Глава 10. Композиционные материалы

10.1. Принципы создания и основные типы композиционных материалов

Композиционные материалы обладают комплексом свойств, отличающихся от традиционных конструкционных материалов, что и предопределило их успешное применение для совершенствования современных и разработки принципиально новых конструкций. Композиционными называют материалы, состоящие из двух компонентов и более, объединенных различными способами в монолит и сохраняющими при этом индивидуальные особенности.

Для композиционных материалов характерна следущая совокупность признаков:

- состав, форма и распределение компонентов материала определены заранее;
- материалы состоят из двух компонентов и более различного химического состава, разделенных в материале границей;
- свойства материала определяются каждым из его компонентов, содержание которых в материале достаточно большое;
- материал обладает свойствами, отличными от свойств компонентов, взятых в отдельности;
- материал однороден в макромасштабе и неоднороден в микромасштабе;
- материал не встречается в природе, а является созданием человека.

Компоненты композиционного материала различны по геометрическому признаку. Компонент, который обладает непрерывностью по всему объему, является матрицей. Компонент же прерывный, разделенный в объеме композиционного материала, считается армирующим или упрочняющим.

В качестве матриц в композиционных материалах могут быть использованы металлы и их сплавы, а также полимеры органические и неорганические, керамические, углеродные и другие материалы. Свойства матрицы определяют технологические параметры процесса получения композиции и ее эксплуатационные характеристики: плотность, удельную прочность, рабочую температуру, сопротивление усталостному разрушению и воздействию агрессивных сред.

Армирующие или упрочняющие компоненты равномерно распределены в матрице. Они, как правило, обладают высокой прочностью, твердостью и модулем упругости и по этим показателям значительно превосходят матри цу. Более широким понятием, чем армирующий или упрочняющий компонент, является термин «наполнитель», поскольку наполнитель в матрице помимо изменения прочности оказывает влияние и на другие характеристики композиции.

Композиционные материалы классифицируют по геометрии наполнителя, расположению его в матрице и природе компонентов.

По геометрии наполнителя композиционные материалы подразделяют на три группы:

- с нуль-мерными наполнителями, размеры которых в трех измерениях имеют один и тот же порядок;
- с одномерными наполнителями, один из размеров которых значительно превосходит два других;
- с двухмерными наполнителями, размеры которых значительно превосходят третий.

По схеме расположения наполнителей выделяют три группы композиционных материалов:

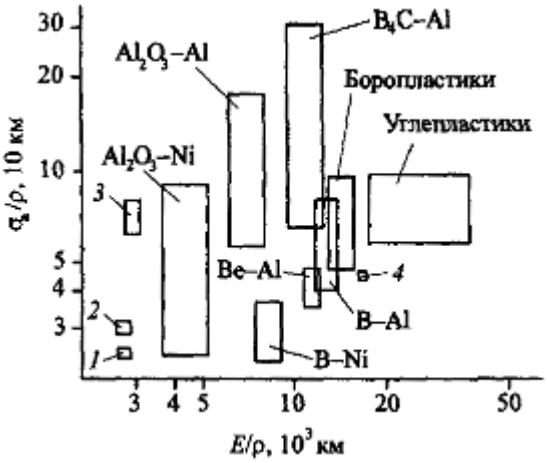
- с одноосным (линейным) расположением наполнителя в виде волокон, нитей, нитевидных кристаллов в матрице параллельно друг другу;
- с двухосным (плоскостным) расположением армирующего наполнителя в виде волокон, матов из нитевидных кристаллов, фольги в матрице в параллельных плоскостях;
- с трехосным (объемным) расположением армирующего наполнителя и отсутствием преимущественного направления в его распределении. По природе компонентов композиционные материалы разделяются на четыре группы:
- композиционные материалы, содержащие компонент из металлов или сплавов;
- композиционные материалы, содержащие компонент из неорганических соединений оксидов, карбидов, нитридов и др.;
- композиционные материалы, содержащие компонент из неметаллических элементов, углерода, бора и др.;
- композиционные материалы, содержащие компонент из органических соединений

(эпоксидные, полиэфирные, фенольные и другие смолы).

В названную классификацию не входят полиармированные композиционные материалы, содержащие чередующиеся слои двух композиций или более, с матрицами, отличающимися химическим составом.

Свойства композиционных материалов зависят не только от физико-химических свойств компонентов, но и прочности связи между ними. Обычно компоненты для композиционного материала выбирают со свойствами, существенно отличающимися друг от друга.

Композиционные материалы по сравнению с современными конструкционными материалами обнаруживают более высокую удельную жесткость (E/ρ) и удельную прочность ($\sigma_в/\rho$) (рис. 10.1).



Модуль упругости композиционных материалов может изменяться в требуемом направлении в зависимости от схемы армирования. Высокая надежность в работе конструкций из композиционных материалов связана с особенностями распространения в них трещин. В обычных сплавах трещина развивается быстро и скорость роста ее в период работы конструкции детали возрастает. В композиционных материалах трещина обычно возникает и развивается в матрице и встречает препятствия на границе матрица — упрочнитель. Армирующий элемент тормозит ее распространение, задерживая на некоторое время ее рост.

10.2. Композиционные материалы с нуль-мерными наполнителями

В композиционных материалах этого типа наибольшее распространение получила металлическая матрица из металла или сплава. Композиции на металлической основе упрочняются равномерно распределенными дисперсными частицами различной зернистости: микроскопические с диаметром частицы d = 0,01—0,1 мкм; мелкие с диаметром частицы d= 1—50 мкм.

Композиционные материалы с равномерным распределением частиц упрочнителя отличаются изотропностью свойств.

Получают композиции, армированные дисперсными частицами, чаще методами порошковой металлургии, включающей следующие этапы:

- получение порошковой смеси матричного металла и упрочнителя (рассев порошков на фракции, смешивание порошков в смесителях различных систем);

прессование порошка в компактную заготовку в стальных матрицах (изостатическое прессование) с последующим спеканием.

На стадиях прессования и последующей деформационной и термической обработки в полуфабрикате формируется оптимальная, устойчивая дислокационная структура. Дисперсные частицы наполнителя способствуют образованию зерен с большой степенью неравноосности (волокнистой структуры) и задерживают протекание рекристаллизационных процессов.

