

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

А. А. КУЗИНА

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве учебного пособия для обучающихся по основным образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки 15.03.01 Машиностроение, 22.03.02 Металлургия, 28.03.02 Наноинженерия

САМАРА
Издательство Самарского университета
2023

УДК 620.22(075)
ББК ЖЗя7
К890

Рецензенты: д-р техн. наук, проф. А. Р. С а м б о р у к,
д-р техн. наук, доц. Я. А. Е р и с о в

Кузина, Антонина Александровна

К890 **Композиционные материалы:** учебное пособие /
А. А. Кузина. – Самара: Издательство Самарского универси-
тета, 2023. – 64 с.

ISBN 978-5-7883-2008-3

В данном пособии рассмотрены общие вопросы, касающиеся строения композиционных материалов (КМ). Описаны методы получения КМ, способы классификации КМ, их виды и свойства.

Предназначено для обучающихся по направлениям подготовки 15.03.01 Машиностроение, 22.03.02 Metallургия, 28.03.02 Наноинженерия.

Подготовлено на кафедре технология металлов и авиационное материаловедение.

УДК 620.22(075)
ББК ЖЗя7

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
1. ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (КМ).....	5
2. ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЕ КМ.....	10
3. ВОЛОКНИСТЫЕ КМ.....	15
4. КМ НА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ.....	27
5. КМ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ.....	37
6. ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КМ.....	44
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	59
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	60

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современный уровень развития техники связан с применением различных композиционных материалов (КМ). Они применяются во многих отраслях промышленности: в авиастроении, судостроении, машиностроении и т.д. Композиционные материалы обладают особыми характеристиками: высокими прочностью и теплостойкостью, жесткостью при малом весе; устойчивостью к коррозии и химическим воздействиям; электро- и теплоизоляционными свойствами.

В представленной работе рассмотрены вопросы строения композиционных материалов, описаны методы их получения, способы классификации, виды и свойства КМ.

Автор надеется, что настоящее учебное пособие будет способствовать успешному усвоению студентами материала читаемых курсов.

1. ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (КМ)

Композиционными материалами называют материалы, состоящие из двух и более компонентов и обладающие свойствами, отличными от свойств составляющих их компонентов. Такие материалы превосходят конструкционные сплавы по сопротивлению усталостному разрушению, по прочности при высокой температуре, по жесткости и другим свойствам. Свойства композиционных материалов определяются свойствами и объемными долями входящих в них составляющих, прочностью связей между ними. Особенностью КМ является то, что в них проявляются достоинства компонентов, а не их недостатки. Однако КМ присущи свойства, которыми не обладают отдельно взятые компоненты, входящие в их состав.

Компоненты КМ различны по геометрическому признаку. Матрица – компонент, обладающий непрерывностью по всему объему, она связывает композицию, придает ей форму. От свойств матрицы зависят технология получения КМ и эксплуатационные свойства. В качестве матриц в КМ могут быть использованы металлы и их сплавы, полимеры органические и неорганические, керамические, углеродные и др. материалы.

Компоненты, разделенные в объеме КМ и равномерно распределенные в матрице, являются армирующими наполнителями или упрочнителями. Наполнители должны обладать высокими прочностью, твердостью и модулем упругости по сравнению с матрицей. С увеличением модуля упругости и временного сопротивления наполнителя повышаются соответствующие свойства КМ, однако они не достигают свойств наполнителя.

КМ классифицируют по геометрии наполнителя, расположению его в матрице, природе компонентов, способу получения КМ и изделий из них.

Свойства КМ зависят от формы (геометрии), размера, количества и характера распределения упрочнителя.

По геометрии наполнителя КМ выделяют:

- с нуль-мерными наполнителями, размеры которых в трех измерениях имеют один и тот же порядок (например, частицы);
- с одномерными наполнителями, один из размеров которых значительно превосходит два других (например, волокна);
- с двумерными наполнителями, размеры которых значительно превосходят третий (например, ткань).

По схеме расположения наполнителей различают:

- с одноосным (линейным) расположением наполнителя в виде волокон, нитей, нитевидных кристаллов в матрице параллельно друг другу;
- с двусосным (плоскостным) расположением армирующего наполнителя в виде волокон, матов из нитевидных кристаллов, фольги в матрице в параллельных плоскостях;
- с трехосным (объемным) расположением армирующего наполнителя и отсутствием преимущественного направления в его распределении.

Для одноосного армирования применяются нуль-мерные и одномерные наполнители. Нуль-мерные наполнители располагаются так, что расстояние между ними по одной оси значительно меньше, чем по двум другим. В этом случае содержание наполнителя составляет от 1 до 5% (об.). Одномерные наполнители располагаются параллельно один другому.

При двухосном армировании используют нуль-, одно- и двумерные наполнители. Нуль-мерные и одномерные наполнители располагаются в параллельных плоскостях. Расстояние между ними в пределах плоскости значительно меньше, чем между плоскостями. При таком расположении нуль-мерного наполнителя его содержание доходит до 15% (об.). Одномерные наполнители

находятся в параллельных плоскостях, в пределах каждой плоскости они расположены параллельно, а по отношению к другим плоскостям – под разными углами. Двумерные наполнители параллельны один другому.

При трехосном армировании преимущественного направления в распределении наполнителя нет. Для армирования используют нуль-мерные и одномерные наполнители. Расстояния между нуль-мерными наполнителями одного порядка. В этом случае их содержание может превышать 15% (об). Одномерные наполнители располагаются в трех и более пересекающихся плоскостях.

По природе компонентов КМ выделяют:

- КМ, содержащие компонент из металлов или сплавов;
- КМ, содержащие компонент из неорганических соединений оксидов, карбидов, нитридов и т.д.;
- КМ, содержащие компонент из неметаллических элементов, углерода, бора и др.;
- КМ, содержащие компонент из органических соединений (эпоксидные, полиэфирные, фенольные и др. смолы).

Различают естественные композиты, получаемые методом направленной кристаллизации сплавов эвтектического состава, и искусственные – у которых свойства формируются путем подбора его компонентов.

В зависимости от формы упрочнителя КМ выделяют:

- дисперсно-упрочненные;
- волокнистые;
- слоистые.

Дисперсно-упрочненными называют КМ, упрочненные нуль – мерными наполнителями; волокнистыми – КМ, упрочненные одномерными или одномерными и двумерными наполнителями; слоистыми – КМ, упрочненные двумерными наполнителями.

КМ с комбинированными матрицами являются полиматричными. Структуры КМ представлены на рисунке 1. Например, применение в качестве матрицы алюминия с титаном увеличивает прочность КМ в направлении, перпендикулярном оси волокон. Алюминиевые слои в матрице способствуют уменьшению плотности материала.

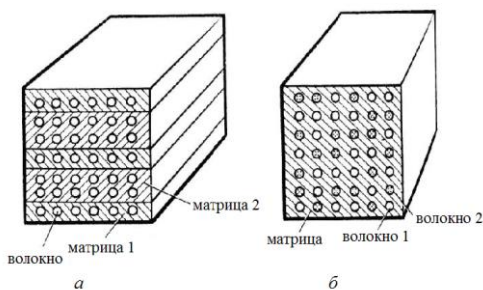


Рис. 1. Структуры КМ:
а – полиматричный; б – полиармированный

В зависимости от расположения упрочнителя проявляется и анизотропия свойств КМ. Наибольшего упрочнения достигают при одноосной укладке волокон, ориентированных в направлении приложения нагрузки.

Для повышения определенного свойства при армировании КМ одновременно применяются наполнители различной формы. Например, для увеличения прочности связи между одномерными наполнителями (стеклянным или углеродным волокном) и полимерной матрицей в нее вводится нуль-мерный наполнитель (частицы карбида кремния и др.).

КМ, которые содержат два и более различных наполнителя, называют полиармированными. Если КМ состоят из трех и более компонентов, они называются гибридными.

КМ применяются во многих отраслях промышленности: при изготовлении лопастей винтов и контейнеров вертолетов, корпусов и камер сгорания реактивных двигателей, рабочих и сопловых лопаток турбины, кузова автомобилей и рефрижераторов, деталей двигателей, корпусов и деталей машин, цистерны, емкости, корпуса лодок, катеров, гребных винтов, подшипников скольжения и т.д.

2. ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЕ КМ

В дисперсно-упрочненных КМ с металлической матрицей основным элементом, несущим нагрузку, является матрица. Упрочнение в таких материалах достигается за счет торможения движения дислокаций в матрице дисперсными частицами упрочняющей фазы. Чем больше сопротивление, тем выше прочность. Прочность зависит от дислокационной структуры, формирующейся в процессе пластической деформации при изготовлении изделий из КМ.

В таких материалах наполнителями являются дисперсные частицы тугоплавких фаз оксидов, нитридов, боридов, карбидов (Al_2O_3 , SiO_2 , BN , SiC и др.). Достоинствами тугоплавких соединений являются высокие значения модуля упругости, низкая плотность, пассивность к взаимодействию с материалами матриц, невысокая стоимость образующих их элементов.

Дисперсно-упрочненные КМ получают порошковой технологией, но известны и другие способы, например, метод непосредственного введения наполнителей в жидкий металл или сплав перед разливкой. В последнем случае для очистки от жировых и других загрязнений, улучшения смачиваемости частиц жидким металлом и равномерного распределения их в матрице применяют ультразвуковую обработку жидкого расплава.

Уровень прочности зависит от объемного содержания упрочняющей фазы, равномерности ее распределения, степени дисперсности и расстояния между частицами. Согласно формуле Орована, сопротивление сдвигу увеличивается с уменьшением расстояния между частицами:

$$\sigma = \frac{G \times b}{l}, \quad (1)$$

где G – модель сдвига, b – межатомное расстояние, l – расстояние между частицами.

Высокая прочность достигается при равномерном распределении частиц упрочняющей фазы в матрице, расстоянии между ними 100...500 нм и их размере 10...500 нм. Объемное содержание частиц зависит от схемы армирования.

Преимущество дисперсно-упрочненных КМ по сравнению с волокнистыми – изотропность свойств. Промышленное применение нашли КМ с алюминиевой матрицей, упрочненные частицами Al_2O_3 , (материал из спеченной алюминиевой пудры, САП); с никелевой матрицей, упрочненные частицами оксидов тория, иттрия, гафния и др.

Материал САП характеризуется высокой прочностью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью и термической стабильностью свойств.

САП состоит из алюминия и его оксида. Получают САП методами порошковой металлургии – прессования алюминиевой пудры с последующим спеканием.

Исходным материалом для получения пудры служит порошок – пульверизат, который изготавливают распылением расплавленного алюминия А6. Порошок измельчают в шаровых мельницах в атмосфере азота с добавлением 2 – 3% O_2 и 0,25 – 1,2% стеариновой кислоты. Кислород применяется для окисления вновь образованных поверхностей пудры, стеарин – для облегчения скольжения и препятствия свариванию частиц пудры. Частицы пудры имеют форму чешуек толщиной ~ 1 мкм. Оксидная пленка на поверхности частиц имеет толщину 0,01 – 0,1 мкм. Уменьшение размеров частиц пудры увеличивает их общую поверхность и содержание оксидов алюминия (табл. 1).

