новые области использования, являются, например, ККМ на основе оксида хрома. Для изготовления огнеупорных изделий чистый оксид хрома практически не применяют, так как он плохо спекается. Его пористость при обычных методах производства керамики составляет 40 % и выше, а механические свойства низкие. Существенно повысить прочность и термостойкость оксида хрома удастся при использовании в качестве армирующей добавки «усов» муллита. Такие КМ получают горячим прессованием в графитовых пресс-формах при следующих режимах: температура 1650 °С, давление 1500 МПа, время выдержки под давлением 15 – 20 мин. Свойства полученного материала приведены в табл. 16. Оптимальная концентрация армирующей добавки составляет 10 – 15 об %, дальнейшее увеличение содержания муллита чрезмерно увеличивает пористость и снижает свойства композиции.

Таблица 16 - Свойства огнеупоров на основе оксида хрома [12]

Доля «усов» муллита, %	Пористость, %	Предел прочности, ГПа, при		Ударная вязкость, КДж/м ²	Коэффициент термического расширения $\alpha \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$	Термостойкость, число теплосмен 1200 – 20 °С		Остаточный предел прочности при изгибе после термоудара 1200 – 20 °С (воздух)
		сжатия	изгиба			воздушных	водяных	
0	1,10	28	9,2	190	9,5	40	2	510
5	1,18	32	12,0	470	9,68	100	18	1000
10	1,20	36	16,0	600	9,70	100	30	1500
15	1,35	31	10,1	530	9,83	100	21	960
20	1,45	30	8,0	380	10,20	100	15	680

Материалы высшей огнеупорности получают на основе Al_2O_3 и MgO армированием оксидными монокристаллами игольчатой формы ZrO_2 , MgO и пластинчатыми кристаллами β -глинозема и Cr_2O_3 . Композиции пористостью, не превышающей 3 %, изготавливают горячим прес-

сованием. Оптимальная концентрация добавок составляет 10 – 20 об %. Армированные материалы, сохраняя достаточно высокие прочностные свойства, показывают термостойкость, в 3 – 5 раз превышающую термостойкость неармированной горячепрессованной керамики.

В последние годы предпринимаются попытки получить армированные волокнами КМ на основе порошковых композиций из тугоплавких частиц (чаще всего карбидов) и металла-связки (керметы). Введение вольфрамовой проволоки в твердые сплавы ВКЗ, ВК6, ВК20, Т5К10, Т15К6 увеличивает сопротивление ударным нагрузкам и вибрациям, повышает их износостойкость и способность работать в условиях резких теплосмен. При этом предстоит решить проблему взаимодействия вольфрамовых проволок с металлом-связкой в процессе получения композиций горячим прессованием. Структурно стабильные композиции на основе керметов можно также создать легированием металла-связки или нанесением барьерного покрытия на арматуру. Более перспективными армирующими наполнителями для керметов могут стать волокна тугоплавких соединений.

8. ПОЛИМЕРНЫЕ КМ

8.1 Молекулярная структура полимеров. Классификация полимеров

Полимерами (высокомолекулярными соединениями) называют вещества, макромолекулы которых состоят из многочисленных элементарных звеньев (мономеров), представляющих собой одинаковую группу атомов.

Молекулярная масса таких молекул находится в пределах 500 до 1000000. При таких больших размерах макромолекул свойства полимеров определяются не только химическим составом молекул, но их взаимным расположением и строением.

В молекулах полимеров различают главную цепь, по-

строенную из большого числа атомов и боковые цепи (группы) из других мономеров, которые можно «привить» в процессе синтеза. Такие полимеры называют привитыми сополимерами. Боковые цепи имеют значительно меньшую протяженность. В боковых цепях заместителями атома водорода могут быть химические радикалы $-\text{CH}_3$; $-\text{C}_3\text{H}_7$; $-\text{C}_6\text{H}_5$ или функциональные группы $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$; $-\text{NH}_2$ и др. (рис. 47).

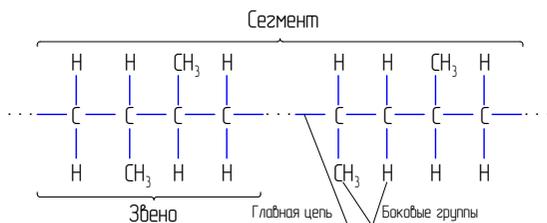


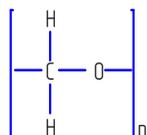
Рисунок 47 – Схема строения линейной макромолекулы

Большое значение имеет стереорегулярность полимера, когда все звенья и заместители расположены в пространстве в определенном порядке. Это придает материалу повышенные физико-механические свойства по сравнению с нерегулярными полимерами.

Макромолекулы полимера, имея одинаковый химический состав, обычно отличаются по размерам. Это явление, вызывающее рассеивание физико-механических характеристик материала, называется полидисперсностью.

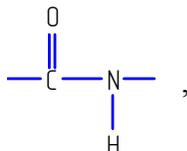
Полимеры, главная цепь которых содержит одинаковые атомы, называют гомоцепными (если атомы углерода – карбоцепными).

Полимеры, в главной цепи которых содержатся различные атомы, называют гетероцепными. Например, полиформальдегид, содержащий в главной цепи гетероатом кислорода,



42

а также полиамиды (капрон, нейлон), имеющие в главной цепи амидную группу



43

содержащую в главной цепи гетероатом азота. Полимеры, содержащие в главной цепи помимо атомов углерода другие атомы, отличаются более широким диапазоном свойств.

Атомы главной цепи связаны прочной химической ковалентной связью, энергия которой составляет 330-360 кДж/моль.

Полимеры встречаются в природе: каучук, целлюлоза, слюда, асбест, природный графит. Однако наиболее распространенными являются синтетические полимеры, получаемые в результате химического синтеза из низкомолекулярных соединений.

Для удобства изучения связи состава, структуры со свойствами полимеров их классифицируют по различным признакам – составу, форме макромолекул, фазовому состоянию, полярности, отношению к нагреву. По составу все полимеры делят на следующие группы:

- органические;
- элементоорганические;
- неорганические.

Главная молекулярная цепь органических полимеров образована атомами углерода. Органическими полимерами являются смолы и каучуки.

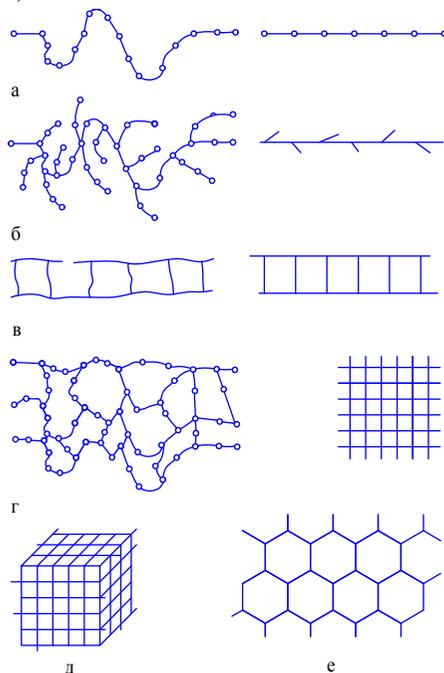
Элементоорганические полимеры содержат в составе главной цепи неорганические атомы кремния, титана, алюминия и других элементов, которые сочетаются с органическими радикалами.

В составе неорганических полимеров углеродный скелет отсутствует. Основу составляют окислы кремния, алюминия, магния, кальция и др. К неорганическим полимерам относят силикатные стекла, керамику, слюду, асбест, графит. Неорганические полимеры отличаются более

высокой плотностью, высокой длительной теплостойкостью. Однако характеризуются значительной хрупкостью.

По форме макромолекулы полимеров делят на линейные, разветвленные, плоские, ленточные пространственные и сетчатые (рис. 48).

Рисунок 48 – Формы макромолекул полимеров: а - линейная; б - разветвленная; в - лестничная; г - сетчатая; д - пространственная; е - паркетная [7]



Линейные макромолекулы полимера – длинные зигзагообразные и скрученные в спираль цепочки (рис. 48 а). Длина линейной макромолекулы в несколько тысяч раз больше ее поперечного сечения. Поэтому макромолекулам присуща гибкость, которая ограничивается жесткими участками - сегментами, состоящими из нескольких звеньев. Такие макромолекулы, обладая достаточно высокой прочностью вдоль главной цепи, слабо связаны между собой и обеспечивают высокую эластичность материала. Нагрев вызывает размягчение, а последующее охлаждение – затвердевание полимера (полиамид, полиэтилен).

Разветвленная макромолекула содержит боковые ответвления (рис. 48 б), что затрудняет сближение макромолекул и понижает межмолекулярное взаимодействие. Полимеры с подобной формой макромолекул отличаются пониженной прочностью, повышенной плавкостью и рыхлостью. Межмолекулярное взаимодействие имеет физическую природу. Энергия такой связи составляет 5-40 кДж/моль.

Сшитые формы макромолекул (лестничная, сетчатая, рис. 48 в, г) свойственны более прочным, нерастворимым и неплавким полимерам, которые склонны к набуханию в растворителях и размягчению при нагревании.

Полимеры со сшитой трехмерной формой макромолекулы (рис. 48 д) отличаются хрупкостью и высокой стойкостью к внешним воздействиям (неспособны размягчаться и набухать).

Макромолекулы полимеров обладают гибкостью, т.е. способностью перемещения их отдельных участков друг относительно друга.

Гибкость ограничивается жесткими участками-сегментами, состоящими из нескольких звеньев главной цепи. Сегменты гибких макромолекул содержат 10-20 звеньев. На гибкость макромолекул оказывает влияние, с одной стороны, тепловое движение атомов, а с другой – энергия связи межмолекулярного взаимодействия. Тепловое движение макромолекулы связано с изменением ее формы и состоит во вращении атомов относительно друг друга при сохраняющихся постоянно-валентных углах (рис. 49).

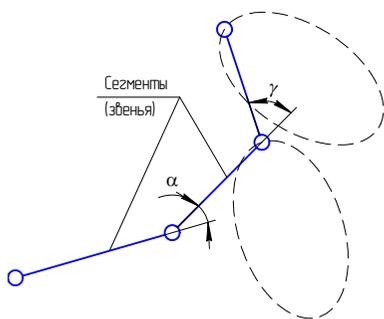


Рисунок 49 – Схема вращения звеньев цепи относительно химических связей в молекуле полиэтилена [7]

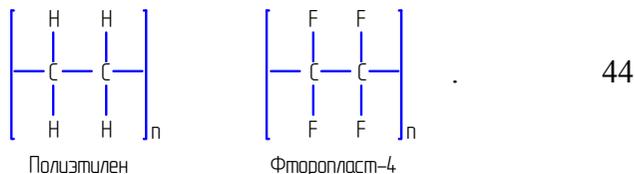
В результате полимерная цепь редко бывает предельно вытянутой и чаще имеет зигзагообразную или глобулярную форму.

С гибкостью макромолекул связаны многие свойства полимеров: обратимая высокоэластичная деформация, достигающая десятков процентов ползучесть, наиболее существенно высокоэластичность проявляется в резинах и каучуках.

По полярности полимеры подразделяют на полярные и неполярные. В полярных полимерах центры тяжести разноименных зарядов совпадают. У полярной молекулы

центр тяжести электронов сдвинут в сторону более электроотрицательного атома и центры разноименных зарядов не совпадают.

Неполярные полимеры имеют симметричное расположение функциональных групп, и дипольные моменты связей атомов взаимно компенсируются:



В молекулах полярных полимеров присутствуют или полярные связи группировок (- Cl, - F, - OH), или несимметрия в структуре



За счет полярности энергия межмолекулярных связей в поливинилхлориде больше, чем в полиэтилене. Поливинилхлорид, имея прочность при растяжении 100-200 МПа, прочнее полиэтилена (20-45 МПа). Полярные полимеры в отличие от неполярных имеют выше жесткость и теплоустойчивость, но ниже морозостойкость.

Полярность полимера можно оценить по величине диэлектрической проницаемости ϵ . Неполярные полимеры фторопласт и полиэтилен имеют $\epsilon = 2,1$; полярные полимеры – органическое стекло, капрон – $\epsilon \gg 3,5$.

По фазовому состоянию полимеры подразделяют на аморфные и кристаллические (рис. 50). Аморфные представляют собой пачки цепных макромолекул. Пачка состоит из многочисленных рядов макромолекул, расположенных последовательно друг другу. Пачки способны перемещаться относительно соседних элементов структуры. Аморфные полимеры могут быть построены из молекул, свернутых в глобулы. Глобoidная структура аморфного

полимера придает невысокие механические свойства в связи с хрупким разрушением по границам глобул. Под воздействием температуры глобулы способны распрямляться в линейные образования, что способствует повышению механических свойств полимеров.

Макромолекулы кристаллизующихся полимеров имеют регулярную структуру и отличаются достаточной гибкостью. Формирование пространственных решеток начинается внутри пачек. Гибкие пачки в результате многократного поворота на 180° складываются в ленты. Ленты, присоединяясь друг к другу плоскими сторонами, образуют пластины. Наложение нескольких таких пластин приводит к образованию кристалла.

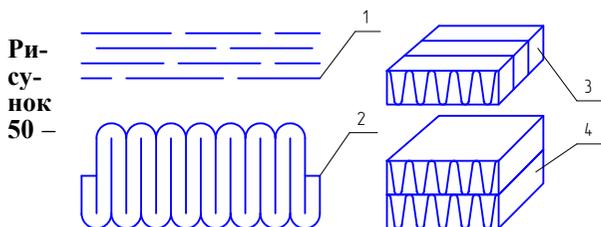


Рисунок 50 – Схема образования кристалла: 1 – пачка макромолекул; 2 – пачка сложенная «в ленту»; 3 – пластина, составленная из «лент»; 4 – кристалл [7]

В обычных условиях полной кристаллизации не происходит. Поэтому чаще всего в полимерах структура двухфазная, т.е. наряду с кристаллической фазой присутствует и аморфная. Отношение объема всех кристаллических областей полимера к объему полимера называют степенью кристалличности.

По отношению к нагреву полимеры делят на термопластичные и терморезистивные.

Термопластичные полимеры при нагревании размягчаются, даже плавятся, при охлаждении затвердевают. Этот процесс для термопластичных полимеров является обратимым, т.е. никаких химических превращений материал не претерпевает. Структура макромолекул таких полимеров линейная или разветвленная. Представителями термопластов являются полиэтилен, полистирол, полиами-

ды и др.

Термореактивные полимеры на первой стадии образования имеют линейную структуру и при нагревании размягчаются, затем вследствие протекания химических реакций затвердевают (образуется пространственная структура) и в дальнейшем остаются твердыми. Отвержденное состояние полимера называют термостабильным. Примером термореактивных смол может служить фенолформальдегидная, глифталевая и другие смолы.

8.2 Термомеханические свойства полимеров

Особенности строения полимеров оказывают существенное влияние на их физико-механические и химические свойства. Вследствие высокой молекулярной массы они не способны переходить в газообразное состояние. Неспособны при нагревании образовывать низковязкие жидкости, а некоторые, обладающие термостабильной пространственной структурой, даже не размягчаются. С повышением молекулярной массы уменьшается их растворимость. При молекулярной массе $(300-400) \cdot 10^3$ и низкой плотности полимеры растворимы в растворителях, процесс протекает медленно, через стадию набухания, при этом образуются очень вязкие растворы. Если молекулярная масса достаточно велика или присутствуют высокополярные группы, то полимер становится нерастворимым ни в одном из органических растворителей.

Механические свойства полимеров (упругие, прочностные) зависят от структуры полимера, его физического состояния, температуры и т.д.

Полимеры могут находиться в трех физических состояниях:

- стеклообразном;
- высокоэластичном;
- вязкотекучем.

Стеклообразное состояние – твердое, аморфное. Атомы, входящие в состав молекулярной цепи, совершают колебательное движение около положения равновесия; движения звеньев и перемещения макромолекул не проис-

ходит.

Высокоэластичное состояние присуще только высокополимерам, характеризуется способностью материала к большим обратимым изменениям формы при небольших нагрузках (происходит колебания звеньев и макромолекула приобретает способность изгибаться).

Вязкотекучее состояние подобно жидкому, но отличается от нее большей вязкостью. При этом подвижна вся макромолекула. С изменением температуры линейные и разветвленные полимеры могут переходить из одного физического состояния в другое.

Полимеры с пространственной структурой находятся только в стеклообразном состоянии.

Редкосетчатая структура позволяет получать полимеры в стеклообразном и высокоэластичном состоянии.

Различные физические состояния полимера обнаруживаются при изменении деформации с температурой. Графическую зависимость деформации, развивающейся за определенное время при заданном напряжении, от температуры называют термомеханической кривой (рис. 51). Кривая имеет три характерных участка, соответствующих трем физическим состояниям. Переход из одного состояния в другое происходит в некотором диапазоне температур. Средние температуры для переходных областей называют температурами перехода. Температура перехода из стеклообразного состояния (и обратно) называется температурой стеклования T_C ; температура перехода из высокоэластичного состояния в вязкотекучее (и обратно) –

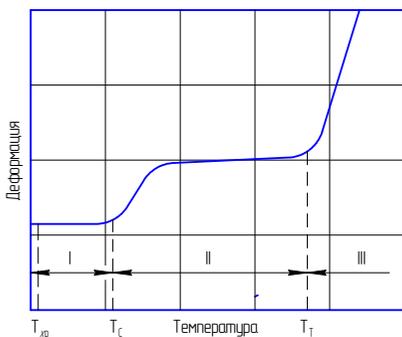


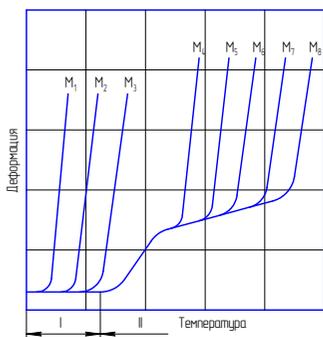
Рисунок 51 – Термомеханическая кривая аморфного термопласта: I – стеклообразное; II – высокоэластичное; III – вязкотекучее; T_C – температура стеклования; T_T – температура текучести; T_{xp} – температура хрупкости

температурой текучести T_T . Область I является областью стеклообразного состояния полимера; между T_C и T_T находится область II

– высокоэластичного состояния; за точкой T_T – область III – вязкотекучего состояния.

