



Конструкционные функциональные волокнистые КОМПОЗИТЫ

Микрюков Константин Валентинович

e-mail: тел. 231-89-39,

ikrukov@kstu.ru



ВОЛОКНА БОРА, БОРСИКА И КАРБИДА КРЕМНИЯ

- Природа БВ
- Технология получения
- Свойства
- Область применения
- Волокна карбида кремния



Фирма «Тексако эксперимент» в 1959 г. получила высокопрочное высокомодульное борное волокно методом химического осаждения из газовой фазы.

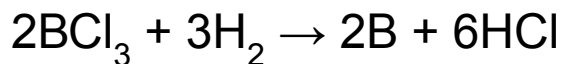
Фирме удалось показать сразу две возможности: создание процесса получения волокна с хорошими физико-механическими характеристиками методом химического осаждения из газовой фазы и получение композиционного материала на основе этого волокна и органической матрицы. Такой материал обладал высокой прочностью и требуемой жесткостью. Боропластики стали применяться в композиционных материалах для авиастроения, сделали их предвестниками целого нового и уникального класса композитов с высокими физико-механическими свойствами.

Благодаря высокой прочности, жесткости, малой плотности волокна бора, карбида кремния и борсика (B/SiC) перспективны для упрочнения матриц на основе легких металлов (Al, Mg, Ti и их сплавы).



Технология получения

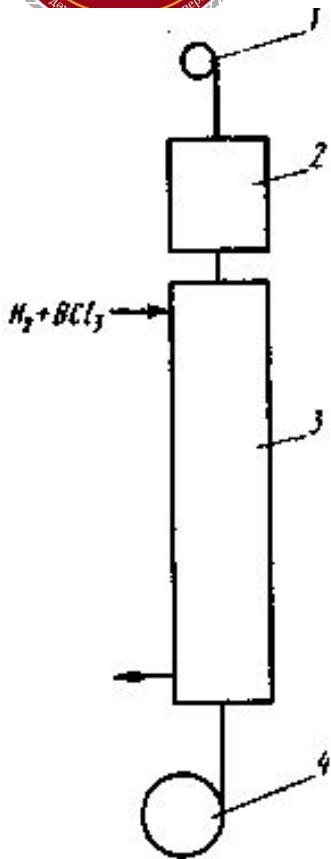
Волокна бора получают осаждением из газовой фазы бора на нагретую до температуры 1373÷1473 К поверхность вольфрамовой проволоки диаметром 12,5 мкм. Диаметр волокон, выпускаемых промышленностью, 90÷150 мкм.



1 - исходная паковка вольфрамовой проволоки; 2 - секция очистки вольфрама; 3 - секция осаждения бора в одну или несколько стадий; 4 - приемная бобина для борного волокна

Для получения высококачественного волокна требуется очень точно соблюдать технологические режимы в реакторе.