В таких материалах матрица воспринимает всю нагрузку, а дисперсные частицы армирующего наполнителя препятствуют развитию пластической деформации, оказывая сопротивление движению как единичных дислокаций, так и дислокационных образований (субграниц, границ зерен). Эффективное упрочнение достигается при содержании 5—10% (об.) частиц упрочняющего вещества.

На уровень прочности композиций оказывают влияние объемное содержание частиц упрочнителя, степень дисперсности и расстояние между частицами. Сопротивление

увеличивается с уменьшением расстояния между частицами согласно формуле Орована:

$$\sigma = Gb/l$$

где G — модуль сдвига материала матрицы; b — межатомное расстояние; l— расстояние между частицами упрочнителя.

Армирующими наполнителями чаще служат дисперсные частицы тугоплавких оксидов, нитридов, боридов, карбидов ($A1_20_3$, $Th0_2$, HfO_2, BN, SiC, Be_2C и др.). Эти тугоплавкие соединения имеют высокие значения модуля упругости, низкую плотность, значительную инертность в отношении материала матриц. Так, например, модуль упругости оксидов $Th0_2$ и $A1_20_3$ равен $380{,}510^3$ и $146{,}12\text{-}10^3$ МПа, а плотность — 1,0 и 3,97 г/см^3 соответственно.

Кроме метода порошковой металлургии существуют и другие технологии получения дисперсионно-упрочненных композиционных материалов. Например, вводят частицы армирующего порошка в жидкий расплав металла или сплава. Улучшения смачивания частиц жидким металлом и равномерного распределения их в матрице достигают в этом случае ультразвуковой обработкой расплава или другими способами. Равномерное распределение упрочняющей фазы по объему композиции чаще все же достигается применением твердофазных методов.

10.2.1. Композиционные материалы с алюминиевой матрицей

Промышленное применение нашли композиционные материалы на основе алюминия, упрочненные частицами $A1_20_3$. Их получают методами порошковой металлургии прессования алюминиевой пудры с последующим спеканием (САП). Частицы пудры имеют форму чешуек толщиной ≈ 1 мкм. Размеры частиц по длине и ширине мало отличаются друг от друга. 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. 10.1).

Таблица 10.1. **Характеристика частиц алюминиевой пудры**

Марка пудры	Размер частицы, мкм	Содержание $A1_20_3$, %
АПС-1 АПС-2	30—50 10—15	6—8 9—12

Механические свойства САП, полученных из алюминиевой пудры различных марок, представлены в табл. 10.2.

Таблица 10.2. **Механические свойства САП при 20** °С

Марка	Содержание $A1_20_3$, %	$\sigma_в$,МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ ,%	E ,ГПа
САП-1	6—8	300	200	7—9	67
САП-2	9—12	320	230	4	71
САП-3	13—17	400	340	3	76
Д20*	—	420	300	11	69

Д20 — в состоянии после закалки с температурой (535 ± 5) °С и последующего старения при 180 °С, 124 ч. При комнатной температуре механические свойства САП ниже свойств высокопрочных алюминиевых сплавов (Д20).

Преимущества САП отчетливо проявляются при температурах выше 300 °С, при которых алюминиевые сплавы разупрочняются. Дисперсно-упрочненные сплавы сохраняют эффект упрочнения вплоть до темпера- туры 0,8 $T_{пл}$, в результате термодинамической стабильности упрочняющих частиц. Кислород не растворяется в алюминии, и диффузионное взаимодействие между частицами $A1_20_3$ через алюминиевую матрицу не происходит. Упрочняющие частицы имеют стабильные размеры и устойчивое взаимное расположение.

При 500 °С деформируемые сплавы Д19, Д20 имеют прочность в пределах 1—5 МПа, в то время как, прочность САП-1 $\sigma_в$ = 80 МПа, САП-2 $\sigma_в$ = 90 МПа, САП-3 $\sigma_в$ = 120 МПа. Физические свойства САП — электропроводимость, теплопроводимость и коэффициент термического расширения — связаны линейной зависимостью с содержанием $A1_20_3$, и их значения уменьшаются по мере его повышения. Тем не менее электропроводность и теплопроводимость сплава САП-3 выше, чем у стандартных алюминиевых сплавов (Д19, Д20), и составляет 70—75% от соответствующих значений технического алюминия.

Сплавы САП удовлетворительно деформируются в горячем состоянии, а сплавы САП-1 — ив холодном. САП легко обрабатываются резанием, удовлетворительно свариваются аргонодуговой и контактной сваркой.

Из САП выпускают полуфабрикаты в виде листов, профилей, труб, фольги. Детали из САП работают при 300—500 °С и чаще это лопатки компрессоров, лопатки вентиляторов и турбин, поршневые штоки. Листы из САП используют для изготовления деталей обшивок гондол и жалюзи, работающих в зоне выхлопа силовых установок.

10.2.2. Композиционные материалы с никелевой матрицей

Упрочняющим компонентом в композиционных материалах с никелевой матрицей являются токсичные частицы диоксида тория ($Th0_2$) или диоксида гафния (H_2fO_2). Эти материалы обозначаются ВДУ-1 и ВДУ-2 соответственно. В сплаве ВДУ-3 матрицей служит никелево-хромовый твердый раствор (20% хрома), а упрочнителем — диоксид гафния. Оксиды гафния и тория обнаруживают высокие значения микротвердости и прочности при сжатии (табл. 10.3), а также максимальную стабильность в матрице. Объемное содержание упрочняющей дисперсной фазы оксидов тория и гафния находится в пределах 2—3%.

Таблица10.3. **Механические свойства оксидов $Th0_2$**

Микротвердость, МПа	Предел прочности При сжатии, МПа,				
	20 °С	400 °С	600 °С	800 °С	1000 °С
9690	1372	1078	588	490	352,8

Твердость оксида HfO_2 составляет 9070 МПа и мало отличается от твердости ThO_2.

Жаропрочные свойства дисперсно-упрочненных сплавов зависят как от количества и размеров оксидных частиц, так и от размеров, формы и строения зерен и субзерен матриц, формируемых при оптимальных режимах обработки давлением и термической обработки.