Таблица 1 – Характеристика частиц алюминиевой пудры

Марка пудры	Размер частиц, мкм	Содержание Al_2O_3 , %
АПС-1	30...50	6...8
АПС-2	10...15	9...12

Механические свойства САП представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Механические свойства САП

Материал	Содержание Al_2O_3 , %	σ_b , МПа	$\sigma_{в}(pg)$, км	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	E, ГПа	$E/(pg) \cdot 10^{-3}$, км
САП-1	6 – 8	300	11	220	7	67	2,1
САП-2	9 – 12	350	13	280	5	71	2,6
САП-3	13 – 17	400	15	320	3	76	2,8
САП-4	18 - 22	450	17	370	1,5	80	2,9

Структура САП представляет собой алюминиевую основу с равномерно распределенными дисперсными включениями Al_2O_3 . С увеличением содержания Al_2O_3 повышаются прочность, твердость, жаропрочность САП, уменьшается пластичность. Высокая прочность САП объясняется большой дисперсностью оксидной фазы, малым расстоянием между ее частицами. САП хорошо деформируется в горячем состоянии, хуже – в холодном, легко обрабатывается резанием и удовлетворительно сваривается контактной, аргонодуговой сваркой. САП используют для деталей, работающих при 300 – 500°C, от которых требуются высокая удельная прочность и коррозионная стойкость (поршневые штоки, лопатки компрессоров, лопасти вентиляторов и турбин в химической и нефтяной промышленности, конденсаторы, обмотки трансформаторов в электротехнике).

Высокими механическими свойствами при комнатной и повышенной температурах обладают КМ на основе алюминия и его сплавов, упрочненные частицами карбида алюминия Al_4C_3 . Их получают методом механического легирования углеродом порошка алюминия с последующим компактированием, прессованием, прокаткой. В процессе нагрева алюминий образует с углеродом карбид Al_4C_3 . КМ Al - Al_4C_3 имеет $\sigma_b = 450 - 500$ МПа, $\sigma_{0,2} = 430 - 470$ МПа, $\delta = 4\%$. По длительной прочности ($\sigma_{100}^{500} = 60$ МПа) он превосходит все стандартные алюминиевые сплавы.

В качестве матриц жаропрочных КМ используют никель, кобальт и их сплавы. КМ с кобальтовой матрицей, обладая незначительным преимуществом перед никелевыми КМ в жаропрочности, нашли ограниченное применение из-за более высокой стоимости. В качестве матрицы в этих материалах используют никель и его сплавы с хромом (~20%) со структурой твердых растворов. Сплавы с хромоникелевой матрицей обладают более высокой жаростойкостью. Упрочнителями служат частицы диоксидов тория (ThO_2) или гафния (HfO_2). Эти материалы обозначаются ВДУ-1 и ВДУ-2. Оксиды гафния и тория обнаруживают высокие значения микротвердости и прочности при сжатии, а также максимальную стабильность в матрице. Объемное содержание упрочняющей дисперсной фазы оксидов тория и гафния находится в пределах 2 – 3%.

Жаропрочные свойства дисперсно-упрочненных сплавов зависят от количества и размеров оксидных частиц; от размеров, формы и строения зерен и субзерен матриц, формируемых при оптимальных режимах деформационной и термической обработок. При высоких температурах по жаропрочности дисперсно-упрочненные сплавы превосходят стареющие деформируемые никелевые сплавы (табл. 3).

Таблица 3 – Характеристики длительной прочности сплавов ВДУ-1, ВДУ-2 и стареющего никелевого сплава

Марка сплава	Полуфабрикат	σ_{1000} , МПа, при температуре, °С			
		900	1000	1100	1200
ВДУ-1	Пруток	140	120	100	65
ВДУ-2	Пруток	95	80	65	40
ВДУ-3	Лист	105	85	65	40
ЖС-6К	Пруток	170	70	20	-
ЭП-868	Лист	30	15	-	-

Пониженная жаропрочность сплавов ВДУ-2 и ВДУ-3 в сравнении с ВДУ-1 связана с меньшими размерами частиц оксида тория относительно частиц оксида гафния. Из композиций ВДУ-2 и ВДУ-3 изготавливают сопловые лопатки, стабилизаторы пламени, камеры сгорания, трубопроводы и сосуды, работающие при высоких температурах в агрессивных средах.

3. ВОЛОКНИСТЫЕ КМ

В волокнистых КМ упрочнителями являются волокна или нитевидные кристаллы чистых элементов и тугоплавких соединений (В, С, Al_2O_3 , SiC и др.), проволока из металлов и сплавов (Мо, W, Ве, высокопрочная сталь и др.). Для армирования КМ используют непрерывные и дескретные волокна диаметром от долей до сотен микрометров.

При упрочнении волокнами конечной длины нагрузка на них передается через матрицу с помощью касательных напряжений. При прочном соединении волокна с матрицей нагрузка на волокна при растяжении составляет $\tau \times \pi \times d \times l$ (τ – касательное напряжение, возникающее в матрице в месте контакта с волокном; d – диаметр волокна; l – длина волокна). С увеличением длины волокна повышается возникающее в нем напряжение. При определенной длине (критической) напряжение достигает максимального значения. Оно не меняется при дальнейшем увеличении длины волокна. Определяют $l_{кр}$ из равенства усилий в матрице на границе с волокном и в волокне с учетом симметричного распределения в нем напряжений:

$$\frac{\tau \pi d l_{кр}}{2} = \frac{\sigma_B \pi d^2}{4}, \quad (2)$$

$$l_{кр} = \frac{\sigma_B d}{2\tau}, \quad (3)$$

или

$$\frac{l_{кр}}{d} = \frac{\sigma_B}{2\tau}. \quad (4)$$

Чем больше отношение длины к диаметру, тем выше степень упрочнения ($\sigma_{B,КМ}/\sigma_{B,В}$) КМ. В качестве матриц металлических КМ

используют металлы: алюминий, магний и титан, жаропрочный никель и сплавы на их основе; для неметаллических КМ – полимерные, углеродистые, керамические материалы.

Свойства волокнистых КМ в большой степени зависят от схемы армирования. Ввиду значительного различия в свойствах волокон и матрицы при одноосном армировании физическим и механическим свойствам КМ присуща анизотропия. При растяжении временное сопротивление и модуль упругости КМ достигают наибольших значений в направлении расположения волокон, наименьших – в поперечном направлении. Например, КМ с матрицей из технического алюминия АД1, упрочненный волокнами бора, в направлении волокон имеет предел прочности 1000 – 1200 МПа, а в поперечном направлении – всего 60 – 90 МПа. Анизотропия свойств не наблюдается при двухосном армировании с взаимно перпендикулярным расположением упрочняющих волокон. Однако по сравнению с одноосным армированием прочность вдоль оси волокон уменьшается почти в 3 раза – с 1000 до 350 МПа.

Остаются низкими характеристики при сжатии и сдвиге. При растяжении материала вдоль волокон нагрузку в основном воспринимают высокопрочные волокна, а матрица служит средой для передачи усилий. Нагрузки, воспринимаемые волокнами (P_v) и матрицей (P_m), выражаются через возникающие в них напряжения σ_v и σ_m следующим образом:

$$\frac{P_v}{P_m} = \frac{\sigma_v V_v}{[\sigma_m(1-V_v)]}, \quad (5)$$

где V_v – объем волокон.

Согласно закону Гука, напряжения можно выразить через модули упругости.

$$\frac{P_v}{P_m} = \frac{E_v \varepsilon_v V_v}{[E_m \varepsilon_m(1-V_v)]}. \quad (6)$$

При условии прочного (без проскальзывания) соединения волокон с матрицей в момент приложения нагрузки в них возникает одинаковая деформация, т.е. $\varepsilon_B = \varepsilon_M$. Следовательно,

$$\frac{P_B}{P_M} = \frac{E_B V_B}{[E_M(1-V_B)]}. \quad (7)$$

Чем выше модуль упругости волокон E_B и больше их объем, тем в большей степени они воспринимают приложенную нагрузку.

Объемная доля упрочнителя колеблется в широких пределах – от нескольких единиц до 80–90%. При этом КМ с ориентированными непрерывными волокнами содержат их в количестве 60–70%. Содержание хаотически расположенных дискретных волокон и нитевидных кристаллов ограничивается 20-30%, поскольку различие в их длине и диаметре создает технологические трудности в получении плотноупакованных материалов.

Модуль упругости КМ:

$$E_{KM} = E_B V_B + E_M(1 - V_B). \quad (8)$$

Модуль упругости КМ с алюминиевой матрицей ($E = 70$ ГПа), упрочненного 50% (об.) волокон бора ($E = 420$ ГПа), равен $70 \times 0,5 + 420 \times 0,5 = 245$ ГПа, что согласуется с модулем упругости реального КМ ВКА-1 ($E = 240$ ГПа).

Временное сопротивление КМ изменяется в зависимости от объемного содержания наполнителя также по закону аддитивности. Исключение составляют материалы с очень малым (менее 5% (об.)) или очень большим (более 80% (об.)) содержанием волокна. Временное сопротивление КМ определяют по формуле:

$$\sigma_{B,KM} = \sigma_{B,B} V_B + \sigma_{B,M}(1 - V_B) \quad (9)$$

где $\sigma_{B,B}$ и $\sigma_{B,M}$ – временное сопротивление волокна и матрицы.

Малые значения прочности и жесткости КМ в направлении, перпендикулярном расположению волокон, при растяжении связаны с тем, что при сжатии и сдвиге они определяются свойствами матрицы. Важную роль выполняет матрица в сопротивлении КМ усталостному разрушению, оно начинается с матрицы. Гетерогенная структура поверхности раздела между волокном и матрицей усложняют процесс распространения трещины в направлении, перпендикулярном оси волокон. КМ характеризуются высокими значениями предела выносливости. По пределу выносливости КМ на алюминиевой основе превосходят лучшие алюминиевые сплавы в 3 – 4 раза.

Прочность КМ зависит от прочности сцепления волокон с матрицей.

Между матрицей и наполнителем в КМ возможны различные типы связи.

1. Механическая связь, возникающая благодаря зацеплению неровностей поверхностей матрицы и наполнителя, также действию трения между ними. КМ с механическим типом связи (например, $Cu - W$) имеют низкую прочность при поперечном растяжении и продольном сжатии.

2. Связь, обеспечиваемая силами поверхностного натяжения при пропитке волокон жидкой матрицей вследствие смачивания и небольшого растворения компонентов (например, $Mg - B$ до $400^\circ C$).

3. Реакционная связь, обусловленная химическим взаимодействием компонентов (Ti и B , Ti и SiC) на границе раздела, в результате чего образуются новые химические соединения (TiB_2 , Ti_5Si_3).

