

Лекция 13

1. Композитные материалы

Композитные материалы

Зернистый наполнитель композиционных материалов

Алмаз – материал, имеющий наибольшую твердость среди всех природных веществ, шлифуется только собственным порошком. Разработано искусственное получение алмазов из графита при температуре 2000 °С и давлении 5300 МПа. Образующиеся мелкие кристаллы применяют для изготовления режущих инструментов. Около 80% производимых технических алмазов используется в качестве наполнителя КМ инструментального назначения. По крупности зерна алмазные порошки делят на три группы:

- ✓ шлифпорошки с размером зерна выше 50 мкм (контроль размера зерен осуществляется методом ситового отсева);
- ✓ микропорошки с размером зерен менее 50 мкм (размер зерен контролируют с помощью оптического микроскопа);
- ✓ субмикропорошки с размером зерен менее 1 мкм (для контроля размера зерен используют электронный микроскоп).

Шлифпорошки используют для изготовления инструмента на органической, керамической или металлической связке для особо тяжелых условий обработки: резки и обработки железобетона, бурения горных пород, а также правки абразивных кругов и твердосплавного инструмента.

Микропорошки используют для изготовления инструмента, шлифовальных паст и суспензий. Инструмент рекомендуют для обработки стекла и других хрупких материалов. Порошки используют при обработке алмазов, корунда, специальной керамики и других труднообрабатываемых и особо твердых материалов.

Субмикропорошки используют для получения максимального класса чистоты обработки поверхности полупроводниковых материалов и специальных зеркал для лазерной техники.

Композитные материалы

Наполнитель композиционных материалов

Зернистый наполнитель композиционных материалов

Кубический нитрид бора является кристаллографическим аналогом углерода, электронные свойства химической связи атомов В–N во многом схожи со связью между атомами углерода С–С. Свойства нитрида бора с тетраэдрической ячейкой кристаллической решетки схожи со свойствами алмаза. Кубический нитрид бора также имеет высокую твердость, лишь немногим уступая алмазу. Однако, в отличие от алмаза, он абсолютно инертен к окислительным средам как при нормальных, так и повышенных температурах. Кубический нитрид бора сохраняет высокую твердость при повышенных температурах, его красностойкость составляет 1500 °С. Отмеченные отличия дают кубическому нитриду бора определенные преимущества при использовании в качестве абразивного материала.

Кубический нитрид бора получают искусственно по технологии, аналогичной производству синтетических алмазов. Под воздействием высоких температур и давлений гексагональная кристаллическая решетка нитрида бора превращается в кубическую кристаллическую решетку с тетрагональной ячейкой. Кубический нитрид бора, как и алмаз, получается в виде отдельных зерен. Полученный порошок используют в производстве КМ в составе шлифовальных и отрезных кругов на органической, керамической или металлической связке.

Композитные материалы

Наполнитель композиционных материалов

Волокнистый наполнитель композиционных материалов

Естественные наполнители.

Наибольшее применение в технологии КМ находят две разновидности волокнистых наполнителей естественного происхождения – **асбест** и **волластонит**.

Асбест – название группы силикатных минералов, обладающих волокнистым строением.

Волокна асбеста состоят из множества плотно упакованных полых микрофибрилл с наружным диаметром до 40 нм и диаметром полости около 5 нм.

Прочность асбестовых волокон достаточно высокая. Предел прочности при растяжении лучших сортов асбеста превышает 3000 МПа, что в 5 раз выше прочности наиболее распространенной в машиностроении стали 45. Однако изгиб, скручивание и другие виды деформации в процессе добычи и последующей переработки асбеста существенно снижают его прочность.

Прочностные свойства асбестовых волокон сохраняются до 400 °С, затем начинают снижаться и при 600 °С волокна теряют свою прочность и легко растираются в порошок. При нагреве до 1450 °С асбест плавится.

Асбест негорюч, инертен к воздействию щелочей, но не стоек в среде кислот. На него не действуют солнечная радиация, кислород, озон, он не растворим в воде.

Введение асбеста в матрицу повышает прочность КМ, а также предотвращает трещинообразование как в процессе изготовления, так и при эксплуатации материала. Асбестовый наполнитель вводят в матрицу из цемента, каучука, битума, маслосмоляных смесей и др.