Композиционные материалы ВДУ-1, ВДУ-2 и ВДУ-3 при умеренных температурах по прочности уступают жаропрочным никелевым сплавам. При комнатной температуре временное сопротивление разрыву сплавов ВДУ-1 и ВДУ-2 составляет 540—570 и 450—500 МПа соответственно, а у сплава ВДУ-3 — 800—850 МПа. Большая прочность сплава ВДУ-3 по сравнению с остальными двумя связана с легированием матрицы хромом. При высоких температурах по жаропрочности дисперсно-упрочненные сплавы превосходят стареющие деформируемые никелевые сплавы (табл. 10.4).

Таблица 10.4. **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 сплава ВДУ-2 (а также сплава ВДУ-3) в сравнении с ВДУ-1 связана с меньшими размерами частиц оксида тория относительно частиц оксида гафния. Объемная доля частиц $Th0_2$ и HfO_2 в сплавах не превышает 2%.

Дисперсно-упрочненные сплавы ВДУ-1, ВДУ-2 и ВДУ-3 целесообразно применять при рабочих температурах 1100—1200 °С.

Композиционные материалы ВДУ-1 и ВДУ-2 пластичны, и полуфабрикаты этих сплавов деформируются в широком интервале температур различными методами (ковка, штамповка, осадка, глубокая вытяжка и др.). Для соединения деталей из сплавов типа ВДУ применяют высокотемпературную пайку либо диффузионную сварку, с тем чтобы избежать расплавления. В зоне расплавления происходит агломерация частиц упрочняющей фазы и, как следствие, потеря сплавами жаропрочности.

Сплавы ВДУ-2, ВДУ-3 выпускают в виде труб, прутков, листов, проволоки, фольги. Их применяют главным образом в авиационном двигателестроении. Из композиций ВДУ-2 и ВДУ-3 изготавливают сопловые лопатки, стабилизаторы пламени, камеры сгорания, а также трубопроводы и сосуды, работающие при высоких температурах в агрессивных средах.

10.3. Композиционные материалы с одномерными наполнителями

В композиционных материалах этого типа упрочнителями являются одномерные элементы в форме нитевидных кристаллов, волокон (проволоки). Волокна и другие армирующие элементы скрепляются матрицей в единый монолит. Матрица защищает упрочняющие волокна от повреждений, служит средой, передающей нагрузку на волокна, и перераспределяет напряжения в случае разрыва отдельных волокон. Важно, чтобы прочные волокна были равномерно распределены в пластичной матрице.

На свойства волокнистой композиции помимо высокой прочности армирующих волокон и жесткости пластичной матрицы оказывает влияние прочность связи на границе матрица — волокно.

Для армирования композиционных материалов используют непрерывные дискретные волокна с размерами в поперечном сечении от долей до сотен микрометров.

10.3.1. Упрочнение волокнами

Волокно, находящееся в матрице, должно иметь более высокие значения модуля упругости, чем у матрицы ($E^B > E^M$), что является одним из условий получения композиции с высокими механическими свойствами.

Теория композиционных материалов предполагает равномерное распределение волокон по объему матрицы, их одинаковую направленность и отсутствие проскальзывания на поверхности раздела матрица — волокно вплоть до разрушения композиции. Нагрузка, таким образом, распределяется между волокнами и матрицей, а деформации композиций ξ^K, матрицы ξ^M и волокна ξ^B будут одинаковы ($\xi^к = \xi^м = \xi^B$). Прочность композиции $\sigma^к_в$ в таком случае изменяется в зависимости от объемного содержания упрочняющих волокон V^B(рис. 10.2).

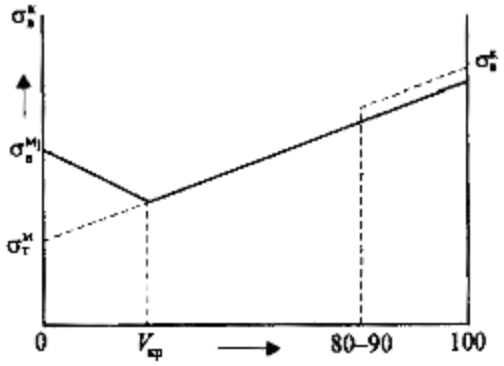


Рис.10.2. Изменение прочности волокнистого материала в зависимости от содержания упрочнителя

Малое содержание объемной доли волокна в матрице ($V^B < V_{кр}$) снижает прочность композиции. Волокна, быстро нагружаясь до предельных напряжений, разрушаются и нагрузку воспринимает только матрица, которая и
определяет прочность композиции. Разупрочняющее действие волокон отмечается вплоть

до $V_{кр}$, когда вначале происходит разрушение матрицы и дробление волокон. При увеличении объемного содержания доли волокон $(V^{В}>V_{кр})$ нагрузку воспринимают волокна, прочность которых определяет прочность всей композиции. Разрушение волокон под действием приложенной нагрузки приводит к быстрому разрушению матрицы.

Прочность композиции складывается из суммарной прочности волокон и матрицы:

$$\sigma^{к}_{в} = \sigma^{в}_{в} V^{В} + \sigma^{м}_{в} (1- V^{В}). \qquad (10.1)$$

Аналогичным образом изменяется и модуль упругости композиции:

$$E^{к} = E^{В} V^{В} + E^{м}(1- V^{В}). \qquad (10.2)$$

Прочность композиции растет до значений объемной доли волокна $V^{В} \approx 0,8 - 0,9$, поскольку при больших значениях $V^{В}$ сложно заполнить пространство между волокнами материалом матрицы, ухудшается сцепление волокна с матрицей и между ними возможно проскальзывание. Кроме того, в этом случае волокна близко расположены друг к другу, что не затрудняет распространение трещин от волокна к волокну.

Критический объем упрочняющих волокон в матрице определяют из уравнения

$$V_{кр} = \frac{\sigma^{м}_{в} - \sigma^{м}_{т}}{\sigma^{в}_{в} - \sigma^{м}_{т}}, \qquad (10.3)$$

где $\sigma^{м}_{т}$ — среднее напряжение течения матрицы в момент разрушения волокон.