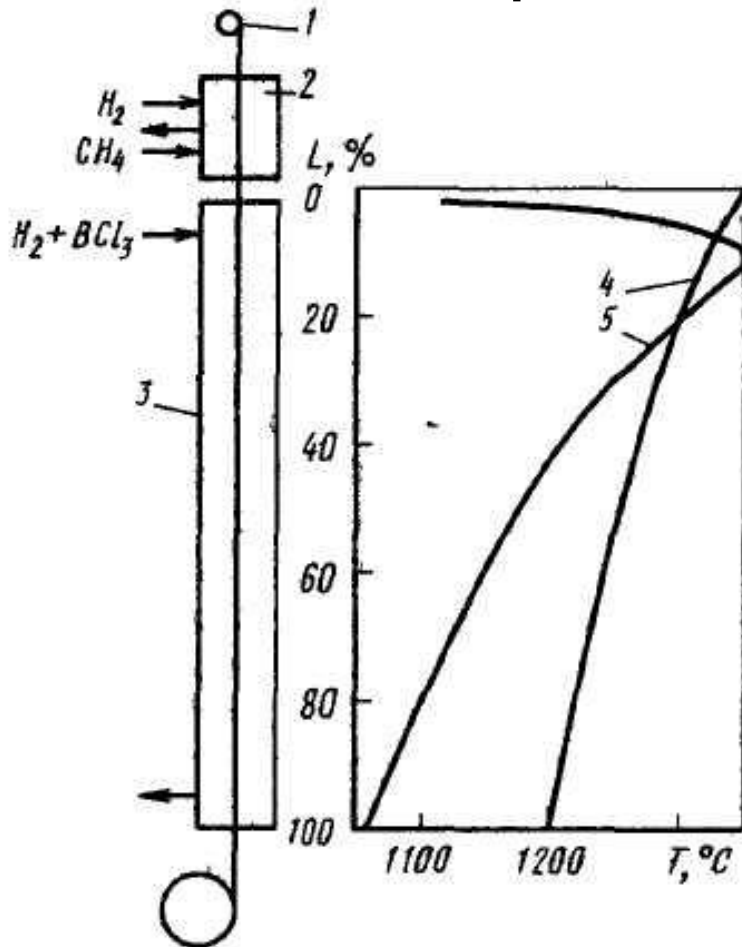
При очень высоких скоростях осаждения практически весь бор кристаллизуется и прочность волокна оказывается ниже 1379 МПа. Слишком большое уменьшение скорости осаждения также приводит к падению прочности волокна.





Технология получения

Схема осаждения и диаграмма профиля температур в бороволокнах по длине реактора



- 1 - исходная паковка УВ
- 2 - секция осаждения
пиролитического графита;
- 3 - реактор осаждения бора
- 4 - бор на углероде;
- 5 - вольфрам



Морфология борного волокна

✓ **Поверхность бороволокон имеет зернистую структуру, сходную со структурой зерен в колосе** (зерна образуются на зародышевых участках основы, которая не является абсолютно гладкой, они больше, лучше выражены и более упорядочены для боровольфрамовых, нежели для бороуглеродных волокон)

✓ **Волокна бора имеют кристаллическую структуру β -ромбической модификации, формирующейся при температуре 1473 K** (предел прочности сердцевины волокна существенно ниже предела прочности волокна в целом. сердцевина волокна нагружена большими сжимающими напряжениями, а бор – растягивающими, отсюда возникновение радиальных трещин)

✓ **Малые размеры кристаллов бора ($\sim 20 \text{ \AA}$) позволяют рассматривать его как аморфный** (при $1300\div 1400^\circ\text{C}$ бор образует локальные кристаллы существенно больших размеров, бор осаждается в виде поликристаллической формы. поликристаллическая форма приводит к низким физико-механическим свойствам волокна)

✓ **На поверхности волокон бора в направлении оси волокна, есть дефекты ответственные за хрупкое разрушение** (поверхностное травление позволяет уменьшить дефектность поверхностного слоя и увеличить прочность).

✓ **Большинство локализованных дефектов возникает в процессе получения волокна.**

✓ **Трещины в вольфрамовой основе приводят к образованию волокон с**



Физико-химические свойства БВ

Материал волокна	d, мкм	E, ГПа	G, ГПа	μ	σ_B , МПа	σ_H , МПа	δ , %
B	100	385 – 448	169 – 183	0,2-0,25	2500 – 3800	6000 – 6500	0,2-0,8
B/SiC	104 – 145	420	...	...	2980_	...	...
SiC	100	400 – 500	170	...	2000 – 4000	7000	0,3 – 0,5

Материал волокна	H_μ , 10^3 МПа	σ_{100}/σ_B	$\sigma-1/\sigma_B$	$T_{пл}$, К	ν , 10^3 кг/м ³	α , 10^{-6} К ⁻¹ в интервале температур, К	
						293 – 593	293 – 613
B	34	(0,8-0,9)	(0,6-0,7)	2323 – 2573	2500 – 2600	2,4	...
B/SiC	...	...	...	...	2760	...	5,22
SiC	33,4	...	...	2823	3300 - 3450	3,3	3,24



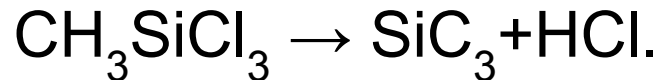
Применение

Волокна бора используются для армирования КМ в дискретном и непрерывном виде, а также в виде полуфабрикатов - предварительно подготовленных однонаправленных лент. Ввиду высокой жесткости в сетки их не перерабатывают.