Волластонит (химическая формула CaSiO_3) – природный минерал, состоит из кристаллов игольчатой формы, имеющих белый цвет. Добыча его организована в промышленном масштабе. На долю волластонита как природного наполнителя приходится до 15% общего расхода наполнителей, используемых в промышленности пластмасс.

Композитные материалы

Волокнистый наполнитель композиционных материалов

Искусственные наполнители.

Сырьем для получения волокнистых наполнителей могут служить разные исходные вещества. Наибольшее применение в технологии КМ получили металлические, стеклянные, полимерные, углеродные, корундовые, карборундовые и борные волокна. Усредненные характеристики их физико-механических свойств представлены в табл.

Высокопрочная металлическая проволока является одним из самых доступных видов волокон. В качестве наполнителя она используется, главным образом, в сочетании с металлической и керамической матрицами.

Для армирования металлов рекомендуется проволока из нержавеющей стали. К ее достоинствам относится менее интенсивное, по сравнению с углеродистыми сталями, взаимодействие с металлической матрицей. При использовании наиболее широко употребляемой алюминиевой матрицы в процессе изготовления КМ возможно образование хрупкого интерметаллида $FeAl_3$, который образуется преимущественно в результате взаимодействия алюминия с ферритной фазой и существенно менее активно с аустенитной и мартенситной структурами.

Поэтому для изготовления наполнителя металлических матриц используют также хромоникелевые сплавы аустенитного и мартенситного классов. Прочность мартенситной проволоки в 1,5 раза выше, чем аустенитной. Однако вследствие отсутствия фазовых превращений при нагревании аустенитная проволока способна воспринимать нагрузки при повышенных температурах.

Проволоку с высокими физико-механическими показателями получают также из никелевых, ферроникелевых и кобальтовых сплавов.

Композитные материалы

Волокнистый наполнитель композиционных материалов

Таблица: Характеристика волокнистого наполнителя композиционных материалов

Материал наполнителя	Диаметр волокна, мкм	σ_b , ГПа	E, ГПа	ρ , г/см ³
Сталь	150	3,5	200	7,9
Стекло	10	4,0	85	2,5
Кевлар	15	4,5	150	1,4
Углерод:				
высокопрочный	7	5,5	300	1,8
высокомодульный	7	3,0	650	2,0
Карборунд	120	3,0	430	3,2
Бор	100	3,5	400	2,6
Нитевидные кристаллы:				
корунда	–	30	1000	3,8
карборунда	–	40	800	3,2

Композитные материалы

Волокнистый наполнитель композиционных материалов

Прочность проволоки из нержавеющей стали находится в среднем на уровне 2500 МПа. Легирование стали кобальтом позволяет существенно повысить ее прочность. Например, прочность проволоки из стали, легированной 2% кобальта, около 4000 МПа, а при введении в сталь 4% кобальта ее прочность достигает 5000 МПа.

Титановая проволока имеет высокую удельную прочность, относительную инертность, сохраняет прочностные характеристики до температур 400 °С. Прочность проволок из титановых сплавов находится на уровне 1700 МПа. Широкому использованию титановой проволоки в качестве упрочняющего наполнителя КМ препятствует техническая сложность и высокая трудоемкость их производства, а также трудности обеспечения прочности адгезионного контакта с металлической матрицей.

Технологические трудности характерны и для производства бериллиевой проволоки. Однако, несмотря на эти трудности, а также на токсичность бериллия, проволока из него привлекает большое внимание вследствие высоких значений удельной прочности и модуля упругости. Прочность бериллиевой проволоки находится на уровне 1400 МПа, что при плотности бериллия 1,8 г/см³ соответствует удельной прочности до 80 км. Удельная жесткость бериллиевой проволоки достигает 16 тыс. км.

Молибденовая и вольфрамовая проволоки привлекают внимание вследствие высоких предела прочности и модуля упругости при высоких температурах. Молибденовая проволока имеет предел прочности около 2500 МПа. Проволока из вольфрамового сплава имеет наиболее стабильную прочность в широком температурном интервале. Предел прочности вольфрамовой проволоки находится на уровне 5000 МПа.

Композитные материалы ***Волокнистый наполнитель композиционных материалов***

Стекланные волокна изготавливают из расплавленного стекла методом вытягивания или раздува стеклянной струи, которые в зависимости от способа формирования называют соответственно непрерывными или штапельными волокнами.