Из уравнения (10.3) следует, что увеличение разницы в прочностных характеристиках волокон и матрицы уменьшает критическую объемную долю $V_{кр}$. Критическая объемная доля волокна в матрице может изменяться от 1 до 50%. При упрочнении композиции дискретными однонаправленными волокнами матрица передает нагрузку волокнам путем пластической деформации, пропорциональной приложенному напряжению. Волокно, имея более высокий модуль упругости, чем матрица ($E^{В} > E^{м}$), ограничивает свободное удлинение матрицы, что приводит к искажению поля деформации. В зоне, прилегающей к волокну, удлинение матрицы равно упругому удлинению волокна (рис. 10.3).

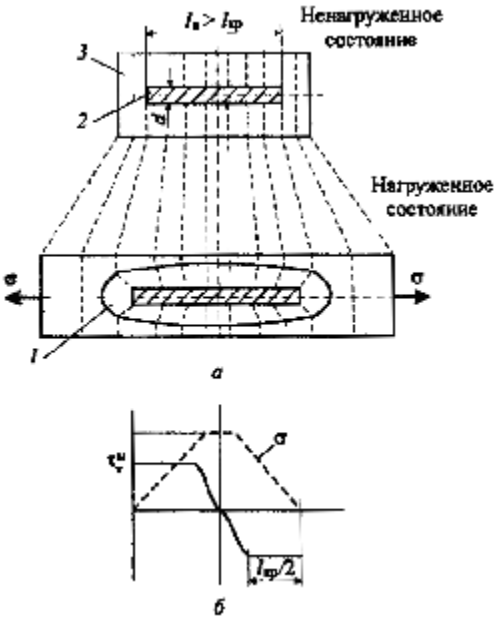


Рис. 10.3. Схема совместной деформации дискретного волокна и матрицы (а), эпюры распределения растягивающих напряжений σ в волокне и напряжений сдвига на поверхности раздела матрица-волокно (б):
1 – искаженное поле феформации; 2 – армирующее волокно; 3 – матрица.

При увеличении нагрузки максимальные значения напряжений сдвига ограничиваются

пределом текучести матрицы $\tau^{м}_{т}$. Такого значения тангенциальное напряжение достигает на расстоянии $l_{кр}/2$от конца волокна. Полное использование упрочняющего действия волокна наблюдается в том случае, если напряжения в волокне не достигнут предела прочности $\sigma^{в}_{b}$. Критическое значение длины волокна определяют из уравнения равновесия элементов волокна и матрицы:

$$1/(4\pi d^2\sigma^{в}_{b}) = 1/(2\pi d l_{кр}\tau^{м}_{т}),$$

откуда

$$\frac{l_{кр}}{d} = \frac{\sigma^{в}_{b}}{2\tau^{м}_{т}},$$

где d— диаметр армирующего волокна..

Критическая длина волокна $l_{кр}$, пропорциональна напряжению разрушения волокна $\sigma^{в}_{b}$.

Деформация композиционных материалов под нагрузкой, приложенной вдоль упрочняющих волокон, проходит в несколько стадий (рис. 10.4).

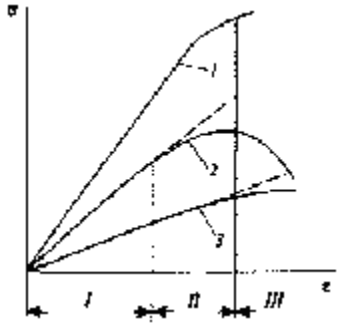


Рис. 10.4. Диаграмма растяжения волокон (1), матрицы (2) и композиции с однонаправленными волокнами (3)

На I стадии матрица и волокно деформируются упруго. Механические характеристики $\sigma^{в}_{b}$ и E^{*} определяются по формулам (10.1) и (10.2). На II стадии матрица переходит в упругопластичное состояние, а волокна деформируются упруго. Модуль упругости в том случае определяется по формуле:

$$E^{*} = E^{в}V^{в} + \left(\frac{d\sigma^{м}}{d\varepsilon^{м}}\right)V^{м},$$

где $d\sigma^{м}/ d\varepsilon^{м}$ -скорость деформационного упрочнения матрицы.

На III стадии прочность композиции резко снижается в связи с разрушением хрупких волокон и матрицы.

Волокнистые композиции — ярко выраженный анизотропный материал, механические свойства которого самым существенным образом зависят от угла ориентации волокон относительно действующей нагрузки (рис. 10.5).

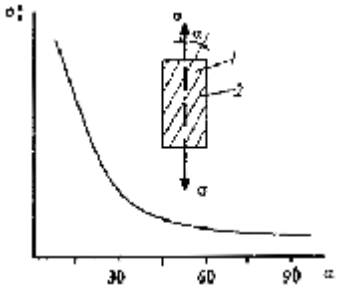


Рис. 10.5. Зависимость прочности однонаправленной композиции от угла ориентации волокон относительно действующей нагрузки: 1 – матрица, 2 – волокна

Устраняется этот недостаток только выбором материала для детали с пространственным армированием волокнами, сетками или конструированием детали из композиционного материала таким образом, чтобы нагрузки действовали вдоль упрочняющего волокна.

Свойства границы раздела матрица — волокно, прежде всего адгезионное взаимодействие матрицы и волокна, определяют уровень свойств композиции и их стабильность в процессе эксплуатации. Граница, обеспечивающая передачу нагрузки от матрицы на волокно, должна отличаться стабильностью свойств. Адгезионная связь должна сохраняться при воздействии напряжений, вызванных различиями в температурных коэффициентах линейного расширения матрицы и волокна.

На границе происходят диффузионные процессы, химические реакции, растворение и образование новых фаз, чаще интерметаллидов. С одной стороны, их образование увеличивает сцепление между матрицей и волокном, а с другой — понижает прочность волокна. Интерметаллиды — хрупкие фазы, способные разрушаться даже при незначительных деформациях. Обеспечить же прочное сцепление матрицы и упрочняющего волокна без взаимодействия сложно. На практике для улучшения сцепления на волокна наносят покрытия, а матрицу легируют. Большое количество поверхностей раздела (матрица — волокно) в волокнистых композиционных материалах определяет их поведение при разрушении. Трещина, обраовавшаяся в матрице, при своем распространении через сечение многократно задерживается на границе матрица — волокно. Распространение трещины сопровождается разрушением границы раздела и вытягиванием волокон из матрицы (рис. 10.6).