Область I характеризуется фиксированным беспорядочным расположением молекул и ограниченной подвижностью звеньев цепей макромолекул – это область упругих деформаций, связанных с изменением расстояния между частицами вещества. Величина относительной деформации составляет 2-5 %, модуль упругости – $(20-60) \cdot 10^2$ МПа. Температура T_{xp} является температурой хрупкости. При температуре ниже T_{xp} полимер становится хрупким, т.е. разрушается при очень малой величине деформации. Разрушение происходит в результате разрыва химических связей в макромолекулах (например, для полиметилметакрилата $T_C = 100$ °С, $T_{xp} = 10$ °С, для поливинилхлорида $T_C = 81$ °С, $T_{xp} = -90$ °С).

При повышении температуры увеличивается энергия теплового движения молекул, и когда температура становится достаточной, чтобы проявилась гибкость молекул, полимер переходит из области I в область II. После снятия нагрузки молекулы в результате действия межмолекулярных сил принимают первоначальную равновесную форму. Высокоэластичное состояние характеризуется значительными обратимыми деформациями, в этой области развиваются упругие и высокоэластичные деформации. Высокоэластичная деформация превышает упругую в 10^3-10^4 раз. Модуль упругости для высокоэластичных полимеров составляет 0,2-2,0 МПа. Процессы технологической переработки полимеров чаще всего производят в области вязкотекучего состояния. Характер термомеханической кривой может изменяться в зависимости от молекулярной массы (степени полимеризации) (рис. 52).



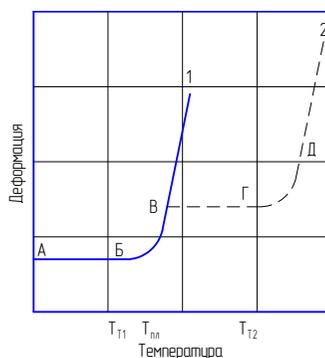
Производят в области вязкотекучего состояния. Характер термомеханической кривой может изменяться в зависимости от молекулярной массы (степени полимеризации) (рис. 52).

Рисунок 52 – Термомеханические кривые линейного полимера при его различной молекулярной массе ($M_1 - M_8$): I – область низкомолекулярных соединений; II – область высокомолекулярных аморфных соединений ($M_8 > M_1$) [7]

Низкомолекулярные полимеры (кривые M_1 - M_3) не имеют высокоэластичного состояния (только стеклообразное и вязкотекучее). Начиная с некоторого, характерного для данного вещества значения молекулярной массы, возникает высокоэластичное состояние, которое имеет тем больше интервал $T_C - T_T$, чем больше молекулярный вес полимера.

Кристаллические полимеры при нагревании выше температуры кристаллизации могут переходить в высокоэластичное или вязкотекучее состояние, что зависит от их молекулярного веса (рис. 53).

Рисунок 53 – Термомеханическая кривая линейного кристаллического полимера при его различном молекулярном весе: кривая 1, $T_{пл} > T_{T1}$; кривая 2 (АБВГД), $T_{пл} < T_{T12}$ [7]



Для полимеров, у которых температура плавления кристаллов выше температуры текучести ($T_{пл} > T_{T1}$), произойдет переход из твердого состояния сразу в вязкотекучее, если же $T_{пл} < T_T$, то возникает область высокоэластичного состояния (участок ВГ на кривой 2), которая тем больше, чем больше молекулярный вес полимера.

Другой вид имеют термомеханические кривые терморезактивных полимеров. Вначале термомеханическая кривая повторяет состояния, характерные для полимеров с линейной структурой. В дальнейшем характер зависимости может существенно отличаться. Если сшивание молекул начинается выше температуры текучести T_T , то образование пространственной структуры протекает в соответствии с кривой 1. Если при отверждении полимер находится в высокоэластичном состоянии и не может перейти в вязкотекучее, то образование стеклообразного полимера при нарастании частоты пространственной сетки с повышением температуры и уменьшением деформации происходит в соответствии с кривой 2.

При действии больших напряжений в стеклообразных полимерах развиваются большие деформации, которые по своей природе близки к высокоэластичным. Эти деформации называют вынужденно-эластичными, а само явление - вынужденной эластичностью. Вынужденно-эластичные деформации могут проявляться в интервале температур $T_{xp} - ^\circ T_C$, а при нагревании выше T_C они обратимы, т.е. размеры образца полностью восстанавливаются до первоначального размера. Диаграмма растяжения стеклообразного полимера приведена на рисунке 54.

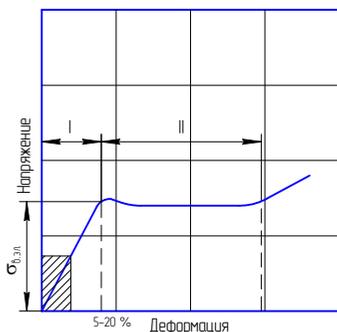
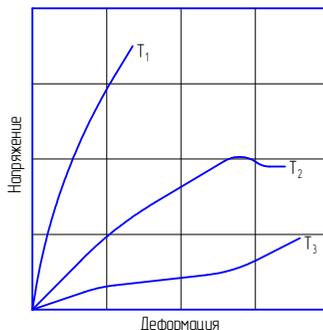


Рисунок 54 – Диаграмма растяжения стеклообразного полимера. Заштрихованная область - допустимые нагрузки и удлинения: I - область упругих деформаций; II - область высокоэластичной деформации; $\sigma_{в.эл.}$ - предел вынужденной эластичности [7]

Область I является областью обратимой упругой деформации, а в области II происходит процесс высокоэластичной деформации. Максимум на кривой называют пределом вынужденной эластичности ($\sigma_{в.эл.}$). Ниже T_{xp} полимер приобретает плотную структуру с прочными межмолекулярными связями, теряет все преимущества, обусловленные гибкостью молекул и разрушается хрупко.

В интервале $T_{xp} - ^\circ T_C$, когда полимер находится в высокоэластичном состоянии, диаграмма напряжение - деформация приобретает вид плавной S-образной кривой. Зависимости напряжения от деформации для аморфных термопластов (полиметилметакрилат, полистирол, поливинилхлорид и др.) при различных температурах приведены на рисунке 55.

Рисунок 55 – Влияние температуры на характер кривых напряжение-деформация аморфного термопласта: $T_1 < T_2 < T_3$ [7]



Для кристаллических полимеров (полиэтилен, полиамиды, полиэтилентерефталат и др.) зависимость напряжения от деформации характеризуется четкими переходами (рис. 56). На первой стадии (область) удлинение пропорционально действующей нагрузке.

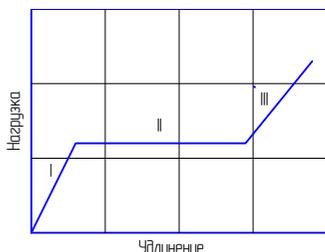
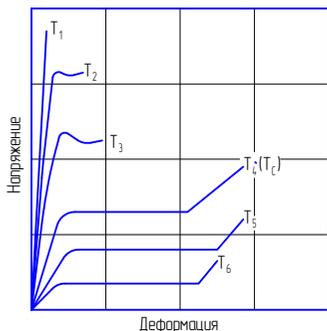


Рисунок 56 – Зависимость удлинения от нагрузки для кристаллического линейного полимера

После этого на образце возникает «шейка», после чего удлинение возрастает при постоянном значении нагрузки до значительной величины. На этой стадии (область II) «шейка» удлиняется за счет более толстой части образца. После превращения всего образца в «шейку», процесс заканчивается его разрывом. Структура и свойства материала шейки отличаются от исходного образца; элементы кристаллической структуры ориентированы в одном направлении. Этот процесс называется рекристаллизацией.

С изменением температуры характер кривых ($T = T_1 - T_8$) меняется, и при $T < T_C$ характер кривых подобен кривым стеклообразных полимеров (рис. 57). У полимеров с плотной сетчатой структурой под действием нагрузки возникает упругая и высокоэластичная деформация, пластическая деформация обычно отсутствует. По сравнению с линейными полимерами упругие деформации составляют большую часть,



По сравнению с линейными полимерами упругие деформации составляют большую часть,

Рисунок 57 – Влияние температуры на характер кривых напряжение-деформация кристаллического полимера: $T_1 < T_8$

высокоэластичных деформаций существенно меньше. Природа высокоэластичных деформаций, так же как и в линейных полимерах, состоит в обратимом изменении структуры полимерной молекулы, но

максимальная деформация при этом не превышает 5-15 %.

Ориентационное упрочнение. Полимеры как в кристаллическом, так и аморфном состоянии могут быть ориентированы. Процесс осуществляется при медленном растяжении полимеров, находящихся в высокоэластичном или вязкотекучем состоянии. Макромолекулы и элементы надмолекулярных структур ориентируются в силовом поле и приобретают упорядоченную структуру. При снижении температуры ниже T_C упорядоченная структура может быть зафиксирована.

В процессе ориентации возникает межмолекулярное взаимодействие, что приводит к повышению T_C , снижению T_{xp} и к существенному повышению механической прочности. Получаемые свойства являются анизотропными. Прочность при растяжении в направлении ориентации увеличивается в 2-5 раз, в перпендикулярном направлении уменьшается на 30-50 % от прочности исходного материала. Модуль упругости в направлении ориентации увеличивается в 2 раза.

Релаксационные свойства полимеров. Особенности строения макромолекул полимеров обуславливают зависимость их механических свойств от продолжительности действия и скорости приложения нагрузки. Действующая на полимер нагрузка вызывает в его структуре изменения, связанные с распрямлением, раскручиванием, взаимным перемещением макромолекул. В результате полимер переводится в термодинамически неустойчивое состояние. Переход из неравновесного состояния в равновесное (релаксация) происходит в период от нескольких долей секунды (10^{-4} - 10^{-6}) до нескольких суток, а в ряде случаев и месяцев.

Практическое значение имеют случаи релаксации напряжений при неизменном относительном удлинении и ползучести при статическом нагружении. При мгновенном деформировании образца на определенную величину δ и поддержании ее постоянной в структуре полимера происходит перестройка, в результате которой наблюдается постепенное снижение напряжения. В полимерах с линейной структурой напряжение снижается до нуля (рис. 58).

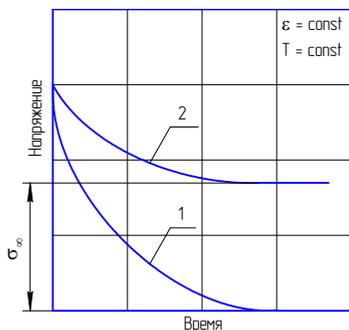


Рисунок 58 – Релаксация напряжений в линейном (1) и сетчатом (2) полимерах

В полимерах с сетчатой структурой наличие химических связей между макромолекулами не допускает их взаимного смещения. Процесс релаксации не нарушает межмолекулярные связи, и напряжение стремится к равновесному значению σ_{∞} .

чению σ_{∞} .

Изменение деформации во времени при постоянном напряжении (σ) приведено на рисунке 59.

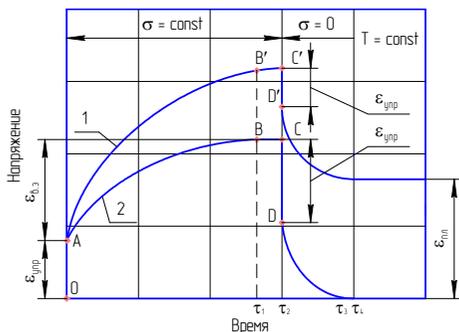


Рисунок 59 – Зависимость деформации от времени для растянутых линейного и сетчатого полимеров

В линейном и сетчатом полимерах под действием приложенного напряжения мгновенно развивается упругая деформация ($\epsilon_{упр}$, участок OA).

Затем в результате разворачивания макромолекул и перехода их от свернутых к вытянутым конформациям начинает развиваться высокоэластичная деформация ($\epsilon_{в.э}$). В сетчатых полимерах через время τ_1 , определяемое температурой, устанавливается предельная деформация, зависящая от степени сшивки макромолекул. Линейные полимеры по истечении времени τ_1 продолжают деформироваться. После снятия нагрузки (время τ_2) упругая деформация (OA, CD и C'D') снимается полностью, а высокоэластичная деформация релаксирует в сетчатых полимерах до нуля (время τ_3). В линейных полимерах пластическая деформация остается (время τ_4), поскольку в них имеет место процесс необратимого вязкого течения. Время релаксации ($\tau_3 - \tau_2$) и ($\tau_4 - \tau_2$) для разных полимеров зависит экс-

пониженно от температуры и может быть определено по уравнению

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{акт}}{K \cdot T}\right), \quad 46$$

где $E_{акт}$ – энергия активации процесса релаксации;

K – постоянная Больцмана;

T – температура, К.

Старение полимеров. Под старением полимерных материалов понимают самопроизвольное необратимое изменение технических характеристик, происходящее в результате сложных физических и химических процессов, развивающихся при эксплуатации и хранении.

Причинами старения являются свет, тепло, кислород, озон и другие немеханические факторы. Старение ускоряется при многократных деформациях; менее существенно на старение влияет влага.

Сущность старения заключается в сложной цепной реакции, протекающей с образованием свободных радикалов, которая сопровождается деструкцией и структурированием полимера. Обычно старение является результатом окисления полимера атмосферным кислородом. При умеренных температурах (80-100 С°) образуются полимерные перекиси, происходит их распад, который связан с разрушением цепной молекулы и образованием радикалов. В дальнейшем в зависимости от структуры полимера и условий реакции может преобладать деструкция, при этом полимер размягчается, выделяются летучие вещества или происходит структурирование, сопровождающееся повышением твердости, хрупкости, потерей эластичности. При высоких температурах (200-250 С° и выше) происходит термическое разложение органических полимеров, причем пиролиз полимеров, сопровождаемый испарением летучих веществ, не является поверхностным явлением. Образование молекул, способных испаряться, происходит во всем объеме материала.

8.3 Компоненты ПКМ

8.3.1 Полимерные матрицы

Механические (табл. 17), физические свойства (табл. 18) и химическая стойкость полимеров зависят от химического строения, физического состояния и структуры. Прочность, тепло-, термо- и морозостойкость определяют температурные границы эксплуатации. Верхнюю границу характеризует потеря теплостойкости либо термостойкости, нижнюю – хрупкость или морозостойкость. Теплостойкость, в свою очередь, зависит от приложенной нагрузки и длительности ее воздействия. Как правило, надежно эксплуатируются полимерные материалы (без размягчения и хрупкого разрушения) в температурном интервале между температурой стеклования и температурой хрупкости.

При получении ПКМ полимеры используются либо в чистом виде (в форме порошков, гранул, листов, пленок), либо в виде связующих. Полимерное связующее представляет собой двух- или многокомпонентную систему, состоящую из синтетической смолы и отвердителей или инициаторов, катализаторов, ускорителей отверждения. Полимерные связующие могут также содержать пассивные и активные растворители (разбавители), пигменты и красители, пластификаторы, стабилизаторы и другие компоненты: смазки, антипрены, антистатика, антимикробные агенты, вводимые с целью придания связующим и ПКМ технологических и эксплуатационных свойств.

От полимерной матрицы зависит тепло- и влажостойкость, стойкость к действию агрессивных сред, прочностные, диэлектрические и другие свойства ПКМ. Типом полимерной матрицы определяются также методы переработки ПКМ в изделия. Поэтому полимерную матрицу для ПКМ выбирают, исходя из условий эксплуатации изделия.

Таблица 17 – Механические свойства полимерных матриц [1, 5, 8, 11, 14, 17-21]

Полимер, марка	Модуль упругости $E \cdot 10^2$, МПа	Предел прочности при растяжении σ_b , МПа	Относительное удлинение δ , %	Ударная вязкость $KCU_{2,2}$ кДж/м ²	Твердость НВ, МПа
Полиэтилен:					
высокого давления	...	10-17	400-600	...	14-25
среднего давления	8,0-12,5	18-40	200-1300	7,0-120	60-80
низкого давления	6,0-8,5	20-45	300-800	2,0-150	45-60
Полипропилен	...	25-40	200-800	33-88	40-70
Полистирол	30	35-45	1,5-3,0	20-30	140-160
Политетрафторэтилен:					
фторопласт-4	...	14-35	250-500	100	30-40
фторопласт-4М	3,5	16-31	250-400	125	30-40
Полифениленсульфид:					
райтон-6 (США)	34	76-77	1,6-3,0	1,6*	...
Полиэфирмалеинат:					
ПН-1	...	40-50	5-8	6-10	140-180
ПН-63	...	40-45	1,0-1,8	2-4	160-220
Полифениленоксид:					
арилокс-100	...	60	3	3	165
РРО (США)	25	74	20-40	40	...
норил (США)	23	61	20-30	40	...
Полиэтилентерефталат:					
лавсан	...	74-92	10-20
лавсан (литьевой)	...	60-70	2-4	15-30	95-110
Поликарбонат:					
дифлон	24-28	57-70	50-100	120-140	110-160
Полиарилат:					
U-1060 (Япония)	18,8	75	62	38*	200-250
Полиимид:					
ПМ-69	...	95-125	4-7	60-100	200-270
NR-150 (США)	37,7	106	9
Эпоксидные смолы:					
ЭД-10, ЭД-14, ЭД-16	25-30	40-90	0,5-0,6	5-40	100-115
Фенолформальдегидные смолы	21	42	2,0	10-20	...
Анилиноформальдегидные смолы	35	60-70	1,5	0,7	...
Кремнийорганические полимеры:					
К-9	17,2	11	0,65
К-9Э	20,6	21	1,0
Полиамиды алифатические:					
6	12-15	55-77	100-150	90-130	100-120
610 литьевой	15-17	50-60	100-150	100	100-150
Полиамиды ароматические:					
фенилон П	...	90	4	20	180-220
фенилон С1	...	100	5	20	180
фенилон С2	...	120	6	35	220

Примечание. Звездочкой обозначены значения ударной вязкости, полученные на образцах с надрезом

Таблица 18 – Физические свойства полимерных матриц [1, 5, 8, 11, 14, 17-21]