4. Обменно-реакционная связь, возникающая при протекании двух и более стадийных химических реакций. Например, алюминий из твердого раствора матрицы титанового сплава образует с борным волокном AlB_2 , который затем вступает в реакцию с титаном, образуя TiB_2 и твердый раствор алюминия.

5. Оксидная связь, возникающая на границе раздела металлической матрицы и оксидного наполнителя ($Ni - Al_2O_3$) благодаря образованию сложных оксидов типа шпинели и др.

6. Смешанная связь, реализуемая при разрушении оксидных пленок и возникновении химического и диффузионного взаимодействия компонентов ($Al - B$, $Al -$ сталь).

Для качественного соединения волокон с матрицей нужно обеспечить хороший контакт (без загрязнения, газовых и других включений) по всей поверхности соединения. КМ относятся в основном к термодинамическим неравновесным системам, что является основной причиной диффузионных процессов и химических реакций, происходящих на границе раздела между волокном и матрицей. Эти процессы протекают при изготовлении КМ и при их использовании.

Для металлических КМ прочная связь между волокном и матрицей осуществляется благодаря их взаимодействию и образованию очень тонкого слоя (1 – 2 мкм) интерметаллидных фаз. Если между волокнами и матрицей нет взаимодействия, то на волокна наносят специальные покрытия для его обеспечения, прослойки образующейся фазы должны быть тонкими.

Связь между компонентами и КМ на неметаллической основе осуществляется с помощью адгезии. Плохой адгезией к матрице обладают высокопрочные борные, углеродные, керамические волокна. Улучшение сцепления достигается травлением, поверхностной обработкой волокон, называемой вискеризацией. Вискеризация – выращивание монокристаллов карбида кремния на поверхности углеродных, борных и других волокон перпендикулярно их длине. Полученные таким образом волокна бора называют «борсик». Вискеризация способствует повышению сдвиговых характеристик, модуля упругости и прочности при сжатии без снижения свойств вдоль оси волокна. Увеличение объемного содержания

нитевидных кристаллов до 4 – 8% повышает сдвиговую прочность в 1,5 – 2 раза, модуль упругости и прочность при сжатии на 40 – 50%.

На поверхности соединения компонентов не должно происходить химических реакций, приводящих к повреждению волокон, ухудшению их свойств и свойств КМ.

При сильном взаимодействии компонентов прочность волокон и КМ снижается. Например, временное сопротивление волокон карбида кремния в КМ с титановой матрицей в результате такого взаимодействия снизилось с 320 до 210 МПа, что приводит к снижению временного сопротивления КМ на 30%. Для уменьшения взаимодействия применяются легирование матриц и волокон, защитные покрытия волокон, низкотемпературные и высокотемпературные способы изготовления КМ.

Прочность сцепления между компонентами зависит от их механической совместимости, на которую влияет разница в пластических свойствах, в коэффициентах Пуассона и линейного расширения, модулей упругости. Механическая несовместимость приводит к возникновению остаточных напряжений на границе раздела компонентов, которые при достижении определенного значения вызывают нарушение связи между компонентами.

Из металлических упрочнителей используют стальную проволоку, которая является недорогим и технологическим упрочнителем. Применяют проволоку из коррозионностойких сталей аустенитного, аустенитно-мартенситного и мартенситного классов. Высокая степень пластической деформации при изготовлении проволоки обеспечивает большую плотность структурных дефектов и высокие прочностные характеристики. Высокая температура рекристаллизации обеспечивает проволоке из стали сохранение прочности при высокой температуре (до 500°C).

При изготовлении КМ с алюминиевой матрицей, армированной стальной проволокой, температура не должна превышать 550°C во избежание активного взаимодействия между компонентами. КМ изготавливают сваркой взрывом, прокаткой в вакууме, диффузионным спеканием. Для надежного сцепления компонентов при использовании твердофазных методов необходимо обновление контактных поверхностей, разрушение оксидных пленок.

Высокой жаропрочностью обладает проволока из тугоплавких металлов (Mo, W, Ta). Высокие прочностные свойства такой проволоки сохраняются до 1200 – 1500°C, её применяют для армирования жаропрочных матриц. Механические свойства одноосно-армированных КМ с металлической матрицей представлены в таблице 4.

Для повышения длительной прочности на поверхность проволоки наносят методом напыления тонкие (4 – 12 мкм) барьерные покрытия, например, из карбидов титана и гафния, оксидов алюминия и гафния. Это увеличивает рабочие температуры и срок службы жаропрочных сплавов. Недостатком наполнителя из тугоплавких металлов является их высокая плотность.

Малой плотностью и большой удельной прочностью обладает проволока из бериллия. Механические свойства проволоки зависят от качества ее поверхности. Бериллиевую проволоку изготавливают выдавливанием из литой или порошковой заготовки, заключенной в оболочку. Лучшим материалом оболочки является никель. После волочения оболочку с проволоки удаляют и для улучшения поверхности проволоку подвергают электрохимическому полированию. При волочении проволоки, предназначенной для получения КМ, в качестве оболочки используют материал матрицы, тогда операции травления и полирования не проводятся. Особым свойством сильно деформированной бериллиевой проволоки является высокая температура рекристаллизации (700°C). Бериллиевую проволоку можно применять для армирования матриц, обладающих малой плотностью, на алюминиевой, магниевой или титановой основах.

Таблица 4 – Механические свойства одноосно-армированных КМ с металлической матрицей

КМ	Матрица	Наполнитель		ρ , г/м ³	E, ГПа	σ_e , МПа (20°)	σ_{-1} , МПа (на базе 10 ⁷ циклов)
		Материал	Количество, % (об.)				
ВКА-1	Алюминий	Борное волокно	50	2,65	240	1200	600
ВКУ-1	Алюминий	Углеродное во- локно	30-40	2,2-2,3	270	900-1000	200
КАС-1	Алюминий	Стальная провоолока	40	4,8	120	1600	350
ВКМ-3	Магний	Борное волокно	45	2,2	200	1250	-

Для армирования металлических и полимерных матриц применяются борные волокна. Они характеризуются высокой прочностью, твердостью, малой склонностью к разрушению при повышении температуры. Борные волокна получают разложением хлорида и бромида бора в среде водорода по реакции $2\text{BCl}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{B} + 6\text{HCl}$ с последующим осаждением бора из газовой среды на горячей вольфрамовой нити. В результате взаимодействия

бора с вольфрамом сердцевина борных волокон состоит из боридов вольфрама различного состава: WB , W_2B_5 , WB_5 . При длительном нагреве сохраняется WB_4 . Волокна бора имеют ромбическую кристаллическую решетку и диаметр 70 – 200 мкм. Прочность сердцевины значительно ниже прочности волокна в целом. В сердцевине возникают напряжения сжатия, в прилегающих участках бора – напряжения растяжения. Это приводит к появлению остаточных напряжений и возникновению радиальных трещин. При небольшой плотности волокна бора обладают высокой прочностью и жесткостью. Высокая прочность борных волокон объясняется мелкокристаллической структурой. Большое влияние на прочность оказывает и структура их поверхности. Поверхность имеет ячеистое строение. Наличие крупных зерен на поверхности, включений, трещин, пустот снижает прочность борных волокон. При температуре выше 400°C борные волокна окисляются, а выше 500°C вступают в химическое взаимодействие с алюминиевой матрицей. Для повышения жаростойкости и защиты от взаимодействия с матрицей на борные волокна наносят покрытия из карбида кремния, карбида и нитрида бора толщиной 3 – 5 мкм. Основным недостатком борных волокон – высокая стоимость, которую можно снизить путем увеличения диаметра, заменой вольфрамовой основы на углеродную.

Высокими прочностью, удельной прочностью и термической стабильностью механических свойств отличаются высокомодульные углеродные волокна. Их получают высокотемпературной термической обработкой в инертной среде из синтетических органических волокон. В зависимости от вида исходного продукта углеродные волокна могут быть в виде нитей, жгута, тканых материалов, лент, войлока. Для производства углеродных волокон используют вискозу, полиакрилонитрил (ПАН). При нагреве синтетическое волокно разлагается с образованием лентообразных

слоев углерода с гексагональной структурой, называемых микрофибриллами. Свойства волокон показаны в таблице 5.

Таблица 5 – Свойства волокон

Материал	Температура плавления или размягчения, °С	ρ , т/м ³	σ_b , МПа	$\sigma_b / (\rho q)$, км	E, ГПа	Средний диаметр волокна, мкм
Углерод или графит	3650	1,6-2	1687-3374	110 -210	216-677	5,8-7,6
Бор на вольфрамовой проволоке	2300	2,63	2707-4060	110-160	373-402	102-142
Борсик на вольфрамовой проволоке	2300	2,77	2707-4060	100-160	373-412	104
Карбид кремния на вольфрамовой проволоке	2200	3,32-3,46	2236-3893	67- 120	492-471	102
Оксид алюминия Al ₂ O ₃	2040	3,14	2030	66	169	3
Бериллий	1284	1,85	981 – 1100	38 – 54	295	125 – 130

Группы одинаково ориентированных микрофибрилл, разделенных узкими порами, образуют фибриллы. Поперечные размеры фибрилл лежат в широких пределах. Каждое углеродное волокно состоит из тысячи фибрилл. Структура углеродного волокна, взаимное расположение фибрилл и степень их ориентации зависит от исходного сырья: состава макромолекул, степени вытяжки волокон, технологии их получения и др.

Структура и свойства углеродных волокон в большой степени зависят от температуры термической обработки синтетических волокон. Прочность углеродных волокон зависит от наличия дефектов (пустоты, трещины). Она значительно снижается, если размеры дефектов превышают 0,05 мкм. При нагреве выше 450°C на воздухе углеродные волокна окисляются, в восстановительной и нейтральной среде сохраняют механические свойства до 2200°C. К другим достоинствам углеродных волокон относятся высокие теплопроводность, электрическая проводимость, коррозионная стойкость, стойкость к тепловым ударам, низкие коэффициенты трения и 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.

Керамические волокна оксидов, нитридов, карбидов характеризуются высокими твердостью, прочностью, модулем упругости, относительно небольшой плотностью и высокой термической стабильностью. Высокие прочность и жесткость свойственны нитевидным кристаллам («усам»). Высокая прочность объясняется совершенством их структуры, для которой характерна малая плотность дислокаций. Известно, скручивание усов в процессе образования монокристаллов Al_2O_3 и SiO_2 вызвано наличием в них

единственной винтовой дислокации, расположенной вдоль оси роста кристаллов.

Стекловолокно характеризуется сочетанием высоких прочности (3000–5000 МПа), теплостойкости, диэлектрических свойств, низкой теплопроводности, высокой коррозионной стойкости. Стекловолокно получают продавливанием стекломассы через специальные фильтры или вытягиванием из расплава. Изготавливаются два вида стекловолокна: непрерывное – диаметром 3 – 100 мкм, длиной 20 км и более и штапельное – диаметром 0,5 – 20 мкм, длиной 0,01 – 0,5 м. Штапельные волокна применяют для изготовления конструкционных КМ с однородными свойствами, теплозвукоизоляционных КМ; непрерывные – для высокопрочных КМ на неметаллической основе.