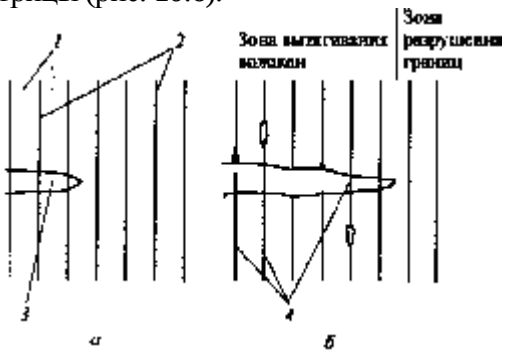


Рис. 10.6. Схеметическое изображение трещины в матрице (а), распространяющейся в композиции перпендикулярно волокнам (б): 1 – матрица, 2 – волокна , 3 – трещина в матрице, 4 – волокна, вытянутые из матрицы

Сопротивление распространению трещин при вытягивании волокон из матрицы возникает в виде сил трения между волокном и матрицей, а при разрушении границ — в разрыве связей между ними. Энергетические затраты на вытягивание волокон, разрыв связей между волокнами и матрицей существенно повышают сопротивление разрушению волокнистых композиционных материалов по сравнению с однородными.

В композиции, состоящей из хрупкой матрицы и хрупкого волокна, вязкость разрушения обеспечивается при реализации механизма разрушения путем вытягивания волокон, причем волокна должны быть выбраны соответствующей длины $l^* \sim 1_{кр}$ и диаметра $d = d_B$ (см. рис. 10.4). В композиционных материалах с хрупкой матрицей и эластичными волокнами вязкость разрушения повышают за счет увеличения диаметра непрерывных волокон, их прочности и объемного содержания. В таких материалах существен не только процесс вытягивания волокон, но и процесс разрушения самих волокон. При высокой прочности границы раздела волокно разрушается по достижении предельной деформации, определяемой раскрытием трещины. Сопротивление разрушению может быть повышено снижением прочности связи между волокнами и матрицей. В этом случае прочность композиции на сдвиг и растяжение в направлении, перпендикулярном волокнам, снижается. Вязкость разрушения такой композиции повышается при упрочнении дисперсными волокнами ($1 < 1_{кр}$), вытягивающимися из матрицы.

Вязкость разрушения композиции с пластичной матрицей и хрупким упрочняющим волокном повышается с увеличением диаметра волокон и их объемного содержания, а также с повышением пластичности и прочности матрицы.

Дж. Гордон и Дж. Кук изучали влияние прочности связи волокна с матрицей на характер распространения трещин в композиционном материале. Они показали, что впереди острия трещины наряду с растягивающими напряжениями (σ_z) действуют поперечные напряжения (σ_x). При определенном соотношении между ними под действием напряжения σ_x возможно расслоение или разрушение границы волокна с матрицей. Трещина в этом случае распространяется не через волокно, а отводится в направлении, перпендикулярном оси волокна (рис. 10.7).

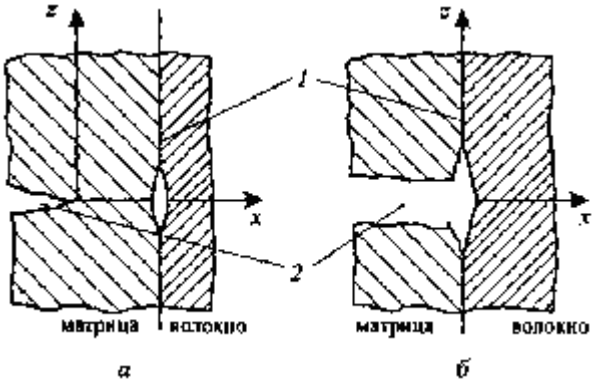


Рис. 10.7. Схема расслоения границы марица – волокно в композиционном материале: 1 – граница раздела; 2 - трещина

Таким образом, рост трещины тормозится в главном направлении и одна большая трещина, способная разрушить материал, в композиции преобразуется во множество мелких ответвленных трещин. Структурные особенности композиционных материалов и связанный с этим прерывистый характер распространения трещины определяют их существенное отличие в характере усталостного разрушения от наблюдаемого в металлах и сплавах. В композиционных материалах критическая длинна де фекта (трещины) в связи с периодическими остановками ее на расслоениях по границе волокна с матрицей, особенностями разрушения матрицы, дроблением волокон больше, чем в металлах и сплавах.

При одинаковых условиях испытаний время и число циклов до разрушения у композиционных материалов больше, чем у металлов и сплавов.

10.3.2. Армирующие материалы и их свойства

Для упрочения композиционных материалов используют высокопрочную проволоку из стали, молибдена, вольфрама и других металлов и их сплавов; волокна из бора, углерода, стекла, а также монокристаллы из оксидов, нитридов алюминия и кремния и других соединений.

В табл. 10.5 приведены свойства проволок, волокон и нитевидных кристаллов для армирования композиционных материалов.

Проволоки — наиболее экономичный и доступный армирующий материал. Стальные и бериллиевые проволоки используют в композиционных материалах, эксплуатируемых при низких и умеренных температурах, а вольфрамовые и молибденовые — при умеренных и высоких.

В настоящее время для упрочнения композиционных материалов применяют проволочные волокна из сталей аустенитного, аустенитно-мартенситного и мартенситного классов.

Волочение проволок из сталей аустенитного класса (XI8H9, X18H10T и др.) проводят с обжатиями более 92%, что резко увеличивает их прочность и значительно снижает пластичность. Такие повышенные обжатия в процессе изготовления проволок с аустенитной структурой выполняют при окончательном волочении. При производстве проволок с мартенситной структурой величина единичных обжатий обычно ниже и определяется температурой в зоне деформации. Заданная температура и соответствующая степень пластической деформации обеспечивают протекание и завершение $\gamma \rightarrow \alpha$-превращения в процессе волочения на окончательный размер. Для интенсификации процесса превращения нестабильного аустенита в мартенсит заготовки охлаждают до отрицательных температур.