Для получения *непрерывного волокна* расплав стекла пропускают через отверстия (фильеры) диаметром около 1 мм. Выходящая из фильеры нить наматывается на быстро вращающийся барабан. В процессе намотки нить вытягивается в волокно диаметром около 10 мкм. Отдельные волокна соединяются в одну прядь, в которой может содержаться до 100 волокон. Чтобы волокна не слипались одно с другим и для защиты их от разрушения при трении одного о другое, детали перерабатывающего оборудования и поверхность волокон в процессе их вытягивания из нити покрывают замасливателем.

Замасливатель уменьшает адгезию между волокном и полимером, ухудшая свойства стеклопластиков. Поэтому в технологию композиционного материала вводят операцию термохимического удаления замасливателя и нанесения на их поверхность *аппрета*, чаще всего на кремнийорганической основе. Аппрет резко повышает адгезию стеклянного волокна со связующим полимером.

Штапельные волокна получают путем раздувания струй расплава стекла воздухом или паром на короткие волокна диаметром до 20 мкм. Прочность штапельных волокон в 2–3 раза меньше прочности непрерывных волокон вследствие отсутствия у штапельных волокон ориентационного эффекта.

Для использования КМ при повышенных температурах применяют кварцевое волокно. Его получают путем вытяжки кварцевых стержней, нагретых до пластического состояния. Максимальное значение прочности кварцевых волокон диаметром 0,8 мкм достигает 10000 МПа. Прочность кварцевых волокон сохраняет высокое значение при повышенных температурах.

Композитные материалы

Волокнистый наполнитель композиционных материалов

Органические волокна имеют промышленную основу для крупнотоннажного производства. Среди них наиболее перспективны волокна на основе ароматического полиамида (материал известен под названием *кевлар*).

Волокна из ароматического полиамида обладают высокой химической стойкостью, не взаимодействуют с органическими растворителями, а также с моторным топливом и смазками. Они не плавятся и не подвергаются деструкции до 400 °С и сохраняют длительную прочность при температурах до 200 °С. То, что они негорючи, имеет большое практическое значение.

К недостаткам волокон из ароматического полиамида следует отнести их неустойчивость к воздействию щелочей и к кипячению в воде. Они также подвержены старению под действием ультрафиолетового излучения.

Углеродные волокна получают путем термической обработки полимерных волокон из вискозы или полиакрилонитрила, последние сокращенно называют ПАН-волокна. Текстильной переработке углеродных волокон препятствует их низкая пластичность и хрупкость, поэтому текстильная форма углеродных волокнистых материалов закладывается на стадии исходных полимерных волокон.

Вискозные волокна перерабатывают в углеродные волокна преимущественно в виде тканых структур, а ПАН-волокна используют в виде текстильных нитей. Углеродные волокнистые материалы выпускают в виде непрерывных нитей, жгутов, войлока, лент, тканей разного ассортимента, трикотажных изделий технического назначения и т.д.

При выборе сырья для производства углеродного волокна необходимо учитывать, что для вискозного волокна сырьевая база более развита, чем для ПАН-волокон, но ПАН-волокна имеют более высокий выход углерода в процессе карбонизации. В процессе термодеструкции ПАН-волокон выделяется значительное количество ядовитого, соединения HCN (синильной кислоты) утилизация которого значительно усложняет аппаратное оформление технологического процесса термической обработки.

Для получения углеродных волокон используют также нефтяной пек, лигнин и фенольные смолы, которые обеспечивают более низкую прочность и упругость, но имеют значительно более низкую себестоимость.

Композитные материалы

Волокнистый наполнитель композиционных материалов

Технологический процесс получения углеродных волокон основан на термическом разложении исходных органических волокон в строго контролируемых условиях. В процессе карбонизации происходит удаление летучих веществ из исходного органического полимера, которое сопровождается уменьшением диаметра волокна.

Термическая переработка органических волокон в углеродные осуществляется в две стадии: карбонизация при температурах около 1000 °С и графитация при температурах около 2500 °С. Волокна, подвергнутые только первой стадии термической обработки, называют *карбонизованными* волокнами, а волокна, прошедшие обе стадии – *графитированными*.

Прочность углеродных волокон пропорциональна прочности исходных органических волокон, причем по прочности как карбонизованное, так и графитированное волокно превосходит исходное.