Полимер, марка	Тип полимера	Молекулярная масса, тыс.	Степень кристалличности, %	Плотность γ , т/м ³	Температура плавления $T_{пл}$, °С	Температура стеклования T_C , °С	Теплостойкость по Мартенсу T_M , °С	Температура эксплуатации $T_{экс}$, °С
Полиэтилен:								
высокого давления	T	30-400	60	0,900-0,939	103-110	-50 – -20	...	– 50 - 70
среднего давления	T	50-800	90	0,950-0,976	125-132	– 60 - 100
низкого давления	T	50-800	70-85	0,948-0,959	120-125	– 60 - 100
Полипропилен:	T	75-200	73-75	0,900-0,910	160-172	-20 - -10	70-80	120 - 140
Полистирол	T	...	аморфный	1,050-1,100	...	93	...	65 - 70
Политетрафторэтилен:								
фторопласт-4	T	от сотен до 10 млн.	90	2,150-2,200	317	- 120	110	– 269 - 260
фторопласт-4М	T	...	40-50	2,140-2,160	265-285	-85	...	– 195 - 110
Полифениленсульфид:								
райтон-6 (США)	T	20	высокая аморфные,	1,340	282-287	83-87	...	197 - 257
Полиэфирмаленинаты	P	0,5-3	кристаллические	1,21-1,35*	40-100	50
Полифениленоксид:								
арилокс-100	T	30-700	кристаллический	1,060	257	207-247	...	117 - 127
РРО (США)	T	30-700	-	1,060	260	230-250	...	120 - 130
норил (США)	T	30-700	-	1,060	260	230-250	...	120 - 130
Полиэтилентерефталат:								
лавсан	T	...	40-60	1,340-1,410	257-267	67-77	...	–63 - 167

Продолжение таблицы 18

Полимер, марка	Тип полимера	Молекулярная масса, тыс.	Степень кристалличности, %	Плотность γ , т/м ³	Температура плавления $T_{пл}$, °С	Температура стеклования T_C , °С	Теплостойкость по Мартенсу T_M , °С	Температура эксплуатации $T_{эксп}$, °С
Поликарбонат (дифлон)	Т	50-200	10-40	1,200	220-240	149	120-130	-100 - 135
Полиарилат: U-1060 (Япония)	Т, Р	100-160	аморфные	1,11-1,21*	247-337	177 - 247
Полиимиды	Т, Р	50-150	аморфные, кристаллические	1,33-1,41*	> 400	197-357	...	-200 - 367
Эпоксидные смолы: ЭД-10, ЭД-14, ЭД-16	Р	0,3-3,8	аморфные	1,16-1,25*	145-155	60-80	55-170	120 - 200
Фенолформальдегидные смолы	Т, Р	...	аморфные	1,25-1,28*	70-110	200
Анилиноформальдегидные смолы	Т, Р	...	аморфные	1,25-1,28*	130-140	...
Кремнийорганические полимеры	Р	2,5-600	аморфные	300 - 350
Полиамиды алифатические	Т	10-30	40-60	1,090-1,140	185-264	175-250**
Полиамиды ароматические	Т	...	высокая	1,350	430	270	...	260

Примечание. 1 Звездочкой обозначены значения плотности отвержденных полимеров, двумя – значение температуры размягчения. 2 Р – реактопласт, Т – термопласт

8.3.2 Наполнители ПКМ

Для получения ПКМ применяют твердые наполнители: тонкодисперсные с частицами зернистой (сажа, диоксид кремния, древесная мука, мел, каолин и др.) или пластинчатой (талк, слюда, графит и др.) формы, полые сферы, гранулы различной формы, а также разнообразные волокнистые материалы (элементарные волокна, нити, пряжи, жгуты, ткани, холсты, маты, бумага, прутки, сетки и др.). Многие наполнители (например, графит, стекло, металлы) применяют в виде как порошков или зерен, так и волокон, в том числе монокристаллических.

Наполнители влияют на свойства ПКМ и определяют возможные способы переработки ПКМ в изделия. Характер и степень влияния наполнителя на свойства ПКМ зависят от природы, структуры, содержания наполнителя в ПКМ, формы, размера, взаимного расположения частиц или волокон, прочности сцепления их со связующим.

Наполнители, изменяющие основные характеристики материала, называются активными, не изменяющие этих характеристик - инертными.

Активные волокнистые наполнители, упрочняющие полимер, называются армирующими.

Деление наполнителей на активные (упрочняющие) и инертные условно, поскольку, улучшая одну характеристику системы, наполнитель может ухудшать другую. Содержание наполнителя в ПКМ может изменяться в широких пределах. Обычно оно составляет 45-50 % (в расчете на массу полимера), но может в три и более раз превышать содержание полимера. Взаимодействие полимера с наполнителем определяется химической природой этих материалов и характером поверхности наполнителя. Наибольшее улучшение свойств достигается при возникновении между наполнителем и полимером химических связей или значительных адгезионных сил.

Помимо общих требований к наполнителям (способности совмещаться с полимером или диспергироваться в нем с образованием однородных композиций, хорошей смачиваемости расплавом или раствором полимера, стабильности свойств при хранении, а также при переработке

и эксплуатации ПКМ) предъявляются и некоторые специальные требования, определяемые типом связующего.

Различный характер процессов, протекающих при получении изделий из ПКМ на основе терморезактивных и термопластичных полимеров, обуславливает отличия в требованиях к наполнителям для этих полимеров.

Так, наполнители для реактопластов могут быть более грубодисперсными и менее однородными по размеру частиц, чем наполнители для термопластов, поскольку реактопласты перерабатываются обычно в виде расплавов или растворов с относительно невысокой вязкостью. Наполнители для реактопластов не должны оказывать каталитического действия на отверждение полимера. Желательно также, чтобы эти наполнители содержали функциональные группы, способные участвовать в образовании химической связи полимер - наполнитель. Частицы наполнителей для термопластов должны иметь шероховатую поверхность, поскольку это обеспечивает прочное механическое сцепление наполнителя с поверхностью полимера. Наполнители для пластифицированных термопластов должны обладать минимальной пористостью, так как в противном случае они могут поглощать пластификатор.

Поверхность наполнителей обрабатывают растворами или эмульсиями поверхностно-активных веществ или аппретов. Такая обработка улучшает смачиваемость наполнителя полимером, адгезию, снижает склонность к агломерации (в случае порошкообразных наполнителей) и к поглощению пластификаторов, улучшает водостойкость и другие свойства ПКМ.

По своей природе наполнители делятся на органические и неорганические (минеральные), а по структуре - на порошкообразные, волокнистые и листовые.

Природа и структура наполнителя отражена в классификации пластмасс. Так, различают стеклопластики (стекловолокнистый наполнитель), текстолиты (ткани различной структуры), асбопластики (асбоволокнистые материалы), гетинакс (бумага), древесно-слоистые пластики (древесный шпон), органоволокниты (синтетические волокна), пресс-порошки (порошкообразный наполнитель) и др.

Порошкообразные наполнители. ПКМ, содержащие порошкообразные наполнители, равномерно распределенные в материале, характеризуются изотропностью свойств, оптимум которых достигается при степени наполнения, обеспечивающей адсорбцию всего объема связующего поверхностью частиц наполнителя. Порошкообразный наполнитель уменьшает усадку при прессовании, повышает жесткость и твердость изделий из ПКМ, а в отдельных случаях изделия приобретают специфические свойства, например, дугостойкость, электро- и теплопроводность, стойкость к действию электромагнитного и проникающего излучений и др.

Для получения прочных ПКМ целесообразно применение наполнителей с наибольшей удельной поверхностью. При выборе оптимальных размеров частиц наполнителей, особенно при использовании в качестве связующих низковязких веществ, необходимо учитывать склонность частиц к агломерации, возрастающей с ростом удельной поверхности наполнителя. Введение тонкодисперсных наполнителей связано с большими технологическими трудностями, так как сопровождается загустеванием композиций (снижением их текучести). Размер частиц наполнителя не должен превышать 40 мкм, чаще всего он составляет 1-15 мкм. В отдельных случаях применяют наполнители с размером частиц до 300 мкм.

Органические порошкообразные наполнители. К таким наполнителям относятся графит, древесная мука, кокс, сажа, термоантрацит.

Г р а ф и т - практически чистый углерод, имеет высокие тепло- и электропроводность, является хорошей сухой смазкой. При введении в ПКМ увеличивает стабильность их размеров, химическую стойкость, прочность при растяжении, жесткость, твердость, показатели антифрикционных свойств, тепло- и электропроводность. Недостатком природного графита является его невысокие показатели антикоррозионных свойств и низкая механическая прочность ($\sigma_{сж} = 21-35$ МПа, $\sigma_{в} = 7-21$ МПа). Поэтому природный графит вводят в ПКМ главным образом как антифрикционную добавку в количестве 5-10 %. Коллоидный графит, получаемый графитизацией термоантрацита (т. е.

термической обработкой при температуре 2400-2600 С) и последующим его измельчением на коллоидных мельницах, содержит мало примесей, однако дорог и малопрочен, поэтому обычно его количество в ПКМ составляет не более 5-10 %. Для конструкционных теплопроводных ПКМ в качестве наполнителей используют измельченные в порошок отходы графитизированных электродов, которые представляют собой прочный искусственный графит, характеризующийся высокими тепло- и электропроводностью, химической стойкостью и хорошими антифрикционными свойствами.

Древесная мука состоит из целлюлозы и лигнина. При введении в ПКМ улучшает стабильность их размеров, прочность при растяжении, электроизоляционные свойства. Недостатки - низкие тепло-, влаго- и химическая стойкость.

Сажа состоит из 94,8-99,3 % С, 0,9-0,5 % Н, представляет собой высокодисперсный углеродный материал, образующийся при неполном сгорании и термическом разложении углеводородов, которые содержатся в природных или промышленных газах и в жидких продуктах (маслах) нефтяного и каменноугольного происхождения. По степени кристалличности сажа занимает промежуточное положение между кристаллическим графитом и аморфным углеродом. Упрочняющее действие сажи в ПКМ определяется дисперсностью, шероховатостью, удельной активностью (энергией поверхности). При введении в ПКМ увеличивает стабильность размеров, жесткость, теплостойкость, тепло- и электропроводность.

Неорганические порошкообразные наполнители. Асбест хризотилитовый (антофилитовый) - $MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ - силикат, характеризующийся волокнистой структурой. При введении в ПКМ увеличивает стабильность их размеров, химическую стойкость, ударную вязкость, жесткость, твердость, теплостойкость и показатели электроизоляционных свойств.

Аэросил (кабосил, хайсил, ультрасил) - SiO_2 - синтетический порошкообразный наполнитель, являющийся продуктом пиролитического разложения галогенидов кремния, при введении в ПКМ увеличивает стабильность

их размеров, стойкость к растрескиванию, жесткость, ударную вязкость и др. Широко применяются для наполнения полиэтилена, сополимеров этилена с винилацетатом, поливинилбутираля, эфиров целлюлозы, фторопластов, поликарбонатов, полиакрилатов, эпоксидных смол, полиамидов и др.

Белая сажа - $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - синтетический мелкодисперсный порошок с размером частиц 0,02-10 мкм. При введении в ПКМ увеличивает влагостойкость и показатели электроизоляционных свойств, а также способствует улучшению переработки ПКМ.

Бентонит (монтмориллонит) - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - природный дисперсный наполнитель с частицами пластинчатой формы размером 0,2- 2,0 мкм. При введении в ПКМ увеличивает стойкость их к растрескиванию, стабильность размеров, теплостойкость.

Каолин - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - природный порошкообразный наполнитель с частицами пластинчатой формы размером примерно 2 мкм. При введении в ПКМ увеличивает стабильность их размеров, влаго-, тепло-и химическую стойкость, жесткость, твердость и показатели антифрикционных свойств, облегчает переработку ПКМ.

Мел - CaCO_3 - различной дисперсности: молотый (размер частиц 5-20 мкм), дезинтегрированный (5-8 мкм); отмученный (2-5 мкм), химически осажденный (0,4 мкм). Форма частиц зернистая. При введении в ПКМ увеличивает стабильность их размеров, жесткость, твердость, теплостойкость, обеспечивает легкость переработки. Мел является одним из важнейших наполнителей полиэтилена и поливинилхлорида.

Природный диоксид кремния - SiO_2 (обычный песок, горная мука, кварц, диатомиты) - имеет сравнительно невысокую плотность и хорошо совмещается с различными полимерами. При введении в ПКМ увеличивает его влагостойкость и показатели электроизоляционных свойств, облегчает переработку. Используется для наполнения полиолефинов, поливинилхлорида, полиамидов, полиуретанов, эпоксидных, фенольных смол и других полимеров.

Порошки металлов (обычно железа, меди,

алюминия, свинца, бронзы) придают полимерам некоторые специальные свойства. При определенной концентрации такого наполнителя, необходимой для непосредственного контакта между его частицами, резко повышаются теплопроводность и электрическая проводимость ПКМ и, кроме того, материал становится стойким к действию электромагнитного и проникающего излучений.

Слюда (мусковит) - $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ - порошок с частицами пластинчатой слоистой формы размером 35 мкм. При введении в ПКМ увеличивает стабильность их размеров, влаго-, тепло- и химическую стойкость, жесткость, твердость, показатели антифрикционных и электроизоляционных свойств. Эффективно используется при получении электроизоляционных материалов.

Тальк - $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ - порошок с частицами чешуйчатой (лиственной) формы размером 3-5 мкм. При введении в ПКМ увеличивает стабильность их размеров, влаго-, тепло- и химическую стойкость, жесткость, твердость, показатели антифрикционных и электроизоляционных свойств, облегчает переработку. Используется для наполнения термопластичных и терморезистивных связующих, особенно при получении электроизоляционных материалов.

Фториды, сульфаты и сульфиды металлов (BaF_2 , CaF_2 , $BaSO_4$, $CaSO_4$, MoS_2) повышают тепло- и химическую стойкость полимеров; дисульфид молибдена понижает коэффициент трения.

Полые микросферы представляют собой полые частицы сферической формы контролируемых размеров (от 25 мкм до 500 мкм), низкой плотности (0,1-0,7 т/м³), способные выдерживать гидростатическое давление более 10,7 МПа. Полые микросферы применяются для получения легких наполненных ПКМ с повышенными удельными прочностью и жесткостью, равномерной плотностью по объему, плавучестью и другими ценными свойствами, используемых в качестве эффективных радиопрозрачных, конструкционных, теплоизоляционных, звукоизоляционных материалов.

Полые стеклянные микросферы содержат 84-86 % SiO_2 , диаметр частиц 35-60 мкм, насыпная масса

0,1-0,2 т/м³, плавучесть 95 %, прочность при гидростатическом сжатии (3,5-4,0)·10³ МПа, температура плавления 1000 С.

Полые микросферы из оксида алюминия содержат 100 % Al₂O₃, диаметр частиц 60-120 мкм, насыпная масса 0,280-0,35 т/м³, плавучесть 100 %, отношение толщины стенки к диаметру 2-4 %, температура плавления 2000 С. Стойки к воздействию влаги и различных агрессивных сред.

Полые микросферы из оксида циркония содержат 100 % ZrO₂, диаметр частиц 50-80 мкм, насыпная масса 0,4-0,5 т/м³, плавучесть 100 %, температура плавления 2700 С.

Полые микросферы марки БВ-01 из фенолоформальдегидной смолы получают из бакелита БЖ-3. Размер частиц 10-500 мкм. По внешнему виду они представляют собой сыпучий мелкий порошок коричневого цвета. Стойки к действию воды, углеводов и других растворителей. Нетоксичны, невзрывоопасны, горючи.

Волокнистые наполнители. Применение волокнистых армирующих наполнителей ограничивает выбор методов формования и затрудняет изготовление изделий сложной конфигурации, однако повышает прочность (особенно ударную вязкость реактопластов), ползучесть (термопластов), придает некоторые специфические свойства (теплозащитные, радиотехнические и др.) полимерам.

Получение и свойства ряда волокнистых наполнителей КМ применяемых при производстве ПКМ, изложены в разделе 3.

В полимерную матрицу волокнистый наполнитель вводится в виде рубленого волокна длиной от нескольких десятков микрометров до нескольких десятков миллиметров, непрерывных нитей и листовых волокнистых наполнителей. Рубленые волокна в зависимости от соотношения показателей механических свойств полимера и наполнителя, размеров волокон, а также от характера взаимодействия на границе раздела полимерная матрица - волокно могут проявлять свойства как обычных дисперсных, так и армирующих наполнителей, упрочняющее действие которых определяется степенью реализации прочности волокна.

Упрочняющая роль волокон (диаметром 3-12 мкм) в стекловоллокнидах, асбоволлокнидах, органоволлокнидах, карбоволлокнидах проявляется уже при длине волокна 2-4 мм. С увеличением длины волокон прочность возрастает благодаря взаимному их переплетению и понижению локализованных по концам волокон напряжений в связующем (в случае высокомодульного наполнителя). Рубленые волокна могут располагаться в полимерной матрице хаотично или ориентированно. Непрерывные волокна иногда вводятся слоями, которые могут быть ориентированы под различными углами в зависимости от требований, предъявляемых к ПКМ. Использование непрерывных волокон позволяет получать изделия из ПКМ с высокими прочностными показателями.

Листовые волокнистые наполнители (ткани, холсты, сетки, маты, вязаные материалы и др.) служат основой для получения слоистых ПКМ, отличающихся анизотропией свойств (например, прочностных, теплофизических), вдоль слоев и перпендикулярно слоям арматуры. Анизотропия свойств частично устраняется применением объемно-тканых и объемно-вязаных наполнителей, изготавливаемых в соответствии с формой изделия, которая фиксируется при отверждении связующего.

Органические волокнистые наполнители могут быть природными и синтетическими.

Хлопок (природный наполнитель) для получения ПКМ применяется в виде текстильных отходов, измельченного волокна, нитей, отрезков тканей и др. Он легко окрашивается, обладает удовлетворительными физико-химическими и хорошими диэлектрическими свойствами. Его недостатки - значительное водопоглощение и низкая химическая стойкость. Хлопок - важнейший наполнитель для аминоальдегидных смол.

Джут, сизаль, рами, лен (природные наполнители) используются в смеси с порошкообразными наполнителями. При введении таких волокон в ПКМ повышается ударная вязкость материала. Их применение вместо стекловоллокна позволяет уменьшить плотность, улучшить динамические характеристики ПКМ, но химическая стойкость ПКМ при этом снижается.

Синтетические наполнители (табл. 19) [3] обладают хорошей адгезией к наполняемым полимерам, а содержащие их ПКМ характеризуются исключительно высокой коррозионной и химической стойкостью, водостойкостью, малым коэффициентом трения и высокой износостойкостью. Недостаток этих наполнителей - сравнительно невысокая теплостойкость многих из них, а также ограниченный выбор связующих, так как многие связующие могут изменять структуру и механические свойства волокна. Повышение теплостойкости и механических характеристик ПКМ достигается путем использования волокнистых наполнителей из таких термостойких волокон, как полиимидные, полибензимидазольные, полиоксадиазольные и др.