Таблица 10.5. Свойства волокон, проволоки и нитевидных кристаллов для армирования композиционных материалов

Материал	Температура расплавления, ^{0}С	Плотность, г/м^3	Модуль упругости, МПа·10^{-3}	Предел прочности, МПа·10^{-3}	Удельная	
					Прочность, км	Жесткость, км·10^{-3}
Волокно:						
борное	2040	2,63	380—420	2,5—3,5	95—133	14,4—15,9
углеродное	3000	1,7	196—296	1,96—2,96	117—176	11,7—17,4
оксид алюминия	2054	3,96	500	2,1—2,6	52—65	12,6
Проволока:						
бериллиевая	1284	1,8	290	1,0—1,3	55—65	15,76
вольфрамовая	3400	19,3	400	4,2	21	2,07
стальная	1300	7,8	200	3,6—4,0	45—51	2,56
Нитевидные кристаллы:						
нитрид алюминия	2400	3,3	380	15	455	11,5
карбид кремния	2650	3,21	580	37	1150	18
нитрид кремния	1900	3,18	495	15	472	15,6

Прочность проволоки с мартенситной структурой превышает прочность проволок с аустенитной структурой на 40—50%.

Из сталей 30Х13, XI7H2, 13Х14Н3ФА мартенситного класса получают высокопрочные проволоки закалкой с температур 950—1000 °С в воду или масло и отпуском. Так, проволока из стали 30Х13 после закалки и отпуска при 200 °С имеет прочность 2000 МПа.

Разупрочнение проволок из сталей аустенитного и мартенситного классов происходит после выдержки при 380—400 °С.

Сталь аустенитно-мартенситного класса 20Х15Н5АМ3 сохраняет прочностные свойства до 480—500 °С. Эта сталь упрочняется в большей степени после холодного волочения с суммарным обжатием (80%) и промежуточными отжигами при 450 °С , чем стали аустенитного класса. После такой обработки проволока из стали 20Х15Н5АМ3 имеет прочность до 3200 МПа.

Прочность проволок зависит от диаметра и возрастает с его уменьшением.

Проволоки из вольфрама и молибдена. Высокопрочные проволоки из вольфрама и молибдена и их сплавов изготавливают в основном методами порошковой металлургии с последующим волочением. В качестве присадок, обеспечивающих требуемый уровень прочностных свойств, при производстве вольфрамовых проколок используют оксиды $Th0_2$, $Si0_2$, La_20_3 и др. Волочению подвергают штабики диаметром 2,75 мм, полученные прессованием в стальных формах при давлении 4—6 тс/см^2 на гидравлических прессах и последующего спекания при температурах до 3000 °С. Температура волочения на начальных стадиях деформирования составляет 1000 °С и постепенно снижается до 400—600 °С на заключительных стадиях. В процессе изготовления вольфрамовую проволоку подвергают нескольким промежуточным отжигам. Первый проводят при 800 °С в газовой печи при диаметре проволоки 0,5 мм, с тем чтобы придать поверхности некоторую шероховатость и увеличить смачиваемость ее смазкой. Последующие промежуточные отжиги проводят при 600—750 °С с одновременным волочением проволоки через

фильеры с диаметром 0,3; 0,12 и 0,05 мм.

Свойства вольфрамовых проволок диаметром 0,5 мм различных марок при температурах 1000 — 1200 °С приведены в табл. 10.6.

Таблица 10.6. Свойства вольфрамовых проволок диаметром 0,5 мм марок В А (W с присадками $Si0_2$ и А1), ВТ-15 (W с присадками 2% $Th0_2$), ВР-20 (сплав W с 20% Re)

Марка проволоки	Температура, °с	Прочность, МПа	Длительная прочность за 100 ч, МПа	Предел ползучести для $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ч$^{-1}$,МПа
ВА	900	1320	630	760
	1000	1130	480	630
	1100	—	350	470
	1200	740	330	380
ВТ-15	900	—	—	—
	1000	1200	660	830
	1100	1090	440	600
	1200	850	410	520
ВР-20	900	2670	1170	1950
	1000	2140	1060	1300
	1100	1990	420	690
	1200	1390	240	350

Проволока из вольфрамо-рениевого сплава до 1100 °С имеет более высокую длительную прочность. Однако при 1200 °С длительная прочность проволоки ВТ-15 , содержащей добавку диоксида тория, превосходит длительную прочность проволоки ВР-20. Диоксид тория стабилизирует структуру вольфрама и повышает температуру рекристаллизации. Высокие прочностные свойства проволок из вольфрама, молибдена, тантала сохраняются до 1200—1500 °С.

Молибденовую проволоку получают по такой же технологии, как и вольфрамовую. Молибден, отличающийся от вольфрама повышенной пластичностью, обрабатывают при более низких температурах (на 100—200 °С), чем вольфрам. Так, молибден без присадок может деформироваться с диаметра 0,3 до 0,02 мм без нагрева.

Вольфрамовую и молибденовую проволоку целесообразно применять для армирования жаропрочных композиционных материалов.

Бериллиевая проволока. Бериллий обладает малой плотностью (1850 кг/м^3) и в сочетании с большой прочностью и модулем упругости Юнга обеспечивает наиболее высокие значения удельных характеристик—прочности и жесткости.

Волочение бериллиевой проволоки ведут с подогревом до 400—480 °С. При этих температурах пластичность бериллия высокая и близка к пластичности малоуглеродистых сталей. Волочение бериллия осуществляют в металлической оболочке из пластичного металла, например никеля. После волочения оболочку удаляют стравливанием покрытия и выполняют сглаживание поверхности проволоки электрохимической полировкой. В качестве оболочки может использоваться и материал матрицы композиции, что исключает операции электрохимического травления и полирования.

Так, бериллиевая проволока диаметром 1,8 мм имеет при растяжении σ_B=1129 МПа, модуль упругости E = 320·10^3 МПа, что соответствует удельным прочности (60 км) и жесткости (17300 км).