Углеродные волокна выпускают в виде жгута, состоящего из десятков тысяч отдельных волокон – *филаментов* – диаметром около 7 мкм. Филамент, в свою очередь, состоит из нескольких тысяч микрофибрилл 1 (рис. а), взаимноориентированное расположение которых частично является слепком надмолекулярной структуры исходного полимера и частично привнесено вытяжкой исходного волокна в процессе термической обработки. Степень ориентации анизотропного углеродного волокна регулируют путем искусственного вытягивания волокна в процессе термической деструкции. С увеличением степени вытягивания возрастают прочность и жесткость волокна.

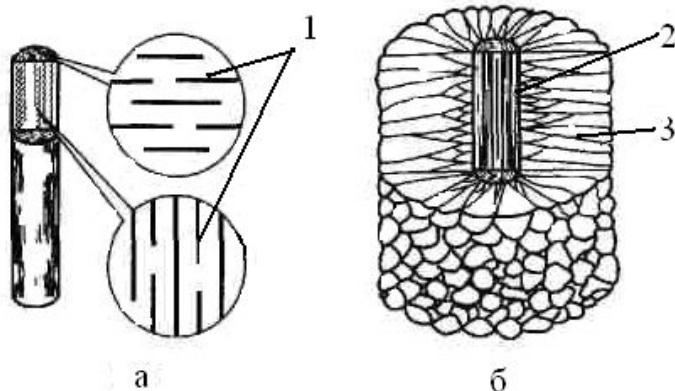


Схема строения углеродного (а) и борного (б) волокон:
1 – микрофибриллы; 2 – вольфрамовая проволока;
3 – борные волокна

Композитные материалы

Волокнистый наполнитель композиционных материалов

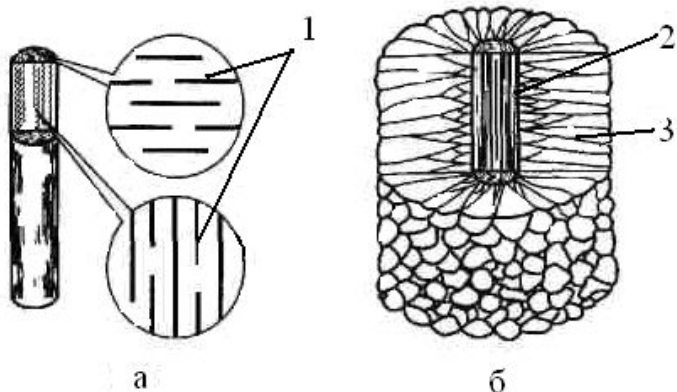


Схема строения углеродного (а) и борного (б) волокон:
1 – микробибриллы; 2 – вольфрамовая проволока;
3 – борные волокна

Борные волокна получают путем химического осаждения бора из газовой фазы на вольфрамовую проволоку 2 (рис. б). В качестве подложки используют вольфрамовую проволоку диаметром около 10 мкм. Диаметр борных волокон 3 зависит от продолжительности и технологических параметров процесса. Наиболее распространенный диаметр борных волокон около 100 мкм. Лучшие образцы борного волокна имеют свойства, указанные в табл.

Характерной особенностью борных волокон является их высокая твердость. По твердости бор занимает второе место после углерода в модификации алмаза среди элементов Периодической системы. Микротвердость борных волокон составляет 35000 Мпа.

Следует отметить разницу температурных коэффициентов линейного расширения вольфрама и бора, что вызывает большие внутренние напряжения (величина их в некоторых случаях превышает предел прочности борного покрытия, что приводит к образованию радиальных трещин).

Композитные материалы

Волокнистый наполнитель композиционных материалов

Для нитевидных кристаллов характерна обратно пропорциональная зависимость прочности от диаметра, что объясняется уменьшением числа дефектов с уменьшением размера кристалла. Наибольшее влияние на прочность оказывают дефекты боковой поверхности кристалла. Их устранение путем химического полирования повышает предел прочности при существенном уменьшении разброса данных параллельных определений.

Несмотря на отмеченные недостатки нитевидные кристаллы рассматриваются в качестве наиболее перспективного высокопрочного наполнителя для производства КМ будущего.

При соответствующих усилиях отмеченные недостатки технологии нитевидных кристаллов вполне могут быть преодолены. Об этом свидетельствует практический опыт успешного использования нитевидных кристаллов в системе теплозащиты космических аппаратов «Шаттл» и «Буран».