Таблица 19 - Органические волокна, выпускаемые промышленностью

Волокна	Марка (страна)
Полиолефиновые: полиэтиленовые волокна	Геркулон (США); пайлен (Япония); мераклон (Италия); спанстрон (Англия)
полипропиленовые нити, штапельное и моноволокно	(СНГ, США)
Фторволокна (фторлон): комплексные нити, штапельное и моноволокно	Полифен (СНГ); тефлон (США); тойфлон (Япония)
Полиэтилентерефталатные нити, жгуты и штапельное волокно	Лавсан (СНГ)
Волокна и нити на основе ароматических полиамидов	Волокно ЗМП, волокно НТ-4, конэкс, номекс (США); сульфон-Т, фенилон (СНГ); кевлар-29, кевлар-49 (Франция);
Полиимидные: волокна	Аримид ПМ, аримид-Т (СНГ) (США)
комплексные нити фирмы «Дюпон»	Оксалон (СНГ)
Полиоксадиазольные волокна и нити	
Полибензимидазольные волокна, нити, комплексные нити, резаные волокна из полимера на основе 3,3'-диаминобензидина и дифенилизофталата (опытное производство)	(СНГ)
Волокна лестничного строения	ВВВ; лола (СНГ)
Полиамидоимидные волокна	Кермель (Франция)

Большинство синтетических органических волокон вырабатывают прядением из расплава или раствора полимера, при котором нити образуются продавливанием полимера, находящегося в вязкотекучем состоянии, через тонкие отверстия с последующим затвердеванием вытекающих жидких струй.

Волокнообразующий полимер переводится в вязкотекучее состояние плавлением, растворением, пластификацией или в результате образования коллоидных систем, в которых полимер выступает как дисперсная фаза. В промышленности в основном используются методы формования волокон из расплава и раствора. Из дисперсий формуют только волокна политетрафторэтилена ввиду нерастворимости и неплавкости исходного полимера. Сформованные волокна затем подвергают термообработке, в процессе которой частицы политетрафторэтилена спекаются.

При формовании волокон из расплава вытекающие струи затвердевают в результате охлаждения их ниже температуры плавления полимера, при формовании волокон из раствора - в результате испарения растворителя (сухой способ) или замены его на осадитель, осуществляемой путем диффузии (мокрый способ). Сухо-мокрый способ формования волокон из раствора (формование с воздушной прослойкой представляющее собой комбинацию двух предыдущих способов) применяется в производстве термостойких волокон из жесткоцепных полимеров.

Метод формования волокон из расплава имеет ряд преимуществ: высокую скорость (обычно 800-1200 м/мин), безвредность, хорошие физико-механические свойства получаемых волокон. Недостаток метода - невозможность применения фильера с большим числом отверстий (более 1000). Формование новых термостойких волокон осуществляется в основном прядением из растворов полимеров в апротонных полярных растворителях (N, N-метилпирролидоне, диметилацетамиде и др.) или в концентрированной серной кислоте сухим, мокрым или сухо-мокрым способом.

Механические свойства синтетических органических волокон во многом зависят от последующей обработки свежесформованного волокна (степени вытяжки,

термообработки и др.). Теоретически (если предположить, что все молекулярные цепи макромолекул полимера вытянуты строго параллельно оси волокна) можно получить волокна полиэтилена с модулем упругости $3,06 \times 10^4$ МПа, поли-*n*-бензамида с модулем упругости $1,8 \times 10^4$ МПа, а волокна капрона и лавсана с пределом прочности $(4 - 5) \times 10^3$ МПа. Однако достигнутые до сих пор модуль упругости и предел прочности (волокна полиэтилена) равны соответственно $8,4 \times 10^2$ и 286 МПа.

В настоящее время наиболее высокие показатели прочности имеют волокна поли-*n*-бензамидов и полиамид-гидразидов.

Новые термостойкие органические волокна характеризуются высокой степенью сохранения прочности при длительном воздействии повышенных температур. Полипиромеллитимидное волокно «аримид» с прочностью 500 МПа и относительным удлинением при разрыве 8-12 % после выдержки в течение 100 ч при температуре 300 °С сохраняет 74 % начальной прочности, а при температуре 400 °С – 35 %. Полиоксидазольные волокна после выдержки в течение 100 ч при температуре 300 °С сохраняют 50 % начальной прочности, а после 40 ч при температуре 400 °С – 69 %.

Большее практическое значение при изучении механических свойств химических волокон и нитей имеют характеристики, определяемые при растяжении: разрывная нагрузка, разрывное напряжение, относительная разрывная нагрузка, относительное удлинение при разрыве, модуль упругости (табл. 20).

Таблица 20 - Механические свойства органических волокон [3]

Волокно, марка	γ , т/м ³	P_0 , сН/текс	δ , %	E , МПа	$T_{\text{эксп}}$, °С
Полиолефиновые волокна					
Полипропиленовое волокно:					
моноволокно	0,91	50-60	15-25	6-8	140
нить	0,91	45-75	18-30	4-9	140
штапельное	0,91	30-60	20-100	1,5-3,0	140
Полиэтиленовое волокно	0,92-0,95	40-60	10-20	4-8	110
Фторволокна					

Продолжение таблицы 20

Волокно, марка	γ , т/м ³	P ₀ , сН/текс	δ , %	E, МПа	T _{ЭКС} , °С
Волокна из поли-тетрафторэтилена	2,16	10-18	13-25	3300	350
Волокна из ацетонорастворимого фторопласта (фторлон)	1,96	500-600*	7-20	2500-15000	350
Полиэфирные волокна					
Полиэтилентерефталатное волокно (лавсан)					
моноволокно	1,38-1,39	30-40	0-20		180
текстильная нить	1,38-1,39	34-45	5-30	(1-1,2)·10 ⁴	180
техническая нить	1,38-1,39	65-80	8-15	100-140	180
штапельное	1,38-1,39	30-45	0-60	25	180
Полиамидные волокна					
Капроновое волокно	1,14-1,15	400-500*	0-90	(2,5-3,5)·10 ³	150
комплексная нить	1,14-1,15	450-550*	5-35	(2,5-4)·10 ³	150
Волокна на основе ароматических полиамидов					
Номекс	1,38	50	15-20	1,23·10 ⁴	300
Фенилон	1,38	45-50	15-20	1,30·10 ⁴	300
Сульффон-Т	1,45	35-40	16-18	6,00·10 ³	300
НТ-4	1,48	30-40	6-8	1,60·10 ⁴	300
Кевлар	1,45	225	3-5	6,85·10 ³ -1,28·10 ⁵	300
Полиамидные волокна					
Аримид ПМ	1,41	45-50	6-10	1,04·10 ⁴	400
Аримид-Г	1,45	45-60		1,50·10 ⁴	400
Полиимидные комплексные нити фирмы «Дюпон»	1,41	62	13	10000	400
Полноксадиазольные волокна					
Волокна оксалон	1,43	50-70	4-8	30000-54000	300
Полибензимидазольные волокна					
Волокна на основе 3,3'-диаминобензидина и дифенилизо-фталата	1,32	50	0-12	16750	500
Волокна лестничного строения					
Волокно лола	1,45	15-20	5-25	9000	350
упрочненное	1,35	35-40	2-6	28000	350
Полиамидоимидные волокна					
Кермель	1,39	24-44	10-20	7800	260

Примечания. 1 P₀ - относительная разрывная нагрузка, которая определяется как отношение разрывной нагрузки (наибольшего усилия, выдерживаемого образцом до разрыва) к линейной плотности (толщине). Выражается в ньютонах на текс (сН/текс) и др. 2 Текс - единица измерения линейной плотности, г/км (мг/м - ГОСТ 10878 - 70). Допускается использование кратных единиц - килотекс (ктекс) и дольных - миллитекс (мтекс) и децитекс (дтекс), 3 Звездочкой помечены значения разрывного напряжения а (МПа), которое представляет собой отношение разрывной нагрузки P₀ к площади поперечного сечения образца, заполненной веществом без пустот и каналов: $\sigma_0 = P_0/S$

Термостойкость полиолефиновых волокон сравнительно невысока. Прочность полиэтилентерефталатного

волокна при температуре - 50 °С увеличивается на 35-40 % (относительное удлинение снижается, но волокно не становится хрупким); при температуре 180 °С сохраняется 50 % прочности, которая полностью восстанавливается при охлаждении до - 20 °С; при нагревании на воздухе до температуры 180 °С в течение 500 и 1000 ч прочность сохраняется соответственно на 28,8 и 24,6 %.

Волокна на основе ароматических полиамидов способны выдерживать действие температур до 280-350 °С: при 280 °С они теряют половину исходной прочности через 150-200 ч. Ряд волокон сохраняет прочность до 500 °С, но при этой температуре их термостабильность низка. До 280 °С практически все волокна ароматических полиамидов устойчивы к термоокислительной деструкции, в интервале температур 280-350 °С термостабильность волокон резко падает. При температуре 400 °С практически ни одно полиамидное волокно не работоспособно длительное время. Падение механической прочности волокон в результате механического воздействия начинается при температурах, значительно ниже температур начала интенсивной термоокислительной деструкции. Для длительной эксплуатации выше 300 °С волокна ароматических полиамидов не рекомендуются.

Полиимидные волокна по термомеханическим свойствам превосходят обычные промышленные волокна и волокна ароматических полиамидов: $T_c > 300$ °С, термоокислительная деструкция начинается выше 450 °С (в вакууме при более высоких температурах), при 400 °С сохраняют свыше 30 % исходной прочности, усадка наблюдается только при 500 °С, выдерживают кратковременное нагревание до 500-550 °С, в инертной атмосфере теряют 40 % массы при температуре 650 °С, а затем масса остатка не изменяется до температуры 850 °С. Стойкость полиимидных волокон к действию повышенных температур ниже, чем у соответствующих полимеров.

Свойства полиимидных волокон при температуре 200 °С не изменяются, а в интервале температур 280-300 °С на воздухе (значительно ниже температуры деструкции полимеров) механические свойства волокон ухудшаются. При температуре выше 350 °С на воздухе прочность резко

падает.

Снижение прочности полиоксадиазольных волокон на 50 % происходит после 700 ч нагревания на воздухе при температуре 300 °С.

Полибензимидазольные волокна вследствие длительного старения при температуре 304 °С на воздухе теряют прочность быстрее, чем волокна ароматических полиамидов (номекс). Они имеют низкую стойкость к термоокислительной деструкции; теплостойкость их значительно превосходит теплостойкость волокна «номекс»: при температуре 450 °С сохраняют 20-30 % исходной прочности, в то время как волокно «номекс» в этих условиях разрушается.

Термомеханические свойства полиамидоимидных волокон зависят от химической структуры. После 1000 ч прогрева при 260 °С на воздухе волокна с оксидной группой сохраняют около 80 % первоначальной прочности, волокна с дифенилметановой группой - только 30 %. При температуре 380-400 °С волокна разлагаются с обугливанием в среде азота и на воздухе.

Многие физические свойства (электрофизические, теплофизические) органических волокон определяются соответствующими свойствами исходного полимера.

Полиолефиновые волокна имеют хорошие тепло- и электроизоляционные свойства. Полипропиленовые волокна эластичны, полиэтиленовым волокнам свойственна низкая эластичность. Полиолефиновые волокна склонны к текучести на холоде под нагрузкой. Светостойкость волокон невысокая.

Фторволокна характеризуются комплексом ценных свойств: стойкостью к действию агрессивных сред в широком интервале температур, высокими теплостойкостью и радиационной стойкостью, отличными диэлектрическими свойствами, низким коэффициентом трения.

Полиэтилентерефталатные волокна по термостойкости превосходят обычные натуральные и химические волокна, кроме фторволокна; они высокоэластичны, напоминают натуральную шерсть. Недостатки - сильная электризуемость, низкая прочность и жесткость изделий.

Волокна на основе ароматических полиамидов обла-

дают хорошими электроизоляционными свойствами, стабильностью размеров, тепло- и термостабильностью. Они способны сохранять комплекс физико-механических свойств при длительном воздействии повышенных температур (300–350 °С), радиационностойки, стойкость к ультрафиолетовому излучению у них невысока.

Полиимидные волокна способны сохранять комплекс физико-механических свойств при длительном воздействии повышенных температур. Они стойки к воздействию излучений высоких энергий.

Основное достоинство полиоксадиазольных волокон – способность сохранять комплекс физико-механических свойств при повышенных температурах. Они стойки к действию ультрафиолетового излучения. Стойкость к действию открытого пламени у них низкая: воспламеняются, поддерживают горение и не затухают даже после вынесения их из пламени.

Полибензимидазольные волокна способны сохранять комплекс физико-механических свойств при кратковременном воздействии силовых и тепловых полей, обладают гигроскопичностью, низкой светостойкостью, сравнительно высокой радиационной стойкостью, которая мало изменяется при суммарном воздействии излучения и тепла.

Волокна лестничного строения радиационно стойки, они не теряют прочности и эластичности после облучения дозой до 10^4 Мрад при бомбардировке электронами с энергией 2 МэВ в вакууме. К действию ультрафиолетового излучения эти вещества, кроме волокон марки ВВВ, не стойки.

Полиамидоимидные волокна сочетают в себе свойства волокон из полностью ароматических полиамидов и полиимидов. Они негорючи, под действием открытого пламени только обугливаются.

Полиолефиновые волокна стойки к действию кислот, щелочей, органических растворителей. Могут растворяться практически только в некоторых углеводородах при нагревании.

Фторволокна характеризуются стойкостью даже к высококонцентрированным кислотам и щелочам, при температуре до 260 °С не растворяются ни в одном известном

растворителе. Они стойки к действию сильных окислителей.

Полиэтилентерефталатные волокна растворяются в крезоле и других фенолах; частично растворяются, разрушаясь, в концентрированной серной (выше 83 %) и азотной кислотах; полностью разрушаются при кипячении в концентрированных растворах щелочей. Обработка водяным паром при 100 °С сопровождается снижением прочности. Устойчивы к действию ацетона, четыреххлористого углерода, дихлорэтана и других растворителей.

Волокна на основе ароматических полиамидов стойки к действию химических реагентов кислотного характера и органических растворителей. При кипячении в 10 % растворе щелочи в течение 24 ч волокно «номекс» разрушается.

Полиамидные волокна не растворяются в органических растворителях, включая амидные, растворяются в кипящих азотной и серной кислотах, устойчивы к действию кипящей воды. Щелочи при нагревании разрушают эти волокна.

Полиоксадиазольные волокна по стойкости к действию кислых сред близки к полиамидным и полиимидным волокнам. Волокно «оксалон» сохраняет 50 % исходной прочности при кипячении в 10 % растворе щелочи в течение 24 ч.

Под действием химических реагентов даже при комнатной температуре происходит сильная усадка полибензимидазольных волокон. Гидролитическая стойкость их ниже, чем у волокна «номекс».

Волокна лестничного строения (в частности, волокно «лола») устойчивы к действию разбавленных и концентрированных кислот, щелочей и органических растворителей.

Синтетические органические волокна перерабатываются в нити, комплексные нити, ткани различных переплетений (полотняного, саржевого, сатинового и др.), трикотаж, ровницу, маты, нетканые материалы на машинах текстильного и трикотажного производства.

Неорганические волокнистые наполнители. Наиболее широко применяемыми из них являются стеклянные и асбестовые.

Стекланные волокнистые наполнители вводят в терморезистивные и термопластичные полимеры, иногда в сочетании с другими волокнистыми и порошкообразными наполнителями. При введении стекланных волокнистых наполнителей повышаются физико-химические показатели, понижается коэффициент трения, улучшаются диэлектрические свойства, тепло-, износо- и химическая стойкость материала. Недостатки стекланных волокнистых наполнителей - низкая адгезия к некоторым связующим, заметное снижение прочности во влажных средах, а при наполнении термопластов - анизотропия свойств изделий вследствие ориентационных эффектов при переработке.

Асбест как волокнистый наполнитель для термо- и реактопластов используется двух видов - змеевиковый (хризотил) и рогообманковый (крокидолит). Первый имеет длинноволокнистую структуру и характеризуется повышенной прочностью. Волокна второго значительно короче и отличаются повышенной кислотостойкостью. При наполнении асбестом в виде распушенных измельченных волокон, нитей или тканей повышаются тепло-, огне-, атмосферо- и химическая стойкость, а также ударная вязкость.

Другие неорганические волокнистые наполнители. Для наполнения полимеров применяют волокна из кварца, базальта, керамики, а также металлическую проволоку (сталь, железо, вольфрам, молибден, титан и др.) и волокна бора, бериллия, молибдена, вольфрама и др. Особый интерес представляет применение нитевидных кристаллов, полученных из различных металлов, их оксидов, карбидов, нитридов, а также других тугоплавких соединений и вискеризованных волокон. При использовании нитевидных кристаллов в сочетании с высокопрочными терморезистивными связующими (содержание наполнителя может составлять 80 % и больше) получают ПКМ, в которых удается реализовать до 50-75 % прочности наполнителя. Одновременно заметно возрастает теплостойкость и улучшаются другие свойства. Широкое применение нитевидных кристаллов и вискеризованных волокон ограничивается их высокой стоимостью.

8.4 Получение ПКМ и методы переработки их в изделия

Процессы производства ПКМ и изделий из них часто совмещены. Это позволяет существенно снизить общую стоимость изделий и, несмотря на сравнительно большую трудоемкость, сделать их экономически конкурентоспособными.

Технология изготовления изделий из ПКМ включает комплекс операций (процессов), обеспечивающий получение изделий с заданными свойствами. Изготовлению предшествуют проектирование рациональной конструкции изделия, разработка рецептуры материала, наиболее пригодной для условий эксплуатации, выбор оптимальных метода формования и условий его осуществления.

Оптимальный метод формования для каждого конкретного изделия определяется большим числом факторов, важнейшими из которых являются конструктивные особенности изделия, условия эксплуатации изделия и вытекающие из них требования (чистота поверхности, точность размеров и др.), тип связующего, особенности его свойств и технологические возможности, структура наполнителя, а также экономические факторы - стоимость оборудования и оснастки, их производительность и срок эксплуатации, затраты труда, его квалификация и др.

В ряде случаев определяющим фактором оказывается количество производимых изделий - для выпуска небольших партий изделий можно использовать малопроизводительные методы формования и применять при этом недорогую оснастку, тогда как крупносерийное производство оправдывает значительные расходы на изготовление оснастки, связанные с использованием наиболее производительных методов.