В сильнодеформированном состоянии бериллиевая проволока имеет высокую температуру рекристаллизации (700 °С). К недостаткам, препятствующим использованию бериллиевой проволоки в композиционных материалах, относят его низкую пластичность (8 = 1—2 %) и высокую токсичность.

Бериллиевую проволоку чаще применяют для упрочнения матриц с малой плотностью — алюминиевой, магниевой или титановой.

Углеродные волокна. Углеродные волокна получают из полиакрилнитрильного (ПАН) гидроцеллюлозного волокна или из волокон на основе нефтяных смол или пеков. Технологический процесс получения углеродных волокон основан на термическом разложении органических исходных волокон в контролируемых атмосферах.

Процесс производства углеродного волокна из полиакрилнитрильного волокна сводится к последовательному проведению операций окисления, карбонизации и графитизации. Окисление ПАН-волокон осуществляют при 200—300 °С, и на этой стадии переработки создаются условия для формирования оптимальной структуры углерода. Карбонизация проходит при температурах выше 900 °С в атмосфере водорода, и на этой стадии исходному волокну придается огнестойкость. При температуре обработки выше 2500 °С формируется структура углеродного волокна.

Обработка проводится в вакууме или инертной среде — азоте, аргоне или гелии. Конечная температура обработки существенным образом влияет на свойства углеродных волокон. Изменяя температуру графитизации, можно управлять свойствами волокна (рис. 10.8).

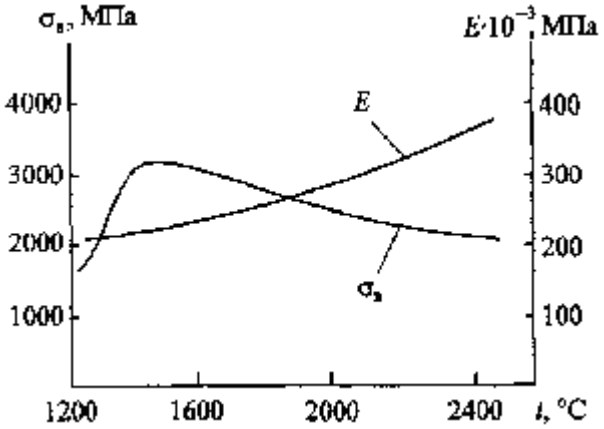


Рис.10.8. Влияние температуры графитизации на свойства углеродных волокон

Структура углеродного волокна (рис. 10.9) состоит из системы лентообразных слоев конденсированного углерода с гексагональной структурой, называемых микрофибриллами. Группы одинаково ориентированных микрофибрилл, разделенных узкими порами, образуют фибриллы. Размеры поперечного сечения фибрилл колеблются в широких пределах от сотен до тысяч ангстрем.

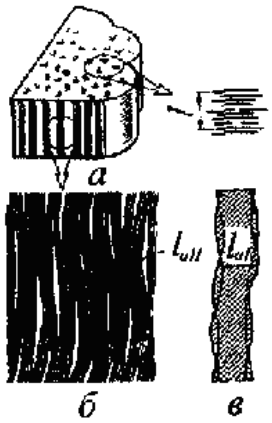


Рис.10.9. Схема строения углеродного волокна: а – общий вид, б – продольное сечение фибриллы, в – поперечное сечение микрофибриллы, l_a и l_c – поперечные размеры микрофибрилл

Взаимное расположение фибрилл, степень их ориентации зависят от исходного сырья: степени вытяжки волокон, состава макромолекул, технологии получения волокон. В результате углеродные волокна, полученные из разных исходных материалов, обнаруживают разный характер соотношения между прочностью и жесткостью (рис. 10.10) и раз ные прочностные свойства. Прочность углеродных волокон также зависит от наличия дефектов — пустот, трещин — и значительно снижается с увеличением размеров дефектов.

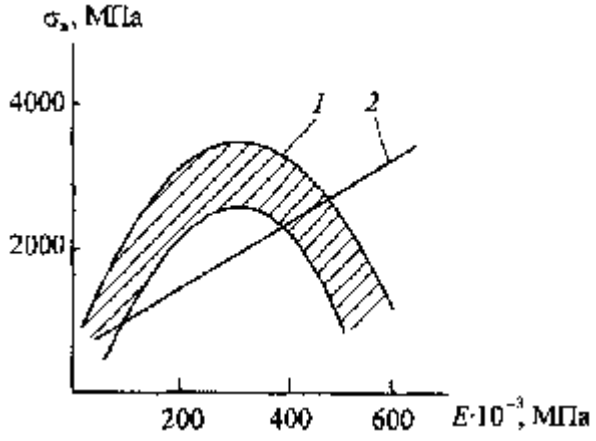


Рис.10.10. Связь между временным сопротивлением и модулем упругости углеродных волокон, полученных из поликрилнитрила (1), вискозы (2)

В настоящее время освоено производство нескольких типов углеродных волокон,отличающихся уровнем механических свойств:

- высокопрочные волокна $\sigma_в$ = 2500—3200 МПа; E = (180—220)-10^3 МПа;
- высокомодульные волокна $\sigma_В$ = 1400—2200 МПа; E = (350—550)-10^3 МПа.

Промышленностью выпускаются углеродные волокна в виде крученого или некрученого жгута с диаметром волокон ~7 мкм и числом волокон в жгуте от 1000 до 160 000. Из углеродных волокон делают ленты различной ширины.

К недостаткам углеродных волокон следует отнести их склонность к окислению на воздухе, химическую активность при взаимодействии с металлическими матрицами, слабую адгезию с полимерными матрицами. Улучшения совместимости волокон с металлическими матрицами и защищенности их от окисления добиваются нанесением на углеродные волокна металлических и керамических покрытий.

Б о р н ы е волокна. Борные волокна получают осаждением бора из газовой фазы ($BC1_2$ + H_2) при 1100—1200 °С на предварительно нагретую и очищенную вольфрамовую проволоку диаметром 12 мкм. В результате осаждения образуется сердцевина из боридов вольфрама (WB, W_2B_5, WB_4) диаметром 15—17 мкм, вокруг которой располагается слой поликристаллического бора. Диаметр полученного таким образом волокна бора — в пределах от 70 до 200 мкм.