Волокна карбида кремния

Борные волокна также могут быть изготовлены с покрытием из SiC или B₄C, что повышает свойства композиционных волокнистых материалов из них на основе алюминиевой или титановой матриц. Карбид кремния используют и как покрытие для повышения жаростойкости борных волокон. Это дает возможность вводить борные волокна в расплавленный алюминий. Волокна бора, покрытые тонким (3 - 5 мкм) слоем карбида кремния, называются волокна борсика.



Отличие между процессами получения борных и SiC-волокон заключается в наличии циркуляционно-очистительной системы, включающей процесс очистки, выделения и удаления продуктов олигомеризации силанов.



Свойства волокон карбида кремния

- ✓ Модуль упругости волокон SiC составляет 448 ГПа по сравнению со значением 400 ГПа для борных волокон
- ✓ Прочностные свойства SiC-волокон, так же как и борных волокон, определяются в основном наличием локальных дефектов.
- ✓ Электрические повреждения при осаждении SiC могут быть предотвращены введением кислорода (10 - 4 %), добавляемого в смесь H_2 - силан. Прочность волокон карбида кремния уменьшается выше 1000 °C, (взаимодействия вольфрама с карбидом кремния, $\alpha-W_2C$ и W_5Si_3)
- ✓ Плотность SiC, полученного методом химического осаждения, составляет 3180 кг/м³
- ✓ К преимуществам SiC - углеродных (по сравнению с SiC - вольфрамовыми) относится также их способность сохранять свои свойства при высокотемпературных воздействиях



Покрытия для борных волокон с высокими диффузионными барьерами

Борные волокна реагируют с титаном и алюминием при температурах эксплуатации композитов на их основе. Для обеспечения возможности работы с титаном или для получения сварных соединений в алюминии необходимо повысить диффузионный барьер нанесением покрытий на борное волокно.

В зависимости от технических возможностей, волокна, обычно покрывают слоем карбида кремния SiC или карбида бора B_4C .

Для создания диффузионного барьера может быть применен также нитрид бора BN (вначале формируется пленка из окиси бора B_2O_3 нагревом волокна в течение 30 с на воздухе до температуры 1000°C , затем покрытое окисью бора волокно помещают при температуре 1100°C на 30 с в атмосферу NH_3). Нитрид бора делает волокна более устойчивыми к воздействию расплавленного алюминия. Однако непосредственная связь между алюминием и пленкой BN достаточно слаба.

Ряд исследователей применили карбид вольфрама WC и карбид тантала TaC для создания диффузионного барьера на SiC -волокнах

Для создания диффузионного барьера для волокон SiC могут быть использованы также карбид гафния HfC и карбид титана TiC .



КЕРАМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

- Поликристаллические керамические волокна
- Монокристаллические керамические волокна