Применение полых профильных волокон уменьшает плотность, повышает жесткость при изгибе и прочность при сжатии КМ, улучшает их изоляционные свойства.

4. КМ НА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ

Эти материалы отличает хорошая технологичность, низкая плотность, иногда более высокие удельные прочность и жесткость. КМ на неметаллической основе имеют высокую коррозионную стойкость, хорошие теплозащитные и амортизационные свойства и т.д. Для большинства КМ с неметаллической матрицей характерны недостатки: низкая прочность связи волокна с матрицей, резкая потеря прочности при повышении температуры выше 100 – 200°C, плохая свариваемость. Среди неметаллических КМ наибольшее распространение получили композиции с полимерной матрицей: эпоксидной, феноло-формальдегидной и полиимидной.

Для КМ особо высокой теплостойкости используют керамические и углеродные матрицы. В качестве упрочнителей применяют высокопрочные и высокомодульные углеродные и борные, стеклянные и органические волокна в виде нитей, жгутов, лент, нетканых материалов. Группы КМ, армированные однотипными волокнами, имеют специальные названия, данные им по названию волокна. Композиции с углеродными волокнами называются углеволокнитами, с борными – борволокнитами, стеклянными – стекловолокнитами, органическими – органоволокнитами. Для органоволокнитов используют эластичные (лавсан, капрон, нитрон) и жесткие (ароматический полиамид, виол) синтетические волокна.

Из-за быстрого отверждения и низкого коэффициента диффузии в неметаллической матрице (исключение составляют органоволокниты) в КМ нет переходного слоя между компонентами. Связь между волокнами и матрицей носит адгезионный характер, осуществляется молекулярным взаимодействием. Прочность связи, характеризуемая параметром $\tau_0\xi$ (τ_0 – прочность сцепления, ξ – коэффициент контакта), повышается с увеличением критического поверхностного натяжения волокна (σ_c). Для обеспечения высокой

прочности связи между компонентами необходимо полное смачивание волокон (достигается растеканием жидкого связующего по поверхности волокон); при этом поверхностная энергия волокон должна быть больше поверхностного натяжения жидкой матрицы. Для жидких эпоксидных смол, обладающих лучшей адгезией к наполнителям среди других полимеров, поверхностное натяжение составляет $5,0 \times 10^{-5}$ Дж/м², для углеродных волокон оно находится в интервале $(2,7-5,8) \times 10^{-5}$ Дж/м², а для борных равно $2,0 \times 10^{-5}$ Дж/м². Поверхностную энергию волокон повышают различными методами обработки их поверхности: травлением, окислением, вискеризацией. Благодаря травлению поверхностное натяжение борного волокна увеличивается и параметр $\tau_0 \xi$ резко возрастает. Это показывает увеличение прочности связи между волокном и матрицей.

По сравнению с другими полимерами, применяемыми в качестве матриц КМ, эпоксидные обладают более высокими механическими свойствами в интервале от -60 до 180°C, что обеспечивает КМ более высокие прочностные характеристики при сжатии и сдвиге. Эпоксидные матрицы отверждаются при невысоких температурах с небольшой усадкой, позволяющей изготавливать из КМ на их основе крупногабаритные детали. При этом не требуется больших давлений, что важно при использовании для армирования высокопрочных хрупких волокон, уменьшается вероятность их повреждения. Эпоксидные матрицы уступают феноло-формальдегидным и особенно полиимидным в теплостойкости.

Одним из способов улучшения свойств КМ является увеличение жесткости матрицы с помощью введения в их структуру ионов металлов, которые усиливают взаимосвязь между полимерными молекулами. Как видно в таблице 6, введение в матрицу 15% Ba²⁺ или 7,6% Ni²⁺ повышает модуль упругости при изгибе полимети-

ленфенольной матрицы соответственно на 25 и 50%. Предел прочности при изгибе матрицы, армированной стеклянным волокном, возрастает более чем в 14 раз, матрицы, армированной углеродным волокном, – более чем в 16 раз. Увеличение прочности КМ объясняется увеличением жесткости и адгезионной прочности ее сцепления с волокнами. Механические свойства некоторых одноосно-армированных волокнистых КМ представлены в таблице 7. Самую высокую прочность и удельную прочность имеют стекловолкнитоны. Их прочность повышается ~ в три раза по мере увеличения объемного содержания наполнителя до 80% и достигает 700 МПа при армировании непрерывными нитями.

Таблица 6 – Влияние добавок Va^{2+} и Ni^{2+} на свойства одноосно-армированных КМ

Материал	E_u , МПа			σ_u , МПа			$\tau_{0\zeta}$, МПа		
	Без доба- вок	Va^{2+}	Ni^{2+}	Без доба- вок	Va^{2+}	Ni^{2+}	Без доба- вок	Va^{2+}	Ni^{2+}
Полиметиле- фенольная матрица (ПФМ)	2060	2580	3100	81	87	90	-	-	-
То же + стек- лянное волокно	44500	45000	45600	89	1260	1330	1580	2160	2280
То же + угле- родное волокно	106000	107000	108000	87	1370	1520	-	-	-

Таблица 7 – Свойства односно-армированных композиционных материалов с полимерной матрицей

КМ	ρ , т/м ³	σ_b , МПа	$\sigma_b/(\rho q)$, км	δ , %	E , ГПа	$E/(\rho q) \times 10^{-3}$, км	σ_{-1} , МПа (на базе 10 ⁷ циклов)
Углеволокниты							
КМУ-1л	1,4	650	46	0,5	120	8,6	300
КМУ-1у	1,47	1020	70	0,6	180	12,2	500
КМУ-1в	1,55	1000	65	0,6	180	11,5	350
КМУ-2в	1,3	380	30	0,4	81	6,2	135
Бороволокниты							
КМБ-1к	2	900	43	0,4	214	10,7	350
КМБ-2к	2	1000	50	0,3	260	13	400
КМБ-3к	2	1300	65	0,3	260	12,5	420
Органоволокниты с упрочнителем							
эластичным	1,15-1,3	100-190	8-15	10-20	2,5-8,0	0,22-0,6	100
жестким	1,2-1,4	650-700	50	2-5	35	2,7	-
стекло- волокниты	2,2	2100	96	-	70	3,2	-

Дискретные волокна упрочняют менее эффективно. Уменьшение диаметра волокон, нанесение на них специальных покрытий, дополнительное введение в матрицу монокристаллов оксида алюминия способствуют повышению прочности стекловолоконитов до 2000 – 2400 МПа. Они обладают хладостойкостью (до – 196°С) и хорошей теплостойкостью; способны длительное время работать в

диапазоне температур 200 – 400°С. Благодаря демпфирующей способности их используют для работы в условиях вибрационных нагрузок. Достоинствами стекловолоконитов являются недефицитность и низкая стоимость упрочнителя, недостатком – сравнительно низкий модуль упругости. По удельной жесткости они превосходят легированные стали и сплавы алюминия, магния и титана (2500 – 2800 км). Частичная замена стеклянных волокон на углеродные и увеличение доли последних вплоть до полной замены при общем постоянном содержании наполнителя вызывают повышение жесткости КМ. При полной замене модуль упругости увеличивается почти в 3 раза и у углеволоконитов достигает 180 ГПа. Предел прочности и удельная прочность при любом содержании волокон не достигают уровня стекловолоконитов.

Углеволокониты обладают низкими теплопроводностью и электрической проводимостью, их теплопроводность в 1,5 – 2 раза выше, чем у стекловолоконитов. Они имеют малый и стабильный коэффициент трения и обладают хорошей износостойкостью. Температурный коэффициент линейного расширения углеволоконитов в интервале 20 – 120°С близок к нулю. К недостаткам углеволоконитов относят низкую прочность при сжатии и межслойном сдвиге. Специальная обработка поверхности волокон (окисление, травление, вискеризация) повышает эти характеристики.

Бороволокониты характеризуются высокими временным сопротивлением, пределами прочности при сжатии и сдвиге, твердостью и модулем упругости. Свойства бороволоконитов зависят не только от свойств волокон и их объёмного содержания, но от их геометрии и диаметра. Ячеистая структура волокна обеспечивает высокую прочность при сдвиге и срезе. Большой диаметр волокон и высокий модуль упругости придают устойчивость бороволокониту и способ-

ствуют повышению прочности при сжатии. Большой диаметр вызывает необходимость увеличения эффективной длины волокон, повышает чувствительность к разрушению отдельных волокон, уменьшает временное сопротивление по сравнению с тонковолокнистым материалом.

Органоволокниты обладают высокой удельной прочностью в сочетании с хорошими пластичностью и ударной вязкостью. Их характерной особенностью является единая полимерная природа матриц и армирующих волокон. Матрица и наполнитель имеют близкие значения коэффициента линейного расширения, им свойственны химическое взаимодействие и прочная связь. Органоволокниты имеют бездефектную и практически беспористую структуру (пористость 1 – 3%), хорошую стабильность механических свойств. Структура органоволокна неоднородна. Большая степень ориентации фибрилл в направлении оси волокон обеспечивает им высокие прочность и жесткость при растяжении в этом направлении. Неоднородность структуры волокон обуславливает различные напряженные состояния в отдельных ее элементах. Между этими элементами возникают напряжения сдвига, которые приводят сначала к расщеплению волокна вдоль оси, а затем – к разрушению. Такой механизм разрыва волокон вызывает большую работу разрушения в целом. Это характеризует высокую прочность при статическом и динамическом нагружении. Органоволокниты, особенно с эластичным наполнителем, имеют очень высокую ударную вязкость (0,6 – 0,7 МДж/м²). Слабые межмолекулярные связи являются причиной низкой прочности и жесткости при сжатии. При этом предельная деформация при сжатии определяется не разрушением волокон, а их искривлением. Дополнительное армирование органоволокнитов волокнами, затрудняющими это искривление (углеродными или борными), повышает прочность при сжатии.

Керамические композиционные материалы

Керамическими называются КМ, в состав которых входят керамическая матрица и металлические или неметаллические наполнители. Керамические КМ обладают высокими температурой плавления, стойкостью к окислению, термоударами и вибрации, прочностью и теплопрочностью при сжатии. Их получают порошковой технологией, гидростатическим, изостатическим и горячим прессованием, центробежным, шликерным и вакуумным литьем. В качестве матриц используют силикатные (SiO_2), алюмосиликатные ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$), алюмоборосиликатные ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) и др. стекла, тугоплавкие оксиды (ThO_2 , BeO , Al_2O_3 , ZrO_2 и т.д.), нитрид Si_3N_4 , бориды (TiB_2 , ZrB_2) и карбиды (SiC , TiC).

Керамические КМ на основе карбидов и оксидов с добавками металлического порошка (менее 50% (об.)) называются керметами. Они отличаются высокой хрупкостью. Помимо порошков для армирования керамических КМ используют металлическую проволоку из жаропрочной стали, вольфрама, молибдена, ниобия, неметаллические волокна (углеродные, керамические). Ориентация волокон в зависимости от условий нагружения может быть направленной или хаотичной.