Производительность методов переработки ПКМ на основе термопластичного связующего в основном лимитируется скоростью происходящих в полимере при переработке физических и физико-химических процессов (плавления, кристаллизации, нагрева и охлаждения, релаксации и др.). Полнота и характер протекания этих процессов в значительной мере определяют качество готового изделия. Кроме того, на качество изделий влияют деструктивные

процессы, протекающие с повышенной скоростью в полимере при его переработке вследствие термических и механических воздействий на материал со стороны рабочих органов машин.

Необходимую форму изделию из термопластов можно придать в результате развития в полимере пластической или высокоэластичной деформации. В связи с высокой вязкостью материала скорость процессов деформирования низкая. В зависимости от физического состояния полимера в момент формования в готовом изделии достигается различная степень неравновесности из-за неполной релаксации внутренних напряжений. Это накладывает определенные ограничения на температурный интервал эксплуатации изделий, полученных различными методами. Увеличение доли высокоэластичной составляющей деформации ведет к снижению верхнего температурного предела эксплуатации вплоть до температуры стеклования полимера.

Особенность методов переработки ПКМ на основе терморективного связующего состоит в сочетании физических процессов собственно формования с химическими реакциями образования трехмерных полимеров (отверждением), причем свойства изделий определяются скоростью и полнотой отверждения. Неполное отверждение обуславливает нестабильность свойств изделий из реактопластов во времени, а также протекание деструктивных процессов в готовых изделиях.

В зависимости от метода переработки отверждение совмещается с формованием изделия (в случае прессования реактопластов), происходит после оформления изделия в полости формы (литьевое прессование, литье под давлением реактопластов) или при термической обработке сформованной заготовки (при формовании крупногабаритных изделий). Достижение необходимой полноты отверждения даже при наличии катализаторов и при повышенных температурах иногда требует значительного времени - до нескольких часов. Однако окончательное отверждение может проводиться вне формующей оснастки, так как устойчивость формы приобретает задолго до завершения процесса.

Наличие при переработке температурных перепадов

по сечению изделия ведет к созданию структурной неоднородности и появлению дополнительных напряжений, связанных с различием в скоростях охлаждения, кристаллизации, релаксации в разных частях, а также с различной степенью отверждения (в случае реактопластов). Это обуславливает неоднородность свойств материала в изделии, что не всегда допустимо, и является причиной многих видов брака (коробления, растрескивания и др.). Существование внутренних напряжений, в первую очередь ориентационных, ограничивает также температурный интервал эксплуатации. Некоторого повышения однородности надмолекулярной структуры и снижения внутренних напряжений удастся достигнуть в результате термической обработки готового изделия, однако более эффективно использование направленного регулирования структур в процессе переработки.

При формовании изделий из ПКМ возможно значительное изменение структуры, а следовательно, и свойств полимера. Поэтому получаемые на основе одного и того же полимера материалы и изделия могут существенно отличаться по характеристикам, если технологии изготовления у них разные. Важнейшими параметрами, влияющими на структуру и свойства ПКМ, являются параметры процесса переработки – температура, давление, режимы нагрева и охлаждения и др. Правильный учет и подбор всех технологических параметров позволяет достигнуть в готовом изделии однородной структуры, минимального уровня остаточных напряжений (структурных, усадочных, термических), высокой степени завершенности процессов отверждения, кристаллизации.

Схема технологической последовательности получения изделий из ПКМ приведена на рисунке 60. Рассмотрим ее основные операции.

Подготовка арматуры. Контроль исходной арматуры включает ее испытание на соответствие техническим требованиям механических характеристик, размеров, номера нити, плотности ткани или ленты, содержания влаги.

Стекланные и угольные волокна часто поступают к изготовителю покрытыми замасливателем, который

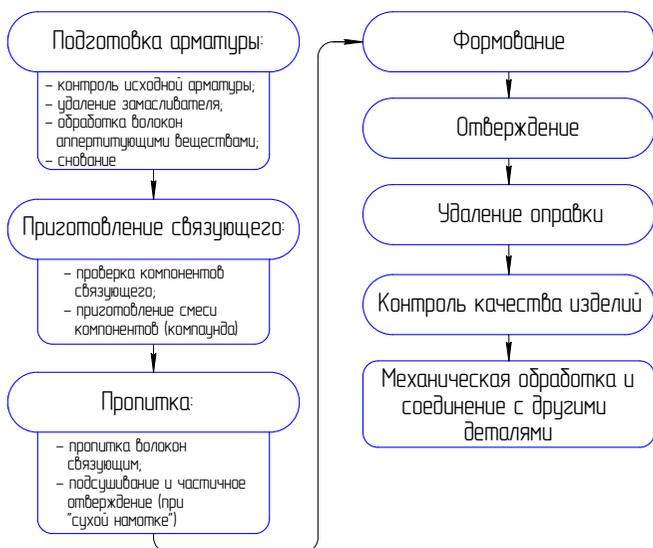


Рисунок 60 – Схема технологической последовательности получения изделий из ПКМ

необходим как технологическая добавка, но уменьшает прочность связи между арматурой и матрицей.

Расшлихтовка - операция удаления замасливателя с поверхности волокон перед пропиткой их связующим.

После расшлихтовки некоторые типы волокон усиленно адсорбируют влагу, что ухудшает адгезию к ним связующего и снижает эксплуатационные характеристики ПКМ в целом.

Аппретирование - операция нанесения на поверхность гидрофобных (водоотталкивающих) покрытий, которые повышают прочность связи волокон со связующим и снижают водопоглощение ПКМ.

Снование волокон проводят в тех случаях, когда они поступают на бобинах, не пригодных для намотки или пропитки. Это операция перематки одной или нескольких параллельных нитей, жгутов, лент или тканей на одну паковку с параллельной укладкой строго в стык. Если перематывается только одна нить, то снование называется пе-

рематыванием.

При сновании необходимо обеспечить равномерное натяжение перематываемой арматуры в течение всей операции. Перематываться должно такое количество волокон, которое необходимо для выполнения полного технологического перехода и которое обеспечивало бы непрерывную работу оборудования в течение заданного времени (часа, полусмены, смены). Для этого концы лент или тканей соединяют в непрерывную арматуру.

При сновании арматура укладывается в однонаправленную полосу - ровницу. Снование часто совмещают с пропиткой.

Приготовление связующего. Кроме основного компонента (смолы), в связующее в зависимости от его природы вводят различное количество отвердителей, катализаторов, пластификаторов и пигментов. Помимо этого, чтобы придать связующему необходимую технологическую вязкость, вводят растворители или разбавители.

Растворители - летучие жидкости, растворяющие смолу и другие компоненты связующего. До формования растворители удаляют из связующего, поэтому арматуру перед намоткой сушат при 30-170°C. В большинстве случаев связующие с летучими растворителями применяют для «сухого» формования.

Практически все растворители (ацетон, бензол, толуол, дихлорэтан, четыреххлористый углерод, метиловый спирт и др.) токсичны и легковоспламенимы, поэтому при работе с ними требуют тщательного соблюдения правил техники безопасности.

Разбавители - нелетучие жидкости, которые способствуют получению требуемой технологической вязкости связующего и остаются в нем после отверждения. Разбавители одновременно выполняют и роль пластификатора, повышая пластичность отвержденных связующих. Например, в качестве разбавителя высоковязких эпоксидных смол используют низковязкие эпоксидные смолы. Связующие с разбавителями обычно используют при «мокрому» формовании.

Смесь всех компонентов, входящих в состав связующего, называется **к о м п а у н д о м**.

Важной технологической характеристикой связующего является его жизнеспособность - способность сохранять определенное время (от нескольких минут до нескольких суток) технологическую вязкость в заданных пределах. С течением времени из связующего испаряются растворители, что увеличивает вязкость компаунда, ухудшает его пропиточные характеристики и, как следствие, изменяет соотношение матрицы и наполнителя в окончательном продукте. Если растворители испаряются медленно, то компаунд обладает высокой жизнеспособностью, однако существенно увеличивается время сушки. Может даже получиться так, что время полного удаления растворителя превысит время отверждения связующего. В этом случае в отвержденном полимере будет много пор и газовых пузырей. Применение сильно летучих растворителей резко уменьшает жизнеспособность связующего, что также нежелательно. Поэтому чаще всего используют среднелетучие растворители.

В состоянии поставки связующее может быть очень вязким, даже твердым. При транспортировке и хранении в него иногда попадает влага. Поэтому перед употреблением смолу разогревают в специальных металлических емкостях до 100-140°C и по удалении воды разводят растворителями или разбавителями.

Пропитка - операция совмещения наполнителя со связующим путем нанесения компаунда на поверхность арматуры и заполнения им объема между волокнами.

Изделия из ПКМ получают в основном двумя способами - «мокрым» и «сухим».

При мокром способе волокна пропитываются жидким связующим непосредственно перед намоткой, т. е. пропитка технологически совмещена с формованием изделия.

При сухом способе пропитка выделена в самостоятельную операцию, в результате которой из арматуры и связующего получают препреги.

Препреги - это нити, жгуты, ленты и ткани, которые после пропитки подсушены и частично отверждены. Пропитка и подсушка выполняются на специализированных заводах отдельно от намотки, что позволяет расши-

рить диапазон применяемых полимерных связующих за счет использования различных растворителей (ацетона, спирта, толуола и др.). Связующие с растворителями имеют низкую технологическую вязкость, а это позволяет добиться высокого качества и равномерности пропитки. В частично отвержденном состоянии препреги могут находиться от нескольких дней до нескольких месяцев в зависимости от температуры окружающей среды.

Сухая намотка является более эффективным способом, чем мокрая. Недостатки мокрой намотки сводятся к следующему:

1 Выбор связующих для мокрой намотки ограничен теми смолами, которые можно использовать в жидком виде, например, эпоксидными или полиэфирными.

2 Чтобы отрегулировать вязкость в нужных пределах, растворители применять не рекомендуется, так как летучие вещества, удаляясь при отверждении намотанного изделия, приводят к образованию пор, пузырей, ухудшают монолитность и прочность. Применение растворителей при мокрой намотке допускается только для изготовления ответственных деталей.

3 Использование жидких связующих ухудшает санитарные условия на рабочем месте, загрязняет его.

4 Производительность мокрой намотки ограничена скоростью пропитки нитей связующим. Если же нить протягивать слишком быстро, она не покрывается достаточным слоем смолы.

5 Применение подогрева для уменьшения технологической вязкости смолы уменьшает жизнеспособность связующего, ускоряет процесс полимеризации и ухудшает пропиточные свойства смолы.

6 При мокрой намотке трудно точно отрегулировать концентрацию компонентов в изделии, так как изменение диаметра наматываемой детали изменяет усилие натяжения и, как следствие, содержание смолы по толщине изделия. Часть смолы при мокром методе пропадает как излишек, снятый с изделия, или как остаток в пропиточной ванне.

Сухая намотка препрегами лишена всех перечисленных недостатков. Ее отличает:

1 Высокая производительность, так как скорость намотки не лимитируется скоростью пропитки и целиком зависит от возможностей намоточного оборудования.

2 Возможность использования широкой номенклатуры смол.

3 Равномерное распределение связующего по всему объему изделия.

4 Минимальные отходы материалов.

5 Возможность получения изделий сложной формы.

6 Повышенная герметичность и низкая пористость полученных изделий.

К числу основных недостатков сухой намотки относятся ее повышенная (в 2-3 раза) стоимость по сравнению с мокрой намоткой, необходимость применять специальную технологическую оснастку.

При мокрой намотке нужны меньшие усилия натяжения, поскольку сопротивление уплотнению жидкого связующего сравнительно невелико.

Арматурой для ПКМ могут служить как отдельные волокна (бора, карбида кремния, металлов и др.), так и нити (крученые и некрученые), жгуты, маты и ткани.

Арматуру из отдельных волокон пропитывают, нанося слой связующего на их поверхность и склеивая соседние волокна друг с другом. При этом все волокна в слое уложены в одном направлении и образуют шпон.

Например, при производстве анизотропного материала СВМ, в котором как наполнители использованы элементарные стеклянные волокна, одновременно с вытягиванием волокон из фильер и их намоткой на вращающийся барабан на них наносится связующее (чаще всего методом напыления), которое быстро высыхает при комнатной температуре. При этом к растворителю предъявляются требования высокой летучести.

Отдельные волокна из бора, карбида кремния и металлов пропитывают также или пропускают их через ванну с жидким связующим. Основная задача при этом - обеспечить необходимую толщину компаунда на волокнах, чтобы в конечном счете получить требуемое соотношение наполнителя и связующего. Пропитка нитей, жгутов и тканей, кроме нанесения жидкого связующего на поверхность во-

локон, должна включать и проникновение его в глубину арматуры.

Различают следующие методы пропитки:

- протягивание арматуры через жидкое связующее;
- купающимся роликом;
- напылением;
- принудительной пропиткой.

Для ПКМ с очень жесткой арматурой (высокомо- дульные, графитовые, борные и др.), которая не допускает малых радиусов перегиба, используют метод пропитки купающимся роликом (рис. 61).

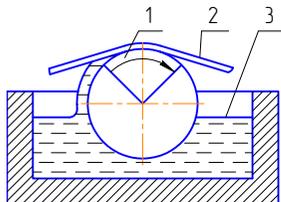


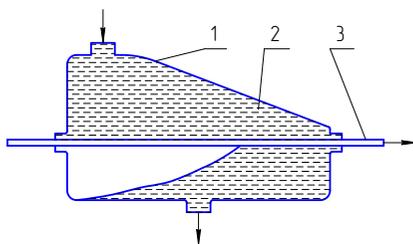
Рисунок 61 – Схема пропитки купающимся роликом: 1 – ролик; 2 – волокна; 3 – жидкое связующее

При вращении ролик 1 захватывает на свою поверхность связующее 3 и переносит его на волокно.

Наиболее проста по реализации механическая принудительная пропитка. На рисунке 62 приведена схема механической принудительной пропитки в клиновой камере.

Рисунок 62 – Схема механической принудительной пропитки в клиновой камере

В клиновой камере композит увлекается движущейся арматурой в клиновую полость. В клиновой полости за счет уменьшения сечения канала камеры возрастает давление, что приводит к заполнению пространства между волокнами.

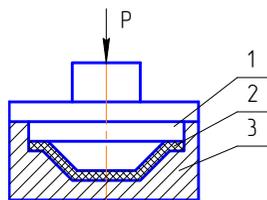


Формование. Формование - операция придания изделию заданной формы и размеров. Формование осуществляют на прессах, контактным, вакуумным, автоклавным методами и намоткой.

Перед формованием на прессах (рис. 63) предварительно пропитанную ровницу или ткань разрезают на куски нужной длины. Из кусков набирают пакет

требуемой толщины. В зависимости от заданной структуры ПКМ укладывают куски в одном или нескольких чередующихся направлениях. Полученный пакет укладывают между плитами гидравлического пресса и уплотняют под давлением. Если арматура пропитана связующим горячего отверждения, то плиты пресса делают обогреваемыми. Этим способом обычно изготавливают листовые материалы типа текстолита.

Рисунок 63 – Схема прямого прессования:
1 – пуансон; 2 – изделие; 3 - матрица



Формование на прессах применяют и для получения изделий сложной конфигурации. В этом случае раскроенную ткань укладывают пакетом в жесткую пресс-форму, размеры и конфигурация которой соответствуют контуру изделия. Пуансон 1 может быть жестким (например, металлическим) либо упругим (чаще всего резиновым). В последнем случае давление на поверхность изделия более равномерное.

Чтобы ПКМ не прилипал к матрице 2 и пуансону 1, их поверхности предварительно покрывают разделительной смазкой (пленкообразующими водными растворами, растворами поливинилового спирта, ацетилцеллюлозы в ацетоне, полиизобутилена и воска в бензине, олеиновой кислотой и др.) или фторопластовой пленкой.

Формованием на прессах получают различные плиты, малые емкости, лопасти вентиляторов, панели и др. Его целесообразно применять в массовом производстве для изготовления изделий небольших размеров.

Литьевое прессование отличается от прямого тем, что прессуемый материал загружают не в полость пресс-формы, а в специальную загрузочную камеру 2 (рис. 64). Под действием теплоты от пресс-формы прессуемый материал переходит в вязкотекучее состояние и под давлением со стороны пуансона 1 выжимается из загрузочной камеры 2 в полости матрицы пресс-формы через специальное отверстие в литниковой плите 3. После отверждения материала пресс-форму разъединяют и готовые изделия 4 извлекают из матрицы 5.

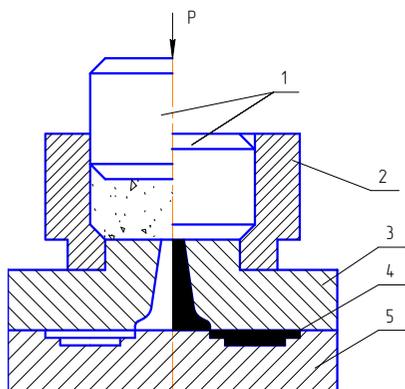


Рисунок 64 – Схема литьевого прессования: 1 – пуансон; 2 – загрузочная камера; 3 – литниковая плита; 4 – изделие; 5 – матрица

Литьевое прессование позволяет получать изделия сложной формы, с глубокими отверстиями, в том числе резьбовыми. Возможна установка сложной и тонкой арматуры. В процессе перетекания через литниковое отверстие пресс-материал прогревается одинаково, что обеспечивает равномерную структуру изделия. При литьевом прессовании отпадает необходимость в подпрессовках, так как образующиеся газы могут выходить в зазор между литниковой плитой и матрицей.

Недостатком литьевого прессования является повышенный расход связующего пресс-материала, так как в загрузочной камере и литниковых каналах остается часть отвержденного и неиспользуемого в дальнейшем пресс-материала. Кроме того, конструкции пресс-форм для литьевого прессования сложнее и дороже пресс-форм для прямого прессования.

Литье под давлением - высокопроизводительный и эффективный способ массового производства изделий из термопластов (рис. 65).