Поликристаллические керамические волокна

Технология получения

- плёночный метод
- экструзия
- деформация порошковых смесей

Применение

- для упрочнения металлов и керамики.
- армирование ПКМ



Свойства поликристаллических керамических волокон

Добавка	Содержание добавки, %	d , мкм	E , 10^4 МПа	$E_{уд}$, 10^3 Дж/кг	σ_B , МПа	$\sigma_{в.уд}$, 10^6 Дж/кг	δ , %	$T_{пл}$, К	γ , 10^3 кг/м ³
Волокна на основе Al_2O_3									
Без добавки	0	3	17,2	55,9	2070	66	...	2313	3,14
Без добавки*	0	20	35,0 - 38,5	88,6 - 97,4	1400 - 2100	35,5 - 53,2	0,4	2313	3,95
SiO_2 ; C	10; 2	9	19,55 - 22,64	60 - 69,5	1220 - 1530	37,7 - 47,1	0,6 - 0,7	1973	3,25
B_2O_3 ; SiO_2 **	14; 24	...	15	60	1720	76,6	...	1973	2,5
SiO_2 ; Cr_2O_3	28; 2	...	15,6	55,6	1460	52,1	...	1973	2,8
Волокна на основе ZrO_2									
Без добавки	0	6,1	34,4	72,6	2070	43	...	2923	4,84
SiO_2	33	...	9,6	15	1380	37,3	...	1973	3,7
Волокна BN									
Без добавки	0	6,6 - 7,1	9	47,8	1170 - 1380	63 - 74	1 - 2	3253	1,9
Волокна B_4C									
Без добавки	0	10	27,6 - 48	122 - 198	2070-2420	91-99	...	2723	2,3-2,5



Монокристаллические керамические волокна

Технология получения. Выращивают из расплавов методами:

- Вернейля
- Чохральского
- Тейлора
- плавающей зоны

Применение.

- упрочнение жаропрочных металлов и сплавов.



Свойства монокристаллических керамических волокон

Материал	Метод получения	d, мкм	E, 10 ⁴ МПа	E, 10 ³ Дж/кг	σ _в , МПа	σ _{в уд} · 10 ⁶ Дж/кг	T _{пл} , К	γ, 10 ³ кг/м ³
Al ₂ O ₃	Вытягивание из расплава и пламенная полировка	127 - 501	47 - 63	121-136	2410 - 4140	62 - 110	2313	3,96
Al ₂ O ₃ • Cr ₂ O ₃	Метод, плавающей зоны с лазерным нагревом	280	47	120	3400 - 4140	90 - 110	2313	4
TiC	То же	280	45	94	1540	32	3839 - 3473	4,9



НИТЕВИДНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Технология получения

- выращиванием из покрытий
- электрическом поле
- осаждением из газовой фазы химическими методами
- кристаллизацией из растворов
- вискеризацией волокон.



Свойства нитевидных кристаллов

НК	d, мкм	E, 10 ⁴ МПа	E _{уд} , 10 ³ Дж/кг	σ _в , 10 ² МПа	σ _{в.уд.} 10 ⁶ Дж/кг	T _{пл} , К	γ, 10 ³ кг/м ³
Графит	...	70100	432489	196 - 207	1000 - 1200	3923*	1,66-2,1
Пироуглерод	20	21	105	16	80	3873	2
Al ₂ O ₃	0,5-11,0	41-103	107-267	41-24,1	110-620	2313	3,96
	3 - 5	46,7	110	20,6	530	2323	3,96
3Al ₂ O ₃ ×2SiO ₂ (моллит)	3			17	55	2173±20	3,1
	3 - 5	17,9	56	26,5	80	2207	3,23
AlN	...	35	106	70	210	2273**	3
	20	38	115	35	106	2703	39510
B ₄ C	...	48	195	13,8	560	2723	2,52
BeO	11,0-30,0	28-85	93,2-287	13,8-19,3	470-650	2843	3,01
	10	37,8	123	13,7	480	2843	2,85
MgO	...	34,2	96	14,7	410	3073	3,65
NiO	...	31,3	47	13,7	200	2273	6,82
Si	1	18	78	70	300	1450	2,3
SiC	3	49	153	80	250	2873	3,2
	0,51 - 11,0	45-103	142-330	138 - 414	440 - 1320	3123	3,22
SiO ₂ (α-кварц)	...	9,9	30	9,8	38	2001	2,65
Si ₃ N ₄	1,1-11,0	28-38	88,2-122,0	48 - 138	150 - 440	2173**	3,18
TiO ₂	...	37	86,8	15,6	370	2093	4,26
	2	40	100	22	55	2053	4,01