Ударная вязкость и термостойкость керамических КМ повышаются при увеличении содержания волокна не более чем на 25% (об.), возрастающая пористость вызывает снижение прочности этих КМ, армированных металлическими волокнами.

Перспективным наполнителем для керамических КМ является высокомодульное углеродное волокно. Для обеспечения максимальной прочности доля углеродного волокна должна составлять 50 – 60% (об.) при оптимальном отношении модулей упругости матрицы и волокна, равном 0,1. Свойства и температура эксплуатации этих КМ зависит от материала матрицы. Рабочие температуры для

углекерамических КМ со стеклянной матрицей, отличающихся высокой стабильностью механических свойств до температур размягчения (600 – 800°C), не должны превышать эти температуры. КМ с матрицей из тугоплавких оксидов можно использовать до 1000°C, из боридов и нитридов – до 2000°C, из карбидов – свыше 2000°C. Свойства керамических КМ зависят от способа формования.

Преимуществом керамических КМ, армированных волокнами SiC, является химическое средство матрицы и наполнителя, близкие значения модулей упругости, коэффициентов линейного расширения. Совместимость матрицы и наполнителя в этих КМ обеспечивает высокую прочность связи между ними, что в сочетании со стойкостью к окислению при высоких температурах позволяет их использовать для ответственных тяжело нагруженных изделий (высокотемпературные подшипники уплотнений, направляющие и рабочие лопатки газотурбинных двигателей, носовые обтекатели ракет и т.д.).

Углерод – углеродные композиционные материалы

Углерод – углеродные КМ представляют собой углеродную матрицу, армированную углеродными волокнами или тканями. Одинаковая природа и близкие физико-химические свойства обеспечивают прочную связь волокон с матрицей и особенные свойства этим КМ. Механические свойства КМ зависят от схемы армирования. Предпочтительным является многоосное армирование, при котором армирующие волокна расположены в трех и более направлениях. Достоинствами углерод – углеродных КМ являются малая плотность (1,3 – 2,1 т/м³); высокие теплоемкость, сопротивление тепловому удару, эрозии и облучению; низкие коэффициенты трения и линейного расширения; высокая коррозионная стойкость;

широкий диапазон электрических свойств (от проводников до полупроводников); высокие прочность и жесткость. Особенностью углерод – углеродных КМ является увеличение прочности в 1,5 – 2,0 раза и модуля упругости при повышении температуры. К их недостаткам относят склонность к окислению при нагреве до температур выше 500°C в окислительной среде. В инертной среде и вакууме изделия из углерод – углеродных КМ работают до 3000°C.

Исходным материалом для матриц служат синтетические органические смолы (феноло – формальдегидные, фурановые, эпоксидные и др.). Термоактивные смолы обладают хорошей пропитывающей способностью. Большинство из них отверждается при относительно низких температурах (до 200 – 250°C) и содержат 50 – 56% кокса. При пиролизе они образуют стекловидный углерод, который не подвержен графитизации до 3000°C. В качестве матриц используют каменноугольные и нефтяные пропитывающие пеки – вязкие остатки перегонки дегтей, смол, образующихся при термической обработке твердых топлив (угля, торфа и др.) или при пиролизе нефти. Они представляют собой сложную смесь полуциклических ароматических углеводородов, характеризующихся невысокой стоимостью, доступностью, низкой температурой размягчения (80 – 100°C), небольшой вязкостью и высоким содержанием кокса (62 – 95% (об.)). К недостаткам пеков относят неоднородный химический состав, способствующий образованию пористости; термопластичность, вызывающая миграцию связующих и деформацию изделия и др. Наполнителями углерод – углеродных КМ служат углеграфитовые волокна, жгуты, нити, тканые материалы. Структура и свойства КМ в большой степени зависят от способа их получения. Наибольшее распространение получили следующие:

- Пропитка графитовых волокон смолой или пеками, намотка заготовки, ее отверждение и механическая обработка на заданный

размер, карбонизация при 800 – 1500°C в неокислительной (инертном газе) или нейтральной среде, уплотнение пиролитическим углеродом, графитизация при 2500 – 3000°C и нанесение противоокислительных покрытий из карбидов кремния и циркония. Для получения материала высокой плотности цикл пропитка – отверждение – карбонизация многократно повторяют. Всего процесс продолжается около 75 ч. В зависимости от режимов проведения плотность КМ, полученного этим методом, составляет 1,3-2 т/м³. Свойства полученного при этом углерод – углеродного КМ зависят от вида исходного волокна и связующего, условий пропитки, степени наполнения матрицы, свойств кокса и прочности его связи с волокном, режимов отверждения, карбонизации, графитизации, многократности цикла пропитка – отверждение – карбонизация. При пропитке фенолоформальдегидной смолой плотность КМ не превышает 1,65 т/м³, при пропитке фурановыми смолами она доходит до 1,85 т/м³, а при использовании пеков составляет до 2,1 т/м³. Нагрев карбонизированного материала до 2500-3000°C вызывает его графитизацию.

- Осаждение углерода из газовой среды, образующейся при термическом разложении углеводородов (например, метана), на волокнах каркаса заготовки (изделия) и заполнение пор между ними. Углерод образует соединительные мостики между волокнами. Метод осаждения из газовой среды дорогой, однако обеспечивает более прочное сцепление волокон с матрицей, более высокое содержание углерода в матрице и большую плотность всего КМ. Он позволяет создать гибридные КМ с различной структурой благодаря многослойному осаждению углерода и других материалов (например, Zr, Ta, Cu), и много направленному пространственному армированию. Метод позволяет получить КМ с различными свойствами, в том числе и с заданными.

5. КМ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ

Особенностями КМ на металлической основе являются высокие значения характеристик, зависящих от свойств матрицы (предел прочности, модуль упругости при растяжении в направлении, перпендикулярном оси армирующих волокон; прочность при сжатии и изгибе; пластичность; вязкость разрушения). КМ с металлической матрицей сохраняют свои прочностные характеристики до более высоких температур, чем многие материалы с неметаллической основой. Они более влагостойки, негорючи, обладают электрической проводимостью.

Основными материалами для матриц металлических КМ являются металлы, обладающие небольшой плотностью (Al, Ti, Mg), и сплавы на их основе, а также никель, применяемый в качестве основного компонента жаропрочных сплавов.

КМ с алюминиевой матрицей

Применяемые в промышленности КМ с алюминиевой матрицей армируют стальной проволокой, борным, углеродным и др. волокнами. В качестве матрицы используются технический алюминий (например, АД1 и т.д.), сплавы (АМг6, В95, Д20 и др.).

Применение в качестве матрицы сплава В95, упрочняемого термообработкой (закалка и старение), дает дополнительный эффект упрочнения КМ. Механические свойства КМ алюминиевый сплав – 50% (об.) борные волокна без термической обработки и после нее приведены в таблице 8.

В направлении оси волокон эффект упрочнения невелик, в поперечном направлении, где свойства определяются в основном свойствами матрицы, эффект упрочнения достигает 50%.

Таблица 8 – Механические свойства КМ алюминиевый сплав – 50% (об.) борные волокна без термической обработки (без т/о) и после нее (после т/о)

Механические свойства	Вдоль волокон		Поперек волокон	
	без т/о	после т/о	без т/о	после т/о
$\sigma_{\text{в}}$, МПа	1580	1670	137	259
E , ГПа	232	239	141	148

Недорогим, эффективным и доступным армирующим материалом является высокопрочная стальная проволока. Армирование технического алюминия проволокой из стали ВНС9 диаметром 0,15 мм (предел прочности стали 3600 МПа) увеличивает предел прочности технического алюминия в 10 – 12 раз при содержании волокна 25% (об.) и в 14 – 15 раз при его увеличении до 40% (об.), после чего достигает соответственно 1000–1200 и 1450 МПа. Если для армирования использовать проволоку меньшего диаметра, т.е. большей прочности (предел прочности 4200 МПа), предел прочности КМ увеличится до 1750 МПа. Алюминий, армированный стальной проволокой (25 – 40% (об.)), по основным свойствам превосходит высокопрочные алюминиевые сплавы и соответствует уровню свойств титановых сплавов. Плотность композиций находится в пределах 3,9 – 4,8 т/м³.

Упрочнение алюминия и его сплавов более дорогими волокнами В, С, Al₂O₃ повышает стоимость КМ, но при этом улучшаются некоторые его свойства. При армировании борными волокнами модуль упругости увеличивается в 3 – 4 раза, углеродные волокна способствуют снижению плотности. В таблице 9 представлено влияние объемного содержания волокон бора на прочность и жесткость композиции алюминий – бор.

Таблица 9 – Влияние объемного содержания волокон бора (V_b) на прочность и жесткость композиции алюминий – бор

V_b , % (об.)	0	10	20	30	40	50
σ_b , МПа	70-140	300-380	500-650	700-900	900-1140	1100-1400
E , ГПа	70	105	135	180	190-200	200-257

Бор мало разупрочняется с повышением температуры, поэтому КМ, армированные борными волокнами, сохраняют высокую прочность до 400 – 500°C. Промышленное применение нашел материал ВКА-1, содержащий 50% (об.) непрерывных высокопрочных и высокомодульных волокон бора. По модулю упругости и пределу прочности в интервале 20 – 500°C он превосходит все стандартные алюминиевые сплавы, в том числе высокопрочные (В95), и сплавы, специально предназначенные для работы при высоких температурах (АК4-1). Высокая демпфирующая способность материала обеспечивает вибропрочность изготовленных из него конструкций. Плотность КМ ВКА-1 равна 2,65 т/м³, а удельная прочность – 45 км. Это выше, чем у высокопрочных сталей и титановых сплавов.

Замена сплава В95 на титановый сплав при изготовлении лонжерона крыла самолета с подкрепляющими элементами из ВКА-1 увеличивает его жесткость на 45% и дает экономию в массе около 42%.

КМ на алюминиевой основе, армированные углеродными волокнами (ВКУ), дешевле и легче, чем материалы с борными волокнами. Изготовление КМ с углеродным упрочнителем связано с

большими технологическими трудностями из-за взаимодействия углерода с металлическими матрицами при нагреве, вызывающего снижение прочности материала. Для устранения этого недостатка применяют специальные покрытия углеродных волокон.

КМ с магниевой матрицей

Материалы с магниевой матрицей характеризуются малой плотностью ($1,8 - 2,2 \text{ т/м}^3$), чем с алюминиевой, при такой же высокой прочности (предел прочности $1000 - 1200 \text{ МПа}$), поэтому более высокой удельной прочностью. Деформируемые магниевые сплавы (МА2 и др.), армированные борным волокном (50% (об.)), имеют удельную прочность более 50 км. Хорошая совместимость магния и его сплавов с борным волокном позволяет изготавливать детали методом пропитки практически без последующей механической обработки, обеспечивает большой ресурс работы деталей при повышенных температурах. Удельная прочность этих материалов повышается благодаря применению в качестве матрицы сплавов, легированных легким литием, а также в результате использования более легкого углеродного волокна. Магний и его сплавы обладают низкой технологической пластичностью, склонностью к образованию рыхлой оксидной пленки.