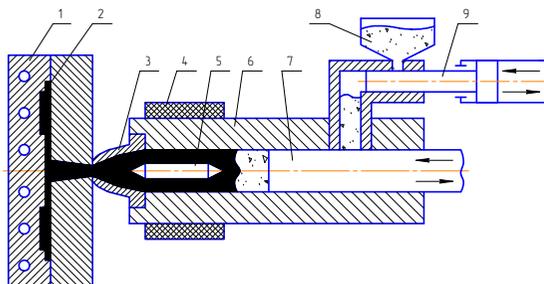


Рисунок 65 – Схема литья под давлением: 1 – пресс-форма; 2 – изделие; 3 – сопло; 4 – электронагреватель; 5 – рассеиватель; 6 – рабочий цилиндр; 7 – поршень; 8 – загрузочный бункер; 9 – дозатор

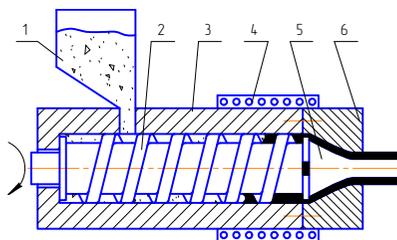
Перерабатываемый материал и

загрузочного бункера 8 подается дозатором 9 в рабочий цилиндр 6 с электронагревателем 4. При движении поршня 7 определенная доза материала поступает в зону нагрева, а уже расплавленный материал через сопло 3 и литниковый канал в полость пресс-формы 1, в которой формируется получаемое изделие 2. В зоне нагрева на пути потока расплава установлен рассекатель 5, который заставляет расплав протекать тонким слоем у стенок цилиндра. Это ускоряет прогрев и обеспечивает равномерную температуру расплава. При движении поршня в исходное положение с помощью дозатора 9 в рабочий цилиндр подают очередную порцию материала. Для предотвращения перегрева выше 50-70 °С в процессе литья пресс-форма охлаждается проточной водой.

Литьем под давлением получают изделия сложной конфигурации с различными толщинами стенок, ребрами жесткости, с резьбами и т.п.

Экструзия (рис. 6б) отличается от других способов непрерывностью, высокой производительностью процесса и возможностью получения на одном и том же оборудовании большого многообразия изделий.

Рисунок 6б – Экструзия: 1 – бункер; 2 – червяк; 3 – рабочий цилиндр; 4 – нагревательный элемент; 5 – оправка; 6 – головка



Экструзию осуществляют на червячных машинах. Перерабатываемый материал из бункера 1 подают в рабочий цилиндр 3, где он захватывается вращающимся червяком 2. Червяк перемещает материал, перемешивает и уплотняет его. В результате передачи теплоты от теплонагревательного элемента 4 и выделения теплоты при трении частиц друг о друга и стенки цилиндра перерабатываемый материал переходит в вязкотекучее состояние и непрерывно выдавливается через калиброванное отверстие головки 6. Расплавленный материал проходит через радиальные канавки оправки 5. Оправку применяют для получения отверстия при выдавливании

труб. Экструзией можно получать изделия различного профиля. Для получения листового материала используют щелевые головки шириной до 1600 мм.

Контактное формование - укатывание роликом пропитанной ленты или ткани. Обычно уплотнение проводят при комнатной температуре с использованием смол холодного отверждения.

Пропитанный слой арматуры укладывают на покрытую разделительной смазкой форму. На первый слой укладывают второй и плотно прикатывают его (обычно вручную) роликом к форме, чтобы удалить воздушные пузыри и обеспечить хорошую аутогезию. Затем наносят следующий слой, и операцию повторяют до тех пор, пока не получат требуемую толщину изделия.

Метод прост и не требует специального оборудования, однако он малопроизводителен и не гарантирует равномерности укладки. Его целесообразно использовать в мелкосерийном производстве крупногабаритных и малонагруженных изделий. Контактным формованием изготавливают корпуса лодок, небольших катеров, кузова автобусов, фургоны и некоторые другие изделия. В последнее время этот метод используют редко.

Вакуумное формование изделий из ПКМ осуществляется за счет разности атмосферного и внутреннего (в объеме, где находится изделие) давлений. Пакет 2 (рис. 67) предварительно пропитанной арматуры, уложенный на жесткую форму 3 из металла, дерева, гипса или другого материала, сверху накрывают тонкой оболочкой 4 (цулагой) из металла или пластика, форма которой соответствует контуру изготавливаемой детали. Цулага предотвращает образование складок на поверхности изделия. На цулагу, а иногда и непосредственно на пакет 2 арматуры укладывают резиновый (или полиэтиленовый) мешок 1, который герметично прижимается к форме 3.

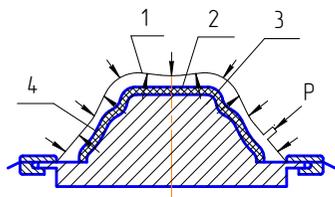


Рисунок 67 – Схема вакуумного формования с применением резинового чехла: 1 – резиновый чехол; 2 – пакет из пропитанной ткани; 3 – форма; 4 – цулага

С помощью ниппелей, расположенных в форме или в резиновом мешке и связанных с ловушкой и вакуумным насосом, из мешка откачивают воздух, в результате чего создается давление формования. До необходимой температуры заготовку нагревают в печи.

Разновидность вакуумного формования - метод, по которому пакет пропитанной арматуры помещают непосредственно в герметичный мешок, а из последнего откачивают воздух.

Вакуумное формование применяют для изготовления небольших партий изделий, так как метод малопроизводителен и сравнительно дорог. Но он позволяет получать изделия высокого качества, так как изделие подвергается равномерному давлению во всех направлениях.

Описанное преимущество имеет и метод автоклавного формования, по которому изделие формируется давлением 5-25 МПа, создаваемым водой или газом. Это формование можно использовать для получения больших серий крупногабаритных деталей сложной формы.

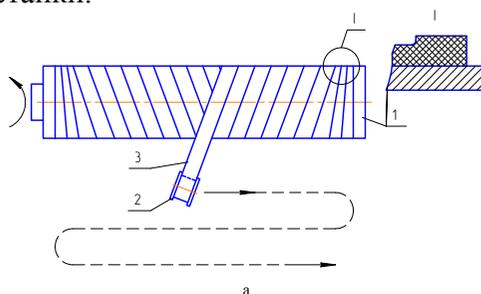
Технология автоклавного формования сходна с технологией вакуумного формования. Отличие состоит в способе приложения и величине давления. Если нужен нагрев, то его осуществляют, либо разогревая жидкость или газ, применяемые для создания давления, либо при помощи нагревателей, расположенных в форме.

Одним из самых распространенных способов получения ПКМ и изделий из них считается метод намотки. В этом случае пропитанная связующим арматура с натяжением наматывается на оправку. Намотка позволяет повысить производительность труда, автоматизировать процесс формования и программировать анизотропию свойств конечного продукта. Наиболее широко намотку используют для изготовления изделий, имеющих форму тел вращения (цилиндры, сферы, конуса, тороиды и др.). Арматура, используемая при намотке, - это элементарные волокна, ровницы, нити, жгуты, ленты, ткани. В зависимости от заданных характеристик изделия, степени его анизотропии, типа смолы и арматуры применяют сухой или мокрый способы.

По кинематическому признаку различают токарную, шлифовальную и обмоточную схемы намотки. Выбор намоточного оборудования определяется кинематической схемой намотки и типом арматуры.

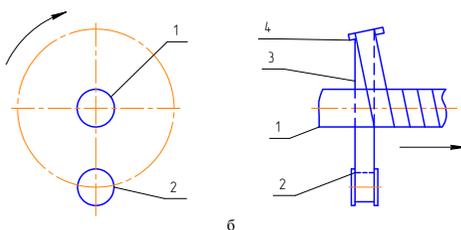
При токарной схеме (рис. 68 а) главным движением служит вращение оправки 1, а движение подачи осуществляет паковка 2 с арматурой 3 параллельно оси изделия. Этот тип намотки позволяет использовать модернизированные токарные станки.

Рисунок 68 – Токарная (а) и обмоточная схемы намотки труб: 1 – оправка; 2 – паковка; 3 – арматура; 4 – направляющий палец



Шлифовальная схема предусматривает соопложение движения подачи вращающейся оправки.

При обмоточной схеме (рис. 68 б) паковки 2 с арматурой 3 устанавливают на вертлюге, вращение которого служит главным движением, а движение подачи обычно осуществляется продольным перемещением оправки 1. С уменьшением диаметра паковки изменяется положение наматываемой ленты, что приводит к изменению усилия натяжения и контактного давления. Это не позволяет добиться однородности структуры ПКМ. Чтобы улучшить качество намотки, применяют направляющие ролики или пальцы. При намотке с направляющим пальцем 4 изменение диаметра паковки на величине натяжения арматуры не отражается.



По типу укладки армирующих волокон в намотанном изделии различают окружную, спиральную и продольную намотки. Возможны также различные комбинации этих намоток.

Окружную намотку (рис. 69) осуществляют под углом около 90° к оси изделия и сочетают с продольным армированием. Если ширина наматываемой ленты меньше длины изделия, то оправка получает очень незначительную подачу вдоль оси. Этот тип намотки позволяет получать изделия с конусностью не более 20° при мокром способе и не более 30° при сухом.

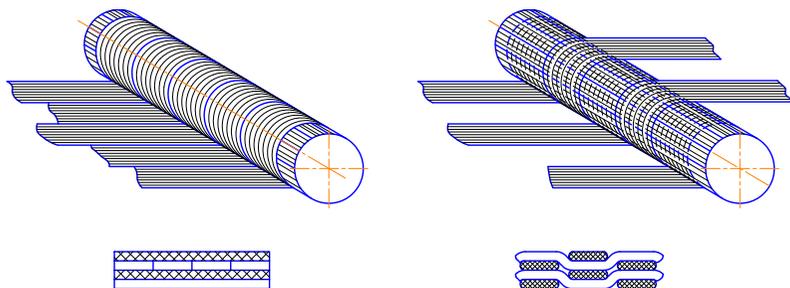


Рисунок 69 – Схемы окружной намотки лентами

Спиральную намотку (рис. 70) выполняют, укладывая нити под углом меньше $80-85^\circ$ к оси вращения оправки. Изменяя угол намотки (в зависимости от отношения скоростей вращения оправки и подачи), можно создать различные соотношения продольной и поперечной прочностей намотанного изделия. Арматурой служат нити, жгуты и ленты. Спиральную намотку можно выполнять на некоторых участках изделия, обеспечивая конструктивные утолщения, ею можно получать изделия переменного сечения.

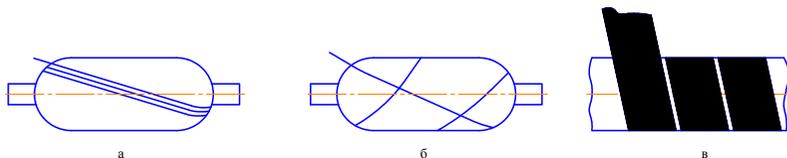
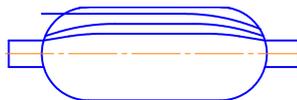


Рисунок 70 – Схемы окружной намотки лентами: а – полярная намотка нитью; б – перекрестная намотка нитью; в – намотка широкой лентой

Полярную намотку (рис. 70 а) осуществляют на специальных намоточных машинах.

Продольная намотка (рис. 71) соответствует расположению арматуры в направлении, параллельном оси изделия, и выполняется на специальных машинах. Во время движения каретки с волокнами (здесь используются только нити и жгуты) оправка остается неподвижной, а когда каретка останавливается, поворачивается на 180° . При этом необходимо очень четко фиксировать положение нити и оправки, в противном случае арматура может соскользнуть с оправки, особенно при мокрой намотке.

Рисунок 71 – Схема продольной намотки



Кроме рассмотренных типов намотки и их комбинаций, есть специальные виды намоток: коническая, при которой требуется криволинейное движение каретки с нитью; сферическая и близкая к ней овальная, которые выполняются на станках с программным управлением, позволяющих обеспечить одинаковую толщину стенок и равнопрочность во всех сечениях шара; комбинированная, которая требует сложного запрограммированного движения нити вдоль нескольких осей, и др. В последние годы созданы автоматические установки с программным управлением для получения намоткой изделий квадратного или прямоугольного сечения (типа параллелепипедов) с покрытием нитью всех шести граней такого изделия.

Применение того или иного типа намотки диктуется назначением и конструкцией изделия, его размерами, массой, составом материала и т. п. Для собственно формования изделия при намотке нужно обеспечить определенное контактное давление формования, которое обычно создается либо натяжением арматуры, либо прижимными роликами.

Формование с помощью прижимных роликов - метод локального прижима (рис. 72) - позволяет уплотнять при намотке толстостенные изделия. Качество изделия при таком формовании зависит от правильного выбора диаметра прижимных роликов, направления вращения и усилия прижима N . Для изделий малого диаметра применяют локальный прижим одним роликом (рис. 72 а), с увеличением диаметра наматываемого изде-

лия могут использоваться двух- (рис. 72 б) и трехроlikовые (рис. 72 в) прижимы. Формование с помощью прижимных роликов применяют совместно с натяжением арматуры в тех случаях, когда для обеспечения монолитности ПКМ усилие натяжения оказывается недостаточным.

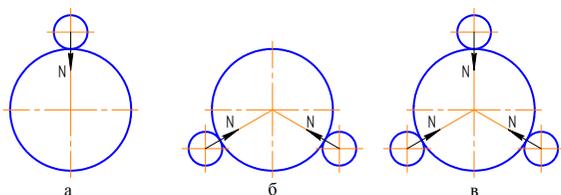
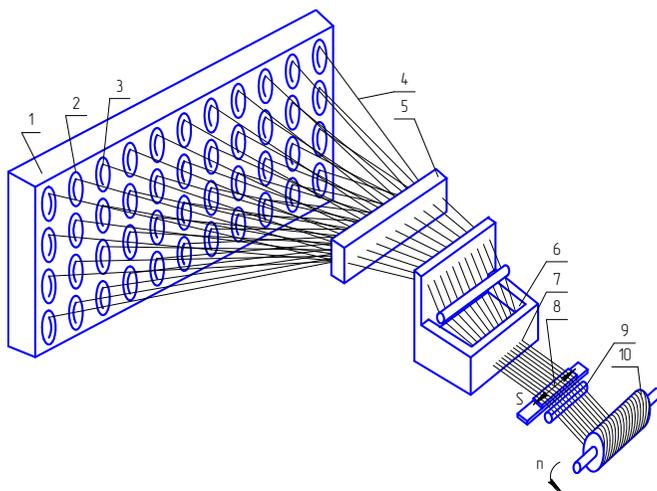


Рисунок 72 – Схемы формования методом локального прижима: а - с одним роликом; б – с двумя роликами; в – с тремя роликами

Метод намотки широко используется и для производства листовых ПКМ с диагональным переплетением волокон (рис. 73).

**Ри-
нок**

ма
ки
мы



**су-
73** –
Схе-
уста-
нов-
фир-

«ППГ Индастриз» для диагонального переплетения волокон: 1 – формирующая качающаяся рамка; 2 – паковки (360 шт.); 3 – нитеводители; 4 – одиночные нити стекловолокна; 5 – жгуторазделительная рама; 6 – ванна со связующим; 7 – фильеры; 8 – распорная планка; 9 – рубильная установка; 10 – намотка

Способ заключается в пропуске волокна 4 через ванну со связующим 6 с последующей намоткой на оправку 10 по заданной схеме. После достижения необходимой толщины ($\leq 9,6$ мм на оправке диаметром 762 мм) материал покрывают защитной пленкой, разрезают вдоль образующей оправки, снимают и разравнивают. Для придания материалу заданных свойств в различных направлениях варьируют угол наклона волокна (наиболее часто он составляет 85°), а для увеличения прочности в поперечном направлении добавляют короткое рубленое волокно (обычно до 60 % от общего количества волокна).

Отверждение. В процессе отверждения связующего создается конечная структура ПКМ, формируются его свойства и фиксируется форма изделия.

Основные технологические параметры отверждения - температура, время и степень отверждения. Необходимо строго выдерживать параметры, разработанные для каждой комбинации связующего и арматуры.

Отверждение выполняют при комнатной температуре (холодное отверждение), при повышенных температурах (горячее отверждение) в электрических или индукционных печах с автоматическим регулированием температуры либо радиационным способом. При отверждении наблюдаются две характерные стадии, через которые последовательно проходит термореактивное связующее:

- начальная - до возникновения полимерной сетки;
- и конечная - в процессе формирования полимерной сетки.

Эти две стадии отделены друг от друга так называемой точкой гелеобразования.

Точка гелеобразования соответствует тому моменту, когда связующее утрачивает способность переходить в текучее состояние и растворяться, т. е. теряет свою жизнеспособность и технологические качества. Это одна из наиболее важных технологических характеристик процесса отверждения.

В определенной области температур вязкость связующего увеличивается до уровня, соответствующего вязкости твердого тела. Все свойства связующего резко меняются: уменьшается удельный объем, увеличивается

твердость, возрастает сопротивление деформации. Жидкое связующее переходит в стеклообразное состояние. Эти изменения происходят, в некотором интервале температур, охватывающем обычно 10-20 °С.

Степень отверждения термореактивных связующих контролируют методами дифференциальных термического и сканирующего калориметрического анализов, по изменению количества связующего, растворяющегося в кипящем растворителе (метод экстракции), а также по частоте химических узлов в полимерной сетке, определяемой косвенно на основе измерения деформационных или упругих свойств полимера.

До полного исчерпания реакционноспособных групп реакция отверждения может протекать только в том случае, если температура отверждения выше температуры стеклования полностью отвержденного связующего T_{∞} . При температуре ниже T_{∞} полного отверждения добиться невозможно, в полимере остаются реакционноспособные группы, но их способность к соединению с другими группами очень мала, так как в результате стеклования потеряна подвижность. При эксплуатации ПКМ с не полностью отвержденным связующим при повышенных температурах отверждение продолжается, что приводит к изменению формы и размеров изделия, появлению дополнительных внутренних напряжений.

Если реакция отверждения сопровождается экзотермическим эффектом и температура окружающей среды низкая, внутри материала температура может оказаться выше T_{∞} и связующее затвердеет полностью. На этом принципе основано холодное отверждение термореактивных связующих. Однако для ответственных изделий в большинстве случаев применяют горячее отверждение термореактивных полимеров. Оно технологичнее и позволяет получать более высокие механические свойства ПКМ.

Арматура и связующее в композиции находятся под действием внутренних напряжений, которые можно разделить на три вида:

- структурные;
- усадочные;
- термические.

Структурные напряжения вызываются технологическим натяжением арматуры в процессе намотки. До снятия с оправки структурные напряжения действуют только в волокнах, в связующем их нет. Но после того как намотанное и отвержденное изделие снято с оправки, волокна, находившиеся в растянутом состоянии, частично разгружаются, сжимая связующее.