Рекордное значение предела прочности на растяжение нитевидных кристаллов составляет 41378,6 МПа (4218 кг/мм²). Оно достигнуто на усах карборунда, выращенных в лабораторных условиях. Данное число указывает на поразительные свойства усов, оно означает, что на нить площадью поперечного сечения 1 мм², т.е. нить диаметром чуть более 1 мм, подвешен груз массой 4 т и нить этот груз выдерживает. К грузу можно добавить еще массу 200 кг и нить не разорвется, и только после следующего дополнительного нагружения массой 18 кг нить не выдерживает и разрывается.

Композитные материалы

Волокнистый наполнитель композиционных материалов

Однако достигнутые показатели физико-механических свойств нитевидных кристаллов значительно ниже теоретических значений, которые можно приближенно оценить по формуле:

$$\sigma_{\text{в}}^{\text{т}} = \frac{E}{\alpha},$$

где $\sigma_{\text{в}}$ – теоретическое значение предела прочности при растяжении (временного сопротивления) материала; E – модуль упругости.

Несоответствие теоретических и экспериментальных значений предела прочности вызвано наличием в реальных кристаллах дефектов строения.

При оценке теоретического значения предела прочности при растяжении материала исходят из предположения, что кристаллическая решетка материала имеет идеальное строение и разрыв атомарных связей кристаллической решетки происходит одновременно. Однако реальные материалы разрушаются по дислокационному механизму, что означает последовательный разрыв атомарных связей в процессе перемещения дислокации.

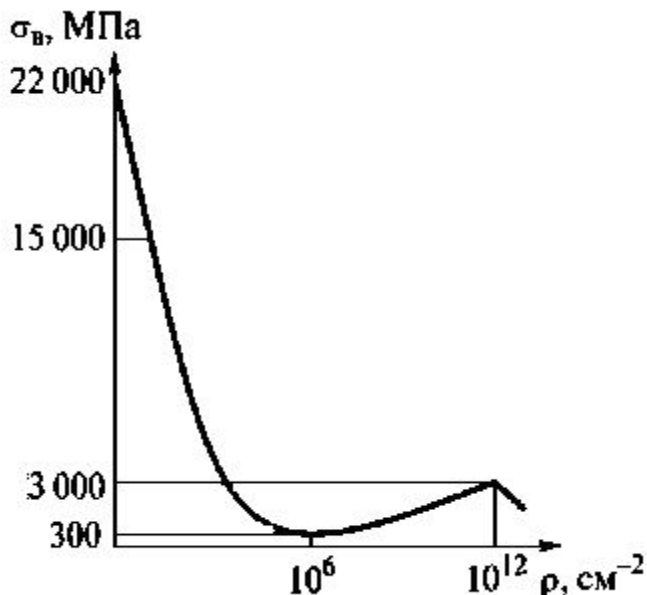
Композитные материалы

Волокнистый наполнитель композиционных материалов

Прочность реального материала может быть повышена за счет увеличения плотности дислокаций или уменьшения числа дефектов. Зависимость предела прочности при растяжении от плотности дислокаций в железе (см. рис.) подтверждает этот вывод.

Повышение плотности дислокаций тормозит их продвижение под воздействием приложенной нагрузки, что приводит к повышению физико-механических свойств материала. Традиционные способы упрочнения материалов основаны на повышении плотности дислокаций разнообразными технологическими приемами, которые нашли отражение на правой ветви, приведенной на рис. зависимости.

Предел повышения прочности материалов традиционными технологическими приемами соответствует плотности дислокаций $\rho = 10^{12} \text{ см}^{-2}$. При большей плотности дислокаций в материале возникают трещины и он перестает представлять интерес для технического применения в качестве конструкционного материала.



Левая ветвь кривой отображает повышение прочности материала в результате *уменьшения числа дефектов*. Основным технологическим приемом снижения дефектности материала является уменьшение геометрических размеров дискретных элементов структуры материала. Предел повышения прочности материалов в данном случае ограничен лишь его теоретической прочностью.

Одним из направлений реализации перспективного направления повышения прочности материалов является рассмотренная *технология нитевидных кристаллов*

Другое направление уменьшения дефектности материала – *получение дискретных элементов структуры* материала размерами менее 100 нм, которые называют *наноструктурами*.

Влияние плотности дефектов кристаллического строения на прочность материала