КМ с титановой матрицей

При создании КМ на титановой основе встречаются особенности, вызванные необходимостью нагрева до высоких температур. При таких температурах титановая матрица становится активной; приобретает способность к газопоглощению, взаимодействию с многими упрочнителями: бором, карбидом кремния, оксидом алюминия и др. В результате образуются реакционные зоны, снижается

прочность самих волокон и КМ. Высокие температуры приводят к рекристаллизации и разупрочнению многих армирующих материалов, что снижает эффект от армирования. Поэтому для упрочнения материалов с титановой матрицей применяют проволоку из бериллия и керамических волокон тугоплавких оксидов (Al_2O_3), карбидов (SiC), а также тугоплавких металлов, обладающих большим модулем упругости и высокой температурой рекристаллизации (Mo, W). Целью армирования является увеличение модуля упругости и рабочих температур. Удельная жесткость повышается при армировании волокнами карбида кремния. Армирование сплава ВТ6 молибденовой проволокой способствует сохранению высоких значений модуля упругости до 800°C. Его значение при этой температуре соответствует 124 ГПа, снижается на 33%, предел прочности уменьшается до 420 МПа, более чем в 3 раза.

КМ с никелевой матрицей

При создании КМ на никелевой основе основной задачей является повышение рабочих температур до 1000°C и более. Основным металлическим упрочнителем, способным обеспечить высокие показатели прочности при высоких температурах, является вольфрамовая проволока. Введение вольфрамовой проволоки в количестве от 40% до 70% (об.) в сплав никеля с хромом, обеспечивает σ_{100}^{1000} в пределах 130 – 250 МПа, лучший неармированный никелевый сплав, предназначенный для работы в аналогичных условиях, имеет $\sigma_{100}^{1000}=75$ МПа. Использование для армирования проволоки из сплавов вольфрама с рением или гафнием увеличивает этот показатель на 30 – 50%.

Гибридные композиционные материалы

К классу гибридных КМ относятся полиматричные и полиармированные КМ.

В зависимости от расположения компонентов гибридные КМ делят на следующие виды:

- однородные – с равномерным распределением каждого компонента по объему КМ;
- с линейной неоднородностью – волокна одного или обоих армирующих компонентов объединены в жгуты, равномерно распределены по объему КМ;
- с плоскостной неоднородностью – волокна каждого компонента образуют чередующиеся слои;
- макронеоднородные – волокна различных компонентов образуют зоны, соизмеримые с размером изделия.

К наиболее технологичным относятся гибридные КМ с плоскостной неоднородностью и макронеоднородные. Возникающие при их изготовлении термические напряжения можно устранить оптимальным подбором состава компонентов, схемы армирования и технологии изготовления.

Необходимость создания гибридных КМ объясняется возможностью реализации преимуществ разнородных компонентов, как матриц, так и наполнителей, что приводит к значительному повышению технологических и эксплуатационных свойств гибридных КМ по сравнению с двухкомпонентными материалами. Коэффициент линейного расширения стекло- и углеволоконитов значительно изменяется с увеличением температуры, у стеклоуглеволоконитов и органоволоконитов он остается постоянным в широком интервале температур. Применение стеклянного и углеродного волокон в гибридных КМ позволяет повысить модуль упругости за счет увеличения объемного содержания углеродного наполнителя.

Слоистые алюмополимерные КМ состоят из чередующихся склеенных тонких листов (0,3 – 0,8 мм) алюминиевых деформируемых сплавов и прослоек полимера (0,2 – 0,5 мм), армированных стекляннм или органическим волокном. Типичная структура алюмополимерного КМ состоит из двух слоев алюминиевого сплава и прослойки армированного полимера (2:1) или из трех слоев алюминиевого сплава, разделенных прослойками стекло- или органоволокнитов (3:2). При этом слои алюминиевого сплава всегда расположены на поверхности КМ. По сравнению с обычными алюминиевыми сплавами эти материалы отличаются пониженной плотностью (на 15–20%), повышенными прочностными и усталостными характеристиками. Скорость развития усталостной трещины у них на порядок ниже, чем у соответствующих алюминиевых сплавов. Они имеют высокие акустические и демпфирующие свойства.

6. ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КМ

Металлические композиционные материалы изготавливают:

- твердофазными методами;
- жидкофазными методами;
- методами осаждения – напыления;
- возможны также комбинированные методы.

Для твердофазных методов характерно использование матрицы в твердом состоянии, преимущественно в виде порошка, фольги или компактного металла.

Жидкофазные методы предусматривают получение металлических композитов путем совмещения армирующих волокон с расплавленной матрицей. К ним относят методы пропитки волокон жидкими матричными сплавами и метод направленной кристаллизации.

При получении металлических композитов методами осаждения – напыления матричный металл наносят на волокна из растворов солей или других химических соединений, из парогазовой фазы, с помощью плазмы и т.д.

Комбинированные методы представляют собой последовательное или параллельное применение первых трех методов. Волокна в большинстве случаев вводят в металлический композит в твердофазном состоянии за исключением эвтектических композиционных материалов, в которых армирующая фаза (волокна и пластины) образуется из расплава в процессе направленной кристаллизации эвтектик.

Выбор метода получения композита с металлической матрицей зависит от вида исходных компонентов, возможности введения армирующей фазы без повреждения, обеспечения прочной связи между компонентами, равномерного распределения армирующих

элементов в матрице. Учет этих факторов обеспечивает максимальную реализацию свойств армирующей фазы и матрицы.

Методы получения и обработки композиционных материалов с металлической матрицей можно подразделить на:

- химические (химического осаждения) и электрохимические (гальванические);

- газо- и парофазные (вакуумное осаждение паров, газотермическое нанесение покрытий: плазменные, газопламенные, электродуговые, высокочастотные);

- жидкофазные (направленная кристаллизация, протягивание жгутов и волокон через расплав, пропитка жгутов и каркасов волокон: вакуумная, компрессионная, при нормальном давлении, вакуумно-компрессионная);

- твердофазные (импульсные: сварка взрывом, магнитно-импульсное компактирование, гидроимпульсное компактирование, электроимпульсное компактирование; статические: диффузионная сварка, гидростатическое компактирование, спекание под давлением, изостатическое компактирование, термокомпрессионное компактирование, прессование, статическая формовка; динамические: прокатка, волочение, динамическое горячее прессование, роликовая формовка, вальцовочная формовка, плазменное напыление и др.).

Обработкой давлением можно получать металлические композиты матрицей из деформируемых металлов и сплавов, как компактной (листы, слои, фольги, прутки, трубы, проволока), так и пористой (слои, полученные методом осаждения-напыления) формы. В качестве армирующей фазы используются пластичные и хрупкие волокна. Основным преимуществом получения КМ обработкой давлением является отсутствие нежелательного взаимодействия между волокнами и матрицей при ограниченном времени их контакта, недостатком – возможность повреждения волокон,

особенно хрупких или мало пластичных, вследствие высоких напряжений, возникающих при больших пластических деформациях. Режимы процесса уплотнения КМ, например, температура, давление, степень и направление деформации, количество проходов должны быть выбраны так, чтобы совместная пластическая деформация компонентов композита не приводила к разрушению арматуры, а на границе волокно - матрица возникала прочная связь. При использовании волокон или проволоки со значительным запасом пластичности применимы практически все методы уплотнения: прокатка, импульсное прессование с помощью взрыва или ударной нагрузки, гидроэкструзия и др.

В случае армирования металлов хрупкими или мало пластичными волокнами чаще всего применяют процессы, при которых степень пластической деформации невысока, например, диффузионную сварку или прокатку с малыми единичными обжатиями.

Процессы порошковой металлургии

В этих процессах используется матрица в виде порошка. Армирующими элементами могут быть нитевидные кристаллы, непрерывные и дискретные волокна, сетки и ткани из волокон, дисперсные частицы и др. Преимуществами метода являются возможность использования в качестве матрицы трудно деформируемых металлов, сплавов, соединений, достижение высоких концентраций армирующей фазы, обеспечение в случае необходимости сочетания армирования с дисперсным упрочнением, использование оборудования, существенно не отличающегося от обычно применяемого в порошковой металлургии. Недостатки – неравномерность распределения коротких волокон по объему изделия из-за комкования в ходе перемешивания шихты с волокнами, возможность повреждения хрупких волокон при смешивании, уплотнении

или деформации КМ, повышенное содержание оксидов и других примесей из-за развитой поверхности матричных порошков.

*Низкотемпературные методы изготовления композитов
с металлической матрицей*

Способы изготовления композитов с металлической матрицей разнообразны. Трудности связаны с высокими температурами, при которых происходит пропитка армирующей фазы металлическим расплавом. При высоких температурах протекают химические реакции на поверхности армирующих элементов. Если химическая реакция затрагивает тонкий граничный слой, то это упрочняет связь армирующего элемента с матрицей, но если слой утолщается, то продукты реакции могут сильно ослабить связь и даже вызвать разрушение.

Армирование металлов высокопрочными и высокомодульными волокнами и дисперсными частицами позволяет улучшить комплекс их физико-механических характеристик: повысить предел прочности, предел текучести, модуль упругости, предел выносливости, расширить температурный интервал эксплуатации.

У волокнистых композитов матрица, чаще всего пластичная, армирована высокопрочными волокнами, проволокой, нитевидными кристаллами.

Механические свойства высокопрочных материалов определяются наличием поверхностных дефектов (разрезов, трещин и т.д.). У вершин этих дефектов при нагружении концентрируются внутренние напряжения, которые зависят от внешнего приложенного напряжения, глубины трещины и радиуса кривизны в вершине трещины. Для хрупких материалов коэффициент концентрации напряжений равен (ККН) 102 – 103. В этом случае при действии уже относительно небольших средних напряжений у кончика трещины

растягивающие напряжения достигают предельных значений и материал разрушается. Критическое напряжение зависит от абсолютного размера трещины.

Изделие с высокой прочностью (например, канат) может быть получено путем объединения параллельных волокон, расположенных определенным образом в пространстве. В канате волокна нагружаются в основном растягивающими напряжениями. При объединении волокон в изделие (путем соответствующих навивок) напряжения между отдельными волокнами создаются вследствие трения скольжения, возникающего при растяжении каната. При изготовлении и в процессе эксплуатации канатов волокна в них подвергаются изгибам, взаимному трению, что приводит к падению прочности волокон, а иногда к невозможности использования их. Высокопрочные волокна (стеклянные, углеродные, борные) очень чувствительны к поверхностным повреждениям, их нельзя применять в канатах, не использовав матрицу, которая защитила бы поверхность волокон и связала их. Такой матрицей может быть полимерный материал или пластичный металл. Когда используются не непрерывные волокна, а объединяются связующим короткие (прерывистые, дискретные) волокна, то в этом случае сохраняется принцип волокнистого армирования. Он состоит в том, что при нагружении композита на границе раздела матрицы с волокном возникают касательные напряжения, которые приводят к полному нагружению волокон. Особенность волокнистой композиционной структуры заключается в равномерном распределении высокопрочных, высокомодульных волокон в пластичной матрице (объемная доля их может достигать 75%).