Перераспределение структурных напряжений протекает во времени, что связано с ползучестью связующего и релаксацией напряжений. В конечном итоге с течением времени структурные напряжения могут снизиться до нуля. Однако этот процесс длится несколько месяцев или лет, и в течение всего этого срока происходит изменение размеров и геометрии изделия, его коробление, что в конечном итоге сказывается на эксплуатационных характеристиках. Чтобы предотвратить эти последствия, изделие перед эксплуатацией подвергают старению для стабилизации свойств. Старение может быть термическим (изделие выдерживается определенное время при повышенных температурах) или более длительным, естественным (длительная выдержка отвержденного изделия при комнатной температуре).

Усадочные напряжения возникают в волокнах и связующем вследствие уменьшения объема (усадки) связующего при его отверждении. Величина усадки может изменяться от 2 до 30 % в зависимости от природы компаунда. Если между компонентами ПКМ существует прочная адгезионная связь, то в связующем возникают растягивающие, а в волокнах - сжимающие усадочные напряжения, которые частично компенсируют структурные напряжения от технологического натяжения. Если связующее обладает недостаточной пластичностью и большой усадкой, то усадочные напряжения могут привести к его растрескиванию в процессе отверждения.

Термические напряжения обусловлены разностью коэффициентов линейного расширения арматуры и связующего и неравномерностью распределения температур в объеме изделия. Как правило, коэффициент линейного расширения у полимеров существенно выше, чем у волокон, поэтому при охлаждении от повышенных до ком-

натных температур в компонентах ПКМ возникают термические напряжения того же знака, что и при усадке, т. е. связующее оказывается в растянутом состоянии, а волокна - в сжатом. Величина термических напряжений пропорциональна разности коэффициентов линейного расширения матрицы и волокон и градиенту температур.

В реальном ПКМ все рассмотренные напряжения суммируются, и материал находится под действием результирующих напряжений, которые со временем релаксируют. Чтобы способствовать более полной релаксации напряжений и избежать коробления и растрескивания, рекомендуется нагрев и охлаждение изделий из ПКМ производить плавно и с малой скоростью.

Удаление оправки. После намотки и отверждения изделия демонтируют оправку.

К оправкам предъявляют следующие требования:

- достаточная жесткость и прочность, необходимые для того, чтобы выдержать напряжения, возникающие при формовании изделия;
- высокая чистота поверхности и точность размеров;
- стойкость к воздействию повышенных температур, необходимых для отверждения связующего;
- возможность извлечения оправки после отверждения.

По конструкции оправки делят на цельные, разборные, надувные и разрушаемые.

Цельные оправки применяют при формовании изделий, из которых оправку можно извлечь полностью (цилиндры, конусы, полусферы и т. п.). В этих случаях извлечение оправки из изделия не представляет принципиальных трудностей, если на ее поверхность предварительно нанесено антиадгезионное покрытие. Для облегчения демонтажа поверхность цилиндрических оправок выполняют с небольшим технологическим конусом. Цельные оправки изготавливают из конструкционных сплавов (стали, Al, Ti), пластика или керамики (в основном гипса). Выбор материала оправки определяется размером изделий, их точностью и масштабом производства.

Разборные оправки выполняют из конструкци-

онных сплавов или пластиков и используют при формовании изделий, из которых цельные оправки извлечь нельзя (сферические детали с углом охвата более 180° , комбинации сферических и цилиндрических частей и др.). В этих же случаях используют и надувные оправки. Они удобны, но не обеспечивают высокой точности, поэтому применяют их только для неответственных изделий.

Если контур детали замкнутый или близок к такому, то применяют разрушаемые оправки. Их изготавливают из растворимого или механически разрушаемого гипса, эвтектических сплавов. После формования изделия оправку либо разрушают механически, либо растворяют в воде, либо расплавляют нагревом и удаляют через специальные отверстия.

Контроль качества изделий. Процессы получения ПКМ и изделий из них, как правило, совмещены, поэтому свойства материала приходится контролировать непосредственно в изделии. Причинами появления дефектов в ПКМ могут быть несоответствие качества исходных компонентов требованиям технических условий и нарушение технологического процесса.

Контролировать качество армированных материалов следует не только после их изготовления, но и в процессе его. Контролируют качество всех исходных компонентов, правильность проведения всех технологических операций, соответствие состава и свойств ПКМ заданным требованиям.

Контролируя качество исходных компонентов, проверяют влажность волокон, их целостность и соответствие физико-механических свойств техническим требованиям, определяют вязкость и время гелеобразования смолы, проводят анализы отвердителей, инициаторов, ускорителей. Качественные материалы складывают для дальнейшего использования.

Технологический процесс контролируют пооперационно. При этом проверяют состояние всей технологической оснастки, правильность всех операций, температуру и влажность воздуха, температуру, давление и время отверждения, усилие натяжения арматуры, качество намотки и т. п.

Контроль состава и свойств ПКМ включает внешний осмотр изделий для выявления наружных дефектов (неровностей, трещин, раковин, выходов волокон на поверхность), проверку размеров изделия, определение физико-механических характеристик и состава материала на образцах, вырезанных из изделия или специального припуска на нем, и выявление внутренних дефектов с помощью контрольной аппаратуры.

Механическая доработка и соединение с другими деталями. Если после удаления оправки размеры изделия не соответствуют заданным, его механически дорабатывают. Чаще всего подрезают торцы и фланцы, нарезают резьбу, сверлят крепежные отверстия и т. п. Обычно изделия из ПКМ обрабатывают на токарных и сверлильных станках, реже - на расточных и шлифовальных.

Чтобы при токарной обработке поверхностей намотанных конструкций применяют твердосплавные резцы ВК2 и ВК6, реже - ВК8. Разрезают изделия из ПКМ абразивными и алмазными кругами. При обработке ПКМ по возможности не применяют охлаждающие жидкости, так как они, проникая через поверхностные трещины в глубь материала, уменьшают его прочность.

После механической обработки поверхности ПКМ содержит микротрещины. Чтобы повысить стойкость таких материалов в воде, масле и растворителе, на них наносят тонкий (до 20 мкм) слой защитного лака.

Для монтажа и соединения с другими деталями в изделия из ПКМ часто монтируют металлические вставки (типа фланцев или фитингов). С КМ их соединяют клеем или на резьбе. Иногда металлические вставки закладывают в процессе формования и изделие отверждается вместе со вставкой.

8.5 Свойства армированных ПКМ

Стеклопластики - это ПКМ, содержащие в качестве наполнителя стеклянные волокна.

Стеклопластики - одни из первых конструкционных материалов на полимерной основе. Они наиболее полно

изучены, их давно применяют в промышленности. В настоящее время выпускают стеклопластики с ориентированным (однонаправленным и перекрестным) и неориентированным (хаотичным) расположением волокон. В первом случае в качестве арматуры используют непрерывные, во втором - дискретные (рубленные или штапельные) волокна. Стекловолокно может иметь круглое или профильное сечение, быть сплошным или полым.

Ориентированные стеклопластики. Однонаправленные стеклопластики получают формованием набора слоев стеклошпона или намоткой на оправку пропитанных стеклянных жгутов. Характерный пример однонаправленного стеклопластика - стекловолоконистый анизотропный материал СВАМ.

Наибольшую прочность и жесткость однонаправленные стеклопластики имеют вдоль волокон. Прочность и модуль упругости с увеличением объемной доли волокон растут по закону аддитивности, однако существует и максимальная объемная концентрация V_{\max} , которая обеспечивает получение максимума прочности (табл. 21). Для рассматриваемого в табл. 21 стеклопластика $V_{\max} = 65,7$ об. %. При большем наполнении волокнами резко возрастает пористость связующего, что приводит к неравномерности нагружения волокон и большому разбросу свойств пластика. Величина V_{\max} определяется технологией изготовления, видом наполнителя и связующего, их взаимодействием.

Таблица 21 - Влияние степени наполнения на прочность при растяжении однонаправленного стеклопластика [12]

Плотность пластика, т/м ³	Весовая доля связующего, %	Объемная доля, %			Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	
		наполнителя	связующего	пор	пластика	волокон в пластике
1,90	29,5	52,6	47,2	0,2	1470	2800
1,92	25,7	56,2	41,5	2,3	1510	2680
2,02	22,0	62,0	37,4	0,6	1770	2840
2,00	20,6	62,5	34,6	2,9	1690	2700
2,02	17,6	65,7	30,1	4,2	1800	2740
2,00	15,6	66,5	26,2	7,3	1730	2600
1,80	11,3	65,5	17,9	16,6	1460	2230

Примечание. Связующее - ЭДТ-10, наполнитель - первичная стеклонить бесщелочного алюмоборосиликатного состава, замасливатель - парафиновая эмульсия

Использование высокопрочных стеклянных волокон марок Е и ВМ-1 позволяет получить прочность однонаправленных стеклопластиков в направлении волокон 1600-2100 МПа, при этом удельная прочность в несколько раз выше, а удельный модуль имеет примерно такую же величину, как у алюминиевых сплавов и сталей (табл. 22) [12].

Таблица 22 – Сравнительные характеристики некоторых материалов

Материал	Плотность γ , т/м ³	Разрушающее напряжение при растяжении σ_p , МПа	Модуль упругости при растяжении Е, ГПа	$\frac{U_p}{\gamma} \times 10^{-5}$, см	$\frac{E}{\gamma} \times 10^{-5}$, см
Однонаправленный стеклопластик на основе:					
волокна Е	2,10	1600	56	76	2660
волокна ВМ-1	2,20	2100	70	96	3200
Ортогонально-перекрестный стеклопластик СВМ (волокно Е):					
10:1	1,90	950	54	50	2840
1:1	1,90	500	35	26	1850
Стеклотекстолит на основе:					
волокна ВМ-1	1,95	860	37	44	1900
Сталь 30ХГСА	7,85	1600	210	21	2680
Дуралюмин Д16	2,80	460	72	17	2570

Прочность однонаправленных стеклопластиков в направлении, перпендикулярном к осям волокон, низка, она определяется в основном свойствами связующего.

Перекрестно армированные ориентированные стеклопластики лишены этого недостатка. Их получают укладкой стеклошпона, нитей или жгутов в различных направлениях или использованием в качестве арматуры стеклотканей (стеклотекстолиты). Изменяя соотношение числа слоев в различных направлениях, можно в широких пределах (табл. 19) регулировать прочность и модуль упругости стеклопластиков (отношения 10 : 1 и 1 : 1 обозначают отношения чисел слоев наполнителя во взаимно перпендикулярных направлениях; в материале с отношением 10 : 1 свойства указаны в направлении 10).

Механические свойства стеклотекстолитов можно варьировать, применяя различные марки волокон, используемых при изготовлении стеклотканей, виды переплете-

ния волокон в ткани (сатиновое, саржевое, полотняное), соотношения чисел волокон по основе и утку (ткани могут быть равнопрочные, имеющие одинаковое количество волокон по основе и по утку, кордные, у которых практически все волокна расположены в одном направлении, и промежуточного строения).

К числу широко применяемых ПКМ следует отнести стеклопластики, армированные полыми и профильными стеклянными волокнами.

Стеклопластики с полыми волокнами меньше весят, у них повышенные удельные прочность и жесткость при изгибе и сжатии. Они также имеют низкую величину диэлектрической постоянной и достаточно прозрачны.

Использование профильных (прямоугольных, шестигранных и др.) стекловолокон позволяет добиться большой (до 90 об % и выше) объемной концентрации арматуры в ПКМ и получить материалы с почти изотропными свойствами (последнее достигается прецизионной намоткой стеклянной микроленты шириной 400 мкм и толщиной 13 мкм). Применение волокон с формой сечения в виде эллипса с соотношением осей 4:1 позволяет в 2 раза повысить поперечную жесткость стеклопластика в направлении главной оси эллипса. В ПКМ с полыми волокнами сложно обеспечить высокое качество самих волокон; кроме того, они обладают повышенным водопоглощением. Профильные волокна имеют сравнительно низкую прочность при растяжении (~ 140 МПа), что вызвано недостатками метода их формования.

Однонаправленные стеклопластики используют для изготовления профильных изделий - уголков, швеллеров, тавров, трубок; их применяют для усиления и снижения массы металлических конструкций - баллонов внешнего и внутреннего давлений.

Материалы с перекрестным армированием применяют в различных строительных конструкциях типа оболочек, в секциях крыльев, хвостового оперения и фюзеляжа самолетов. Из этих материалов получают плиты, трубы, контейнеры, корпуса ракетных твердотопливных двигателей, сосуды высокого давления, лопасти вертолетов, радиолокационные обтекатели, топливные баки, авиацион-

ную броню, корпуса машин, пресс-формы, предохранительные кожухи станков, изоляторы для электродвигателей и трансформаторов, футеровку емкостей для химического машиностроения и многие другие изделия для различных областей техники.

Неориентированные стеклопластики содержат хаотично расположенные в плоскости (реже - в пространстве) короткие волокна и характеризуются большей, чем у ориентированных пластиков, изотропностью свойств. Их прочность и жесткость меньше, но в то же время и стоимость ниже, чем у ориентированных ПКМ.

К числу неориентированных стеклопластиков относят пресс-волокниты. Их получают из стекловолокон длиной 5-100 мм и частично отвержденного связующего формованием в пресс-формах при высоких давлениях (сотни МПа). Физико-механические свойства некоторых пресс-волокнитов приведены в табл. 23.

Таблица 23 – Физико-механические свойства некоторых пресс-волокнитов

Показатели	Марки пресс-волокнитов			
	АГ-4В	33-18В	П-5-2	КМС-9
Плотность, т/м ³	1,7-1,9	1,9	1,7-1,8	1,6-1,9
Разрушающее напряжение, МПа, при				
растяжении	80	130-180	-	15-18
изгибе	120	200	140	40
сжатии	130	150	130	80
Ударная вязкость, МДж/м ²	3,0	20,0	5,0	1,7
Коэффициент термического линейного расширения × 10 ⁵ , 1/°С	1-1,5	-	5,7-7,4	2,3
Усадка при формовании, %	0,15	0,5	0,1	0,2-0,3

Промышленность также производит стеклопластики на основе матов (стеклохолстов) из хаотично расположенных нитей или штапельных волокон, скрепленных между собой механически (прошивкой) либо с помощью различных эмульсий и смол. Маты совместно со связующим подвергаются контактному или вакуумному формованию.

К неориентированным стеклопластикам относятся также материалы, получаемые одновременным напылением рубленых волокон и связующего на форму. Такая тех-

нология позволяет механизировать получение заготовок и снизить стоимость ПКМ.

Неориентированные пластики применяют в производстве светопрозрачных покрытий теплиц, корпусов лодок, катеров, автомобилей, мебели, дачных домиков, покрытий полов, облицовки бетонных и железобетонных конструкций, силовых деталей электрооборудования и др.

Один из существенных недостатков ориентированных пластиков - их низкая прочность при межслоевом сдвиге. Этот недостаток в значительной степени преодолен в стеклопластиках с пространственным армированием. Получают его, применяя в качестве наполнителя многослойные пространственно сшитые стеклоткани. При этом сдвиговая прочность КМ возрастает в 2-2,5 раза, но из-за существенного искривления волокон уменьшается прочность при растяжении.

Углепластики - это ПКМ, содержащие в качестве наполнителя углеродные волокна. В литературе углепластики называют также карбоволоконитами, карбопластами и углеродопластами.

Углеродные волокна получают пиролизом органических волокон в инертной среде. В зависимости от температуры нагрева исходных волокон получают низко- или высокомодульные углеродные волокна, которые выпускают в виде жгутов и лент различной ширины.

Углепластики с низкомоульными волокнами в качестве конструкционных не используют. Из них производят токопроводящие, теплозащитные и антифрикционные материалы.

Конструкционные углепластики содержат в качестве наполнителя высокомоульные (с модулем упругости 15000 – 50000 МПа) и высокопрочные ($\sigma_b > 150$ МПа) углеродные волокна.

Для конструкционных углепластиков характерны низкая плотность, высокий модуль упругости, прочность, термостойкость, низкий коэффициент линейного расширения, высокие тепло- и электропроводность.

Свойства углепластиков определяются материалом связующего, свойствами, концентрацией и ориентацией волокон. Углепластики на основе эпоксидных смол имеют

высокие характеристики прочности при температурах ниже 200 °С (табл. 24). Эти ПКМ чаще всего производят из препрегов, выпускаемых в виде лент различной ширины. Прочность при растяжении и изгибе для однонаправленных углепластиков может составлять 100-160 МПа, а модуль упругости – 10000 - 25000 МПа и более. По удельной прочности и жесткости углепластики превосходят стеклопластики, сталь, алюминиевые и титановые сплавы.

Таблица 24 - Свойства высокомодульных и высокопрочных эпоксидных углепластиков [12]

Показатели	Величины для материала	
	высокомодульного	высокопрочного
Плотность, т/м ³	1,5	1,5
Прочность, МПа, при:		
растяжении, изгибе	1000	1500
сжатии	800	900
межслойном сдвиге	50	80
Модуль упругости, ГПа, при:		
растяжении, изгибе	180	110
Усталостная прочность при изгибе на базе 10 ⁷ циклов, МПа	-	800

В углепластиках, предназначенных для длительной работы при температурах до 250°С, используют фенольные, до 300°С - кремнийорганические и до 330°С - полиимидные связующие.

Еще более выраженным, чем у стеклопластиков, недостатком углепластиков является низкая прочность при межслоевом сдвиге. Это связано со слабой адгезией полимеров к углеродным волокнам. Чтобы повысить адгезию, используют несколько способов: травление поверхности волокон окислителями (например, азотной кислотой); выжигание замасливателя; аппретирование; предварительное покрытие волокон тонким слоем смачивающего их мономера; вискеризацию.

Применение этих методов позволяет повысить прочность при межслойном сдвиге до 10 МПа и увеличить прочность при сжатии, которая непосредственно связана со сдвиговой прочностью ПКМ.

Анизотропия свойств у углепластиков выражена ещё более резко, чем у стеклопластиков. Связано это с тем, что отношение модулей упругости наполнителя и связующего

у углепластиков (100 и более) существенно выше, чем у стеклопластиков (~ 20-30). Для углепластиков также характерно отличие между упругими свойствами самих волокон вдоль оси и перпендикулярно к ней, что приводит к дополнительной анизотропии. В тех случаях, когда в конструкции необходима меньшая анизотропия механических характеристик, используют перекрестно армированные материалы.

Углепластики отличает высокое сопротивление усталостным нагрузкам. По величине предела выносливости на единицу массы углепластики значительно превосходят стеклопластики и многие металлы. Одной из причин этого является меньшая, чем, например, у стеклопластиков, деформация при одинаковом уровне напряжений, снижающая растрескивание полимерной матрицы. Кроме того, высокая теплопроводность углеродных волокон способствует рассеиванию энергии колебаний, что снижает саморазогрев материала за счет сил внутреннего трения.