КМ А1-стальные волокна. При получении заготовок, состоящих из чередующихся слоев алюминиевой фольги и волокон, часто применяют прокатку, динамическое горячее прессование, сварку

взрывом, диффузионную сварку. Прочность такого композита в основном определяется прочностью волокон. Введение в А1 матрицу высокопрочных стальных проволок повышает предел выносливости композита.

КМ А1-кремнеземные волокна получают, пропуская волокна через расплав матрицы с последующим горячим прессованием. Скорость ползучести этих КМ при температурах 200 – 300°С на два порядка ниже ползучести неармированной матрицы. Композиты А1-SiO₂ обладают хорошей демпфирующей способностью.

КМ А1-борные волокна относятся к наиболее перспективным конструкционным материалам, поскольку обладают высокими прочностью и жесткостью при температурах до 400 – 500°С. При изготовлении широко используется диффузионная сварка. Жидкофазные методы (пропитка, различные виды литья и др.), ввиду возможности взаимодействия бора с алюминием, применяют лишь в случаях, когда на волокна бора предварительно нанесены защитные покрытия – карбид кремния (волокна борсик) или нитрид бора.

КМ А1-углеродные волокна имеют высокие показатели прочности и жесткости при малой плотности. Большой недостаток углеродных волокон – их нетехнологичность, связанная с хрупкостью волокон и их высокой реакционной способностью. Обычно КМ А1-углеродные волокна получают пропиткой жидким металлом или методом порошковой металлургии. Пропитку используют при армировании непрерывными волокнами, а методы порошковой металлургии – при армировании дискретными волокнами.

Использование магния и магниевых сплавов в качестве матрицы, армированной высокопрочными и высокомодульными волокнами, позволяет создать легкие конструкционные материалы с повышенными удельной прочностью, жаропрочностью и модулем упругости. КМ Mg-борные волокна отличается высокими прочностными свойствами. Бор не растворяется в жидком магнии.

Для изготовления КМ можно применять методы пропитки и литья. Листовые композиции Mg-B изготавливают методом диффузионной сварки. Недостатком МКМ Mg-B является пониженная коррозионная стойкость. КМ Mg-углеродные волокна получают пропиткой или горячим прессованием в присутствии жидкой фазы, растворимость углерода в магнии отсутствует. Для улучшения смачивания углеродных волокон жидким магнием их предварительно покрывают титаном (путем плазменного или вакуумного напыления), никелем (электролитически) или комбинированным покрытием Ni -B (химическим осаждением).

Армирование титана и его сплавов повышает жесткость и расширяет диапазон рабочих температур до 700–800°C. Для армирования титановой матрицы применяют металлические проволоки, а также волокна карбидов кремния и бора. Композиты на основе титана с металлическими волокнами получают прокаткой, динамическим горячим прессованием и сваркой взрывом.

КМ Ti-Mo (волокна) получают методом динамического горячего прессования заготовок типа "сэндвич" в вакуумированных контейнерах. Такое армирование позволяет повысить длительную прочность по сравнению с матрицей и сохранить прочность при высоких температурах. Одним из недостатков КМ Ti-Mo является высокая плотность, что снижает удельную прочность этих материалов. КМ Ti-B, SiC (волокна) имеют повышенные абсолютные и удельные характеристики КМ на основе титана. Так как эти волокна хрупки, то для получения компактных композиций часто используют диффузионную сварку в вакууме. Длительные выдержки КМ Ti-B при температурах выше 800°C под давлением приводят к образованию хрупких боридов титана, разупрочняющих композит. Композиты Ti-B обладают высокой кратковременной и длительной прочностью. Для увеличения термической стабильности волокон бора, их покрывают карбидом кремния. В КМ Ti-Be

(волокна) взаимодействие при температуре ниже 700°C отсутствует. Выше указанной температуры возможно образование хрупкого интерметаллида, при этом прочность волокон практически не изменяется.

Существующие виды упрочнения промышленных никелевых сплавов (дисперсное твердение, карбидное упрочнение, сложное легирование и термомеханическая обработка) позволяют сохранять их работоспособность только до температур 950-1050°C. Создание КМ на никелевой основе, армированных волокнами и способных работать длительное время при более высоких температурах, является важным. Применяются упрочнители: нитевидные кристаллы («усы»), проволоки тугоплавких металлов, керамические и углеродные волокна. В КМ Ni - Al₂O₃ (волокна) при нагреве на воздухе образуется оксид никеля, который взаимодействует с армирующей фазой, в результате чего на границе образуется NiAl₂O₄, связь между компонентами нарушается. Для увеличения прочности связи на армирующую фазу наносят тонкие покрытия из металлов (W, Ni, нихром) и керамики (оксиды иттрия и тория). Так как жидкий никель не смачивает Al₂O₃, в матрицу вводят Ti, Zr, Cr, которые улучшают условия пропитки. При комнатной температуре прочность композита никель – нитевидные кристаллы Al₂O₃, полученного электроосаждением никеля на волокна, существенно превышает прочность матрицы.

КМ Ni-C (волокна). Никель практически не растворим в углеводе. В системе Ni-C образуется метастабильный карбид Ni₃C, устойчивый при температурах выше 1400°C и ниже 450°C. Обладая высокой диффузионной подвижностью, углерод насыщает никелевую матрицу за короткое время, поэтому главными разупрочняющими факторами в КМ Ni-C является растворение углеродных волокон и их рекристаллизация вследствие проникновения никеля в волокно. Введение в никелевую матрицу карбидообразователей

(Cr, Al, Ti, Mo, W, Nb) усиливает взаимодействие матрицы с волокнами. Для повышения структурной стабильности на волокна наносят противодиффузионные барьерные покрытия из карбида и нитрида циркония, карбида титана.

КМ Ni-W, Mo (волокна) получают динамическим горячим прессованием, диффузионной сваркой, сваркой взрывом, прокаткой. W, Mo интенсивно окисляются при нагревах, поэтому композиты получают в вакууме или защитной атмосфере. При нагреве КМ на воздухе происходит окисление волокон вольфрама или молибдена, расположенных на поверхности композита. Если волокна не выходят на поверхность, то жаростойкость КМ определяется жаростойкостью матрицы.

Эвтектические композиционные материалы (ЭКМ)

Эвтектические композиционные материалы (ЭКМ) – сплавы эвтектического или близкого к нему состава, в которых армирующей фазой служат ориентированные волокнистые или пластинчатые кристаллы, образованные в процессе направленной кристаллизации. Поскольку структура в эвтектическом композиционном материале создается естественным путем, а не в результате искусственного введения армирующей фазы в матрицу, такой композит называется естественным. Форма выделяющейся фазы (волокнистая или пластинчатая) зависит от объемной доли упрочнителя. При объемной доле упрочнителя (меньше 32%) для ЭКМ характерна волокнистая структура, а при большей концентрации – пластинчатая. Поскольку прочность волокон выше прочности пластин, то волокнистое строение предпочтительней пластинчатого. Прочность ЭКМ существенно зависит от структуры материала, в значительной степени определяемой скоростью кристаллизации. Например, ударная вязкость ЭКМ Al-Al₃Ni при малых скоростях кристаллизации (менее 0,6 см/ч), когда

образуется пластинчатая микроструктура, имеет более низкие значения, чем у волокнистого материала. Однако ударная вязкость составляет $(1,1-3,7) \times 10^5$ Дж/м², что значительно выше ударной вязкости литейных алюминиевых сплавов. Пластинчатая эвтектика Al-CuAl₂ при испытаниях на ударную вязкость обнаруживает большую хрупкость, что является существенным недостатком этого материала. Эвтектические композиты на основе Al хорошо свариваются методом диффузионной сварки и ввиду хорошей высокотемпературной стабильности структуры, сварку можно проводить при температурах до 525°C.

Если при охлаждении расплава эвтектического состава удастся создать плоский фронт кристаллизации, то возникает упорядоченная ориентированная микроструктура. Это один из путей формирования нитевидных кристаллов непосредственно в матрице. Такие композиты получены из меди и хрома, алюминия и никеля, меди и вольфрама. Процесс разрушения в таких композитах начинается с разрушения усов, что показывает высокую прочность связи на поверхности раздела нитевидный кристалл – матрица.

Методы, применяемые для направленной кристаллизации эвтектических расплавов, аналогичны методам получения монокристаллов полупроводниковых материалов (направленная кристаллизация, зонная плавка и др.). Эвтектические композиционные материалы (ЭКМ) получают в процессе направленной кристаллизации сплавов, поэтому они называются естественными композитами. По микроструктуре ЭКМ похожи на матричные композиты, армированные дискретными волокнами в виде усов или тонких пластин. Для реализации такой ориентированной микроструктуры, которая дает наименьшую площадь поверхности раздела фаз или наименьшие значения удельной энергии межфазных границ, необходимо обеспечить плоскую поверхность между расплавом и кристаллизу-

ющимся твердым телом. Вытянутые фазы эвтектики кристаллизуются перпендикулярно к поверхности раздела (фронта кристаллизации) и следуют за ним по мере перемещения, образуя ориентированные стерженьковые или пластинчатые структуры. При большой скорости кристаллизации образуются дисперсно-упрочненные многофазные сплавы.

Эвтектические композиционные материалы получают также методом Бриджмена. Эвтектический сплав, помещенный в тигель, сначала нагревают до расплавления с помощью индуктора, затем вытягивают с постоянной скоростью из зоны нагрева. Расплав последовательно затвердевает и фронт кристаллизации перемещается вверх. Скорость кристаллизации зависит от скорости вытягивания и условий теплообмена в системе. Скорость перемещения тигля с расплавом регулируется в широких пределах от 5 до 2000 мм/ч. Метод зонной плавки при получении ЭКМ заключается в локальном расплавлении и перемещении узкой зоны из сплава эвтектического состава по длине прутка-заготовки. При зонной плавке применяют электронно-лучевой и локальный индукционный нагрев. Равномерность прогрева расплавленной зоны и ее перемешивание для выравнивания состава по объему достигается вращением одной части образца, отделенной зоной расплавленного металла от другой.

Методы получения дисперсно-упрочненных композиционных материалов с металлической матрицей (ДКМ)

Дисперсно-упрочненные композиционные материалы относятся к классу порошковых. Поэтому процесс получения полуфабрикатов ДКМ включает операции: приготовление порошковой смеси, формование, спекание, деформационная и термическая обработка.

Для приготовления порошковых смесей матричного материала и упрочняющих включений применяют механическое и химическое смешивание (разложение смеси солей, поверхностное окисление, внутреннее окисление, водородное восстановление, химическое осаждение из растворов и др.).

Далее порошковые смеси матричного материала и упрочняющих включений, полученные одним из выше указанных методов, формуют путем прессования в пресс-формах или прокаткой. Смешивание порошков может сочетаться с их измельчением, что может вызвать дополнительное окисление. Поэтому смешивание с измельчением металлов, имеющих большое сродство к кислороду (Nb, Ta, Ti, Cr, Zr), нужно проводить в защитной атмосфере или с применением активных добавок, образующих с оксидами легко восстанавливаемые соединения. Оксидные пленки на металлах с низким сродством к кислороду (W, Fe, Co, Cu, Mo, Ni) удаляются при последовательной термообработке в восстановительной атмосфере.

Сформованные из порошковых смесей брикеты подвергают спеканию. Поскольку при следующей операции – пластической деформации – происходит уплотнение до монолитного состояния, главной целью спекания прессовок является не повышение плотности, а дегазация и довосстановление оксидных пленок на матричном металле, что способствует повышению физико-механических свойств полученных композиций. При спекании методами горячего прессования процессы прессования и спекания совмещаются. С целью уплотнения до беспористого состояния и формирования дислокационной структуры матрицы, обеспечивающей высокую термическую стабильность, заготовки ДКМ после спекания подвергают пластической деформации. Основной метод деформирования ДКМ – горячая экструзия с высокими степенями обжатия. Для изготовления лент и листовых полуфабрикатов из ДКМ применяют горячую прокатку. Деформированные заготовки ДКМ подвергают

термообработке для повышения стабильности структуры, пластичности и жаропрочности.

Алюминиевые ДКМ, упрочненные оксидом алюминия, что способствует существенному повышению жаропрочности и характеристик ползучести алюминия. Часто применяют марки ДКМ А1-А1₂О₃. САП-1 (6-9% А1₂О₃), САП-2 (9,1-13% А1₂О₃) и САП-3 (13,1-17% А1₂О₃). При увеличении содержания А1₂О₃ в ДКМ увеличиваются твердость и прочность; пластичность, коэффициент термического расширения, тепло- и электропроводность снижаются. Такие материалы, как САП имеют высокую коррозионную стойкость, не подвержены межкристаллитной коррозии и коррозии под напряжением. Они отличаются высокой радиационной стойкостью. Для изготовления ДКМ используют тонкодисперсные алюминиевые порошки (пудру). Предварительно дегазированные порошки брикетируют на гидравлических прессах при температуре 560 – 600°С и подвергают деформированию при давлении 300 – 600 МПа. ДКМ А1-А1₂О₃, полученные холодным экструдированием смеси порошков, обладают высокой износостойкостью. С увеличением содержания А1₂О₃ (до 30%) предел текучести, предел прочности, относительное удлинение и вязкость ДКМ уменьшаются, износостойкость повышается.

Основной упрочняющей фазой в ДКМ А1-С является карбид алюминия. Дисперсно-упрочненные композиты получают методами порошковой металлургии и литья. Износостойкие ДКМ А1-С получают и механическим замешиванием подогретого до 600°С порошка графита в расплаве алюминия. Для улучшения смачивания алюминием графит покрывают медью. ДКМ на основе алюминия с карбидами (TiC, ZrC, NbC, WC, Cr₃C₂, Mo₂C, с объемной долей 2 – 8%) получают путем механического смешивания с последующим прессованием, спеканием, прокаткой и отжигом. Прочностные характеристики зависят от природы химической связи упрочняющей

фазы. ДКМ Al-AlN, Al-Si₃N₄ получают методом плазмохимического синтеза, ДКМ Al-FeAl₃ – методом механического легирования.

Свойства и методы получения ДКМ на основе никеля

Целью создания никелевых ДКМ является повышение жаропрочности и снижение высокотемпературной ползучести никеля и его сплавов. В качестве упрочняющей фазы применяются оксиды, их стабильность в никеле при высоких температурах выше, чем других тугоплавких соединений. Широко для упрочнения никеля используются оксиды тория и гафния.

Никелевые ДКМ изготавливают методами порошковой металлургии. Порошковые смеси готовятся методами водородного восстановления в растворах и химического осаждения из растворов солей с последующим восстановлением. Шихту формируют под давлением 400 – 600 МПа и спекают в водороде при температуре 1323 – 1373 К. Спеченные заготовки подвергаются горячей экструзии или горячей прокатке, волочению, ротационной ковке, холодной прокатке.

В ДКМ с никелевохромовой матрицей, содержащей алюминий, в сложнолегированных матрицах упрочнение дисперсными частицами сочетается с упрочнением интерметаллидными фазами, выделяющимися из твердого раствора при старении. Уровень их механических свойств высок.

ДКМ на основе никеля обладают более высокой жаропрочностью, чем матричный материал. Увеличение жаростойкости ДКМ может быть достигнуто нанесением хромоалюминиевых защитных покрытий.

Соединение листов из ДКМ в сложных композитах производится методами диффузионной сварки и высокотемпературной пайки.

Свойства и методы получения ДКМ на основе хрома

Обладая высокой температурой плавления (1875°C), низкой плотностью ($7,16 \text{ г/см}^3$), высоким модулем упругости (300 ГПа), повышенной жаростойкостью, хром и сплавы на основе хрома имеют особенность, ограничивающую их применение в промышленности, – низкотемпературную хрупкость. Повышенная хрупкость обусловлена наличием в металле примесей внедрения (азот, углерод, кислород, водород и др.).

Дисперсное упрочнение способствует повышению жаропрочности, длительной прочности и снижению температуры вязко-хрупкого перехода хрома за счет рафинирующего действия на матрицу дисперсных частиц и более полной релаксации напряжений под нагрузкой. Упрочнителями являются тугоплавкие оксиды, поскольку растворимость кислорода в хrome очень мала. Преимущественно применяются оксиды магния и тория. Оксид магния взаимодействует с оксидом хрома с образованием соединения MgCr_2O_4 , поглощает азот, удаляя эти примеси из хромовой матрицы. Для упрочнения хрома используют оксиды (ZrO_2 , HfO_2 , La_2O_3); нитриды, карбиды, бориды титана, циркония, тантала и др. тугоплавких металлов. При вводе оксидов в хром достигается повышение жаропрочности и снижение порога хладноломкости. При вводе в хром активных нитридо-, карбидо- и борообразователей (Ti , Ta , Nb , Zr и др.) отмечается выделение дисперсных частиц тугоплавких соединений, что приводит к уменьшению примесей внедрения на границах зерен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка надежных и экономичных конструкций в промышленности нуждается в применении материалов с высокими механическими, технологическими и эксплуатационными характеристиками. Традиционные материалы (преимущественно металлы и сплавы на их основе) отвечают этим требованиям не в полной мере. Композиционные материалы (КМ) открывают новые возможности для улучшения существующей техники и создания новых современных конструкций.

Особенность применения КМ заключается в том, что для каждого изделия нужно выбрать соответствующие компоненты и схему расположения армирующих наполнителей, требуемую условиями нагружения, и применить определенную технологию изготовления.

По сравнению с традиционными конструкционными материалами (металлами и сплавами на их основе) КМ обладают рядом достоинств: сравнительно низкая плотность, высокие удельная прочность и жесткость, высокая химическая и коррозионная стойкость, технологичность переработки в изделия; высокие усталостные характеристики волокнистых КМ; наличие особых свойств (радиопрозрачность, термостойкость и др.).

К недостаткам КМ относятся: высокая стоимость большинства КМ по сравнению с металлическими сплавами; низкая межслоевая прочность и жесткость; низкая прочность полимерных КМ на сжатие; отсутствие зоны текучести, хрупкий характер разрушения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Материаловедение* / *Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин* [и др.]. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. 648 с.
2. *Каллистер У.Д. (мл.), Ретвич Д. Дж.* *Материаловедение: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры): справочное издание.* СПб.: Изд-во Научные основы и технологии, 2011. 895 с.
3. *Материаловедение и технология металлов* / *Г.П. Фетисов, М.Г. Карпман, В.М. Матюнин* [и др.]. М.: Высшая школа, 2000. 638 с.
4. *Технология конструкционных материалов* / *А.М. Дальский, В.С. Гаврилюк, Л.Н. Бухаркин* [и др.]. М.: Машиностроение, 1999. 352 с.
5. *Композиционные материалы: текст лекций* / *В.Н. Сафин.* Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010. 36 с.
6. *Овчиников В.В.* *Металловедение.* М.: ИД «ФОРУМ»: ИНФРА-М, 2012. 320 с.
7. *Луц, А.Р., Галочкина И.А.* *Алюминиевые композиционные сплавы – сплавы будущего.* Самара: Самарский государственный технический университет, 2013. 82 с.
8. *Черный, А.А., Черный В.А.* *Композиционные материалы в технике и перспективы их получения.* Пенза: Изд-во Пензенского государственного университета, 2007. 60 с.
9. *Иванов, Д.А., Иванов А.В., Шлятин С.Д.* *Изучение физико-механических свойств и структуры композиционного материала $Al-Al_2O_3$, полученного с использованием механической обработки алюминиевого порошка ПАП-2 и реакционного спекания порошковых заготовок // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2014. № 4. С. 40-50.

10. Использование алюминиевой пудры ПАП-2 для изготовления порошковых композиционных материалов: особенности технологии, структуры и физико-механические свойства композитов. Ч.2. Изучение свойств и структуры полученных композитов / *Д.А. Иванов, А.И. Ситников, А.В. Иванов, С.Д. Шляпин* // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2016. № 1. С. 20-34.

11. Исследование структуры металлического композиционного материала системы Al–Si–Mg–SiC, полученного с использованием метода механического легирования / *А.А. Шавнев, С.В. Неруш, Е.И. Курбаткина, Д.В. Косолапов, П.Н. Медведев* // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. № 1. С. 17-25.

12. *Чернышов Е.А., Романова Е.А., Мыльников В.В.* Разработка технологии получения алюмоматричного литого композиционного материала с помощью синтеза упрочняющей фазы оксида алюминия в расплаве алюминия // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2017. № 4. С. 29-36.

13. Effect of different preparation methods on the microstructure and mechanical properties of Si₃N₄ ceramic composites / *Chaocha Yea [et al.]* // Ceramics international. 2018. Vol. 44. P. 3664-3671.

14. *Головкин Г.С., Дмитренко В.П.* Научные основы производства изделий из термопластичных композиционных материалов. М.: НИЦ ИНФРА-М, 2016. 471 с.

15. Материаловедение. Технология композиционных материалов: учебник для бакалавров / *А. Кобелев, М. Шаронов, О.Кобелев, В. Шаронова.* СПб.: ЦОП Профессия. 2016. 270 с.

Учебное издание

Кузина Антонина Александровна

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

Редакционно-издательская обработка
издательства Самарского университета

Подписано в печать 20.12.2023. Формат 60×841/16.

Бумага офсетная. Печ. л. 4,0.

Тираж 27 экз. Заказ № . Арт. – 39(Р2УП)/2023.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

Изд-во Самарского университета.
443086, Самара, Московское шоссе, 34.