Резко выраженным свойством углепластиков является их высокая демпфирующая способность и вибропрочность. По этим показателям углепластики превосходят металлы и некоторые другие конструкционные материалы. При этом возможно регулирование демпфирующей способности за счет изменения угла между направлением армирования и приложения нагрузки. Максимум логарифмического декремента затуханий приходится на углы 15-30°.

Сочетание высокой жесткости, усталостной и вибрационной прочности делает углепластики перспективным материалом для конструкций, которые работают в условиях возможного возникновения флаттера (обшивки самолетов, лопасти вентиляторов двигателей и т. п.), и для других деталей летательных аппаратов.

Характерная особенность углепластиков - высокая теплопроводность, которая зависит от объемной доли и ориентации волокон, а также от направления теплового потока. Так, теплопроводность однонаправленного углепластика на эпоксидном связующем в направлении оси волокон составляет около 13 ккал/(м · °С · ч), что близко к теплопроводности титана, а в перпендикулярном направлении она равна 0,54-0,80 ккал/(м · °С · ч), что всего в 1,5-2

раза выше, чем у стеклопластиков.

Коэффициент линейного расширения высокомодульных однонаправленных углепластиков в продольном направлении близок к нулю, а в интервале 120-200 °С даже отрицателен ($-0,5 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$). Поэтому размеры изделий из углепластика при нагреве и охлаждении изменяются очень мало.

Углепластики обладают довольно высокой электропроводностью, что позволяет применять их как антистатические и электрообогревающие материалы.

В некоторых случаях применение в качестве наполнителя только углеродных волокон не обеспечивает необходимую вязкость, эрозионную стойкость, прочность при сжатии, растяжении и сдвиге. Тогда связующие совместно армируют углеродными и стеклянными или углеродными и борными волокнами. Комбинированное армирование позволяет расширить диапазон значений прочности, жесткости и плотности ПКМ. Полимерные материалы, армированные углеродными и стеклянными волокнами, называют углестеклопластиковыми или карбостекловолокнистыми. Полимерные материалы, в которых в качестве наполнителя используются углеродные и борные волокна, называют углеборопластиковыми или карбобороволокнистыми.

Применяются углепластики в таких отраслях техники, как космонавтика, авиация и ядерная техника. Относительно высокая (по сравнению со стеклопластиковыми и металлами) стоимость этих ПКМ, обусловленная недостаточными масштабами производства, что не является ограничением для этих отраслей техники.

Из углепластиков производят конструкции, работающие на устойчивость под воздействием внешнего изгибающего момента, давления или осевого сжатия. К ним относят лопасти несущего винта вертолетов; корпуса компрессоров, вентиляторные лопасти; диски статора и ротора компрессора низкого давления авиационных двигателей. Применение в этих узлах углепластиков взамен металлов позволяет на 15-20 % снизить массу двигателя. Замена металлических нервюр, стрингеров, лонжеронов, закрылков углепластиковыми снижает массу конструкций на 30-50 %.

Из ориентированных углепластиков изготавливают балки для пола кабин самолетов, крышки люков, законцовки крыльев.

В космической технике углепластики применяют для панелей солнечных батарей, баллонов высокого давления, теплозащитных покрытий.

ПКМ с углеродными волокнами используют в качестве конструкционных радиационностойких материалов для рентгеновской аппаратуры и космических приборов, изготовления контейнеров, используемых в ядерной технике.

Химическая стойкость углепластиков позволяет применять их в производстве кислотных насосов, уплотнений и т.п.

Углеродные волокна имеют низкий коэффициент трения, и это дает возможность использовать их в качестве наполнителя для различных связующих, из которых производят подшипники скольжения, прокладки, втулки, шестерни.

Боропластики (бороволокниты) - это ПКМ, в которых в качестве арматуры используют борные волокна.

Диаметр борных волокон 90-150 мкм, в то время как диаметр элементарных углеродных волокон 5-7 мкм. Борную арматуру применяют в виде элементарных нитей, однонаправленных лент различной ширины, листового шпона и тканей.

Плотность боропластиков ($2,0-2,2 \text{ т/м}^3$)- выше, чем углепластиков. Но большой диаметр волокон обеспечивает большую устойчивость изделий из них под действием сжимающих нагрузок. Прочность боропластиков при сжатии на 20-30 % выше, чем при растяжении, тогда как в углепластике наблюдается обратное явление. Различие в прочности боропластиков при сжатии и растяжении связано с тем, что имеющиеся на поверхности волокон дефекты по-разному ведут себя под действием сжимающих и растягивающих нагрузок.

Наибольшую прочность и жесткость удается реализовать в однонаправленных боропластике вдоль оси волокон (табл. 25).

Прочность и модуль упругости ПКМ с увеличением

объемной концентрации борных волокон линейно возрастают, достигая максимального значения при наполнении 65-70 об. %, тогда как в углепластиках оптимальная концентрация волокон на 5 - 10 об % ниже.

Если связующее отверждено не по оптимальным режимам и в нем есть поры, прочность такого боропластика при растяжении, сжатии и сдвиге резко снижена. Существенно ухудшаются прочностные свойства в направлении армирования и если имеются искривления волокон.

Таблица 25 - Свойства однонаправленных боропластиков [12]

Показатели	Разрушающее напряжение при растяжении для волокон с			
	$(\sigma_{в})_f = 200-280$ МПа		$(\sigma_{в})_f = 280-350$ МПа	
	при температуре			
	20 °С	200 °С	20 °С	200 °С
Разрушающее напряжение, МПа, при:				
растяжении	1200	950	1200	980
сжатии	840	730	1160	1020
изгибе	1200	1120	1750	1700
сдвиге	45	25	60	45
Модуль упругости, ГПа, при:				
растяжении	240	207	250	240
сдвиге	6,3	4,0	9,8	5,1
Относительное удлинение при растяжении, %	0,6-0,7	-	0,35	0,45
Ползучесть при растяжении (напряжение 50 МПа), %	0,25	0,16*	0,22	0,3
Длительная прочность (500 ч), МПа	850	680	1350	1060
Предел выносливости при изгибе на базе 10^7 циклов, МПа	360	340	400	350
Ударная вязкость, МДж/м ²	4,5	-	9,0	-
Логарифмический декремент затухания колебаний, %	0,5	3,2	0,5	3,5
Коэффициент Пуассона	0,24	-	0,22	-
Примечание. Значение, обозначенное звездочкой, получено при напряжении 20 МПа				

Недостатком однонаправленных боропластиков, как и других ПКМ с такой текстурой, является низкая прочность и жесткость в направлениях, перпендикулярных к оси волокон. Чтобы повысить эти характеристики, используют перекрестное армирование с расположением слоев под углами 90 °, 60 ° и 45 °. Перекрестно армированные

боропластики имеют меньшую анизотропию свойств. Так, если у однонаправленных бороволокнитов отношение модулей упругости в направлении армирования и в перпендикулярном к нему направлении составляет 8-10, то жесткость ПКМ с текстурой 1 : 1 или 1:1:1 (армирование под углом 60°) одинакова в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Однако у таких материалов модуль упругости почти в 2 раза меньше, чем у однонаправленных вдоль оси армирования.

ПКМ с борными волокнами имеют высокие значения усталостной прочности, который практически не зависит от температуры испытаний в пределах работоспособности связующего. Сочетание хороших демпфирующих характеристик с повышенной усталостной прочностью делает целесообразным применением боропластиков в изделиях, работающих в условиях вибрации.

Как и для углепластиков, для боропластиков в качестве связующих наиболее широко используются эпоксидные смолы. Если температура эксплуатации материала выше 200 °С, то используют кремнийорганические, полиимидные или другие высокотемпературные связующие. ПКМ на их основе уступают эпоксидоропластикам по прочности и жесткости при низких температурах, но превосходят при повышенных. Термостойкие связующие для отверждения требуют применения больших давлений и высоких температур; сложно обеспечить и отсутствие в них пор, пористость может достигать до 7-20 %.

Борные волокна относятся к классу полупроводников, что позволяет получать в армированных ими ПКМ сравнительно высокие значения тепло- и электропроводности.

Оптимизация свойств боропластиков (повысить пластичность и ударную вязкость при достаточно высокой прочности) возможна армированием связующих совместно борными и другими волокнами, например стеклянными или углеродными. При этом следует учесть, что предельное удлинение борных волокон составляет 0,5-0,7%, тогда как стеклянные разрушаются при деформации 1-2%. Кроме этого, в силу различия модулей упругости волокна из разных материалов воспринимают на себя различную до-

лю общего приложенного напряжения. Поэтому прочность и упругие свойства боростеклопластиков с малыми концентрациями стеклянных волокон определяются свойствами борных волокон, а при малых концентрациях борных волокон - свойствами стеклянных волокон.

Свойства боропластиков (модуль упругости, логарифмический декремент затуханий, ударная вязкость, проводимость) с уменьшением относительной доли борных волокон изменяются от свойств боропластиков до свойств стеклопластиков. Аналогично ведут себя и углеборопластики.

Применяются боропластики, как и углепластики, в космической и авиационной технике. Их высокая прочность и жесткость при сжатии используются при конструировании несущих частей летательных аппаратов - балок, панелей, стрингеров и т. п. Например, если металлическая двутавровая балка работает на изгиб, то ту ее полку, на которую действуют сжимающие напряжения, усиливают пластинами из боропластика, а другую полку, работающую на растяжение, упрочняют углепластиком. Масса такой балки на 20-30% ниже, чем масса балки из алюминиевых сплавов при одинаковой несущей способности.

В настоящее время проектируется применение боропластиков в лопастях несущих и хвостовых винтов и в трансмиссионных валах вертолетов, в стойках шасси, отсеках фюзеляжа, обшивке крыльев самолетов, в дисках компрессоров газотурбинных двигателей. В перспективе использование боропластиков в корпусных деталях, работающих при всестороннем или одноосном сжатии, в трубах, сосудах внутреннего давления. Замена металлических изделий боропластиковыми позволяет снизить их массу, повысить удельную жесткость, статическую прочность, предел выносливости и вибропрочность.

Металлопластики — это ПКМ, содержащие в качестве наполнителя металлические волокна.

Наиболее широко как наполнитель для металлопластиков применяют стальную проволоку. Она недорога, промышленностью выпускается в широких масштабах, при технологических операциях практически не теряет своих характеристик.

По сравнению с другими ПКМ металлопластики имеют повышенную ударную вязкость и статическую устойчивость, меньшее рассеивание свойств, высокую эрозионную стойкость.

Недостаток металлопластиков, армированных стальными проволоками, - их высокий удельный вес (до 5 т/м^3). Поэтому удельная прочность у них ниже, чем у боро-, угле- и стеклопластиков, а удельная жесткость приближается к последним. Этому недостатка лишены металлопластики, армированные бериллиевой проволокой. Их удельный вес – $1,7 \text{ т/м}^3$ при модуле упругости 23 ГПа и пределе прочности свыше 100 МПа. Однако для того чтобы металлопластики, в которых они используются как наполнитель, оказались конкурентоспособными с другими конструктивными ПКМ, необходимо повысить пластичность бериллиевых проволок. Кроме того, бериллий токсичен, поэтому при работе с ним необходимо соблюдать специальные меры техники безопасности.

Металлические волокна часто добавляют в боро- или углепластики. Это повышает вязкость разрушения, сопротивление распространению трещин, эрозионную стойкость, теплозащитные характеристики.

Карбидопластики - это ПКМ, содержащие в качестве наполнителя волокна карбидов. В настоящее время исследуются свойства связующих с волокнами карбида кремния SiC.

Карбидопластики имеют несколько меньшую прочность, чем боропластики, но больший модуль упругости. Это вызвано тем, что производимые в настоящее время волокна SiC менее прочны при низких температурах, чем борные, но обладают большей жесткостью. Однако существенного выигрыша в удельной жесткости карбидопластики перед боропластиковыми они не имеют, так как их плотность несколько выше, чем у борных волокон. С совершенствованием технологии производства волокон SiC их прочность может быть сравнима с прочностью волокон бора.

Использовать волокна SiC в качестве наполнителя целесообразно для термостойких связующих. Преимущество карбидокремниевых волокон перед борными в их

меньшей чувствительности к повышению температуры, большей высокотемпературной прочности и длительной прочностью. Поэтому карбидопластики, вероятнее всего, найдут применение в качестве материалов для изделий высокотемпературного назначения.

Органопластики (органоволокниты) - это ПКМ, содержащие в качестве наполнителя органические волокна.

В начале развития органопластиков их армировали природными органическими волокнами - хлопчатобумажными, льняными, джутовыми, целлюлозными. Однако недостаточно высокий уровень прочности, жесткости, термостойкости и дефицитность природных волокон привели к постепенному вытеснению их синтетическими волокнами - капроном, найлоном, лавсаном и др. Отличительные особенности органопластиков - их низкая плотность ($1,0-1,4 \text{ т/м}^3$), высокая стабильность свойств, низкая пористость, повышенная пластичность и ударная вязкость, низкая теплопроводность (в 2—3 раза ниже, чем у стеклопластиков).

В последние годы разработаны новые типы органических волокон, из которых наиболее прочными и жесткими являются волокна на основе ароматических полиамидов. При концентрации этих волокон 60 об % однонаправленные органопластики на эпоксидной основе имеют плотность $1,36 \text{ т/м}^3$, прочность при растяжении вдоль волокон 140 МПа, а поперек волокон - 2,8 МПа, модуль упругости при сжатии 8,5 ГПа вдоль волокон и 0,56 ГПа - поперек волокон. Удельная прочность у этих органопластиков при растяжении вдоль волокон выше, чем у стекло- и углепластиков, однако по жесткости они уступают последним.

Недостаток органопластиков - их низкая прочность при сжатии.

Ударная вязкость органопластиков с найлоновыми волокнами достигает 20 кДж/м^2 , с волокнами на основе ароматических полиамидов до $30-50 \text{ кДж/м}^2$.

Иногда находят применение так называемые самоармированные органолокниты. Это ПКМ, в которых матрица и арматура имеют одинаковый химический состав, но

различную структуру. Так, полиимидные смолы армируют полиимидными волокнами. Поскольку материалы в виде тонких нитей намного более прочны, чем массивные тела, прочность самоармированной смолы выше, чем неармированной.

В качестве наполнителя используют органические волокна совместно и с другими типами волокон - стеклянными, углеродными, борными и др. Это позволяет регулировать свойства ПКМ в широких пределах.

Органопластики широко используют в качестве конструкционных материалов. Их применение в сотовых конструкциях, панелях пола и потолка, дверях, перегородках, передних и задних стойках крыльев самолетов позволяет резко снизить массу конструкций и увеличить их полезную мощность. Органопластики широко применяют в электро- и радиотехнике для изготовления корпусов приборов, радиопрозрачных обтекателей антенн, изоляторов. Их используют и в теплозащитных устройствах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адрова Н.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., и др. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. – Л.: Наука, 1968. – 210 с.
2. Берлин А.А. Современные полимерные композиционные материалы. Соровский образовательный журнал «Химия», 1995, № 1, с. 57-65.
3. Композиционные материалы. Справочник. Под редакцией Д.М. Карпиноса. Киев, «Наукова думка», 1985, с. 592.
4. Конкин И.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – Хим. Волокна, 1977, № 3, с. 65-66. (таблица 20)
5. Конструкционные свойства пластмасс / Под ред. Э. Бера. – М. : Химия, 1967. – 463 с.
6. Кребер М.Л. Композиционные материалы. Соровский образовательный журнал «Химия», 1999, № 5, с. 33-41.
7. Лахтин Ю.М., Леонтьев В.П. Материаловедение. М.: «Машиностроение», 1972, 510 с.
8. Липатов Ю.С. Физико-химия наполнены полимеров. – Киев: Наукова думка, 1967. – 233 с.
9. Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений. Б.Н. Арзамасов, И.И. Сидорин, Г.Ф. Косолапов и др.; Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. 2-е изд., испр. и доп. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.
10. Меткалф А.Г. Введение в обзор. – В кн.: Композиционные материалы с металлической матрицей/Под ред. К. Крейдера. М.: Машиностроение, 1978, с. 2777-337. (композиц. Материалы; Т. 4).
11. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М. : Химия, 1978. – 310 с.
12. Новые композиционные материалы. Д.М. Карпинос, Л.И. Тучинский, Л.П. Вишняков. Киев, «Высшая школа», 1977, с. 312.
13. Новые материалы. Под научн. ред. Ю.С. Карабасова. – М.: МИСИС. – 2002. – 736 с.
14. Новые поликонденсационные полимеры/под ред. З.А. Роговина, П.М. Валецкого. – М.: Мир, 1969. –

- 296 с.
15. Справочник по композиционным материалам: В 2-х кн. Кн. 1/ Под ред. Дж. Любина; Пер. с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта; Под ред. А.Б. Геллера. – М.: Машиностроение, 1988. 448 с.
 16. Справочник по композиционным материалам: В 2-х кн. Кн. 2/ Под ред. Дж. Любина; Пер. с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта; Под ред. А.Б. Геллера. – М.: Машиностроение, 1988. 584 с.
 17. Телешов Э.Н., Праведников А.Н. Пути создания и итоги освоения термостойких пластических масс. – Пласт массы, 1973, № 2, с. 3-8.
 18. Фрейзер А.Г. Высокостойкие полимеры : Пер. с англ. – М. : Химия, 1971. – 294 с.
 19. Энциклопедия полимеров: В 3-х томах/ Под ред. В.А. Карагина, В.А.Карабанова. – М. :Сов. Энциклопедия., 1972-1977. – Т. 1-3.
 20. Юдкин Б.И., Хлебников Б.М., Олейникова К.Н. и др. Отечественный полифениленоксидапилокс. – Пласт. Массы, 1973, № 2, с. 41-45.
 21. Jones R. Vernon nevest thermoplastic PPS. Hydrocarbon Proc., 1972, 51 N 11, pp. 89-91.

Навчальне видання

Юскаєв Володимир Борисович

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Редакторы:

Комп'ютерне верстаня: В.Б. Юскаєв

Підп. до друку

Формат 60×84/16. Папір офс. Друк офс.

Ум. друк. арк. . Обл.-вид. арк. . Ум. фарбопбовідб. .

Тираж пр. Вид. № .

Видавництво СумДУ при Сумському державному університеті

40007, Суми, вул. Р.-Корсакова, 2

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру

ДК № 2365 від 08.12.2005 р.

Надруковано у друкарні СумДУ

40007, Суми, вул. Р.-Корсакова, 2