Прочность сердцевины значительно ниже прочности волокна в целом. В сердцевине возникают напряжения сжатия, в пределах же зоны бора, прилегающей к сердцевине, — растягивающие напряжения. Наличие растягивающих напряжений является причиной радиальных трещин в борных волокнах.

Прочность борных волокон определяется поверхностными и объемными дефектами, а также дефектами на поверхности раздела сердцевина—оболочка. Чаще поверхностные дефекты возникают в борных волокнах с грубой поверхностью, содержащей наросты, неровности и трещины. Поверхностные дефекты устраняют травлением, что ведет к увеличению прочности борного волокна.

Объемными дефектами являются включения крупных кристаллов бора, образующихся при повышенных температурах (1200—1300 °С) в зоне осаждения, и других примесей. Полностью исключить появление поверхностных и объемных дефектов невозможно. Уменьшить их влияние можно, совершенствуя технологический процесс получения волокон бора.

Волокна бора обладают ценным сочетанием свойств: низкой плотностью (2600 кг/м^3), достаточно высокой прочностью ($\sigma_в$ = 3500 МПа при модуле Юнга 420 000 МПа) и температуре плавления 2300 °С. Борное волокно интенсивно окисляется на воздухе при 400 °С, а при температурах выше 500 °С интенсивно взаимодействует с алюминиевой матрицей. Повышают жаростойкость и предотвращают взаимодействие борного волокна с алюминиевой матрицей, нанося на их поверхность покрытия из карбида кремния толщиной 3—5 мкм. Волокна бора, покрытые карбидом кремния, получили название борсик. При повышенных температурах на воздухе прочность волокон борсика и карбида кремния значительно выше прочности волокон бора (рис. 10.11).

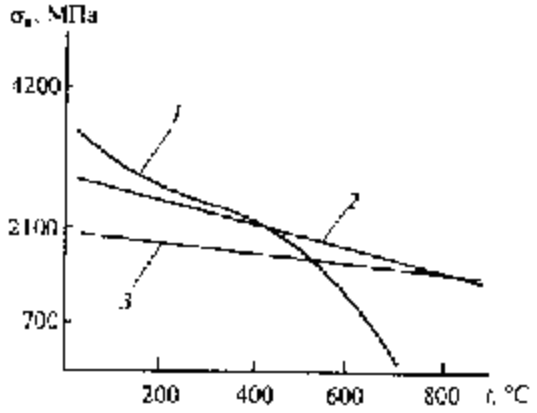


Рис.10.11. Изменение прочности волокон бора (1), борсика (2), карбида кремния (3), на воздухе в зависимости от температуры

Борные волокна выпускаются промышленностью в виде моноволокон на катушках, а также в виде полуфабрикатов — лент полотняного плетения шириной от 5 до 50 см. Основу полотен образуют борные волокна, а уток — полиамидные или другие волокна.

Волокна бора применяют в производстве композитов на основе полимерной и алюминиевой матриц.

Волокна карбида кремния. Волокна этого типа получают по технологии, мало отличающейся от технологии получения волокон бора. Основные физико-механические свойства карбидных волокон на вольфрамовой подложке приведены в табл. 10.6.

Карбидокремниевые волокна, полученные на углеродной подложке, более дешевые и характеризуются повышенной чувствительностью к поверхностным дефектам и пониженными характеристиками прочности.

Волокна карбида кремния применяют для армирования металлических матриц композитов, предназначенных для эксплуатации при высоких температурах.

Стеклянные волокна получают путем пропускания расплавленного стекла при 1200—1400 °С через фильеры диаметром 0,8—3 мм и дальнейшим быстрым вытягиванием до диаметра несколько микрометров. Непрерывные волокна диаметром 3—100 мкм, соединяясь в пряди, наматываются на вращающиеся с большой скоростью барабаны и имеют длину до 20 км. Штапельные волокна выпускают диаметром 0,5—20 мкм длиной 0,01—5 м.

Волокна, соединенные в пряди, оказывают друг на друга сильное абразивное воздействие. Истирание волокон в пряди предотвращают обработкой волокон технологическими замасливателями (эмульсия крахмала или минерального масла). Их применяют на стадии переработки волокна. Активные замасливатели (пленкообразующие смазки, кремнийорганические соединения) помимо предотвращения истирания волокон в пряди усиливают адге зию между матрицей и стекловолокном в армированных пластиках. Замасливатели также препятствуют возникновению дефектов на поверхности волокон и, таким образом, увеличивают их прочность.

Непрерывные волокна выпускаются с треугольной, квадратной, прямоугольной, шестиугольной и круглой формой поперечного сечения, что позволяет получить более плотную упаковку их в композиции и, таким образом, обеспечить повышение ее прочности и жесткости.

Основой стеклянных волокон является диоксид кремния $Si0_2$. В зависимости от природы стеклообразующего вещества стекла делятся на силикатные ($Si0_2$), алюмосиликатные ($A1_2O_3$—$Si0_2$), алюмоборосиликатные ($A1_20_3$—B_2O_3—$Si0_2$) и др.

Стекла щелочные, содержащие добавки K_20 и Na_20, имеют пониженную температуру плавления, прочность и химическую стойкость ввиду разрыва прочной связи Si—O—Si.

Широко используемое для армирования пластиков Е-стекло содержит 54,4% SiO_2 14,4% $A1_2O_3$, 17,5% CaO, 4,5% MgO, 8% B_2O_3, 0,5% (Na_20 + K_20), 0,4% Fe_2O_3 и 0,3% TiO_2. Стекло размягчается при 846 °С, его плотность 2540 кг/м^3, модуль Юнга — $73{,}5\cdot10^3$ МПа.

Высокопрочное S-стекло состава 65% $Si0_2$, 25% $A1_20_3$, 10% MgO при комнатной температуре имеет прочность $4{,}5\cdot10^3$ МПа, а модуль упругости — $87\cdot10^3$ Па. Прочность стеклянных волокон уменьшается при увеличении их диаметра (рис 10.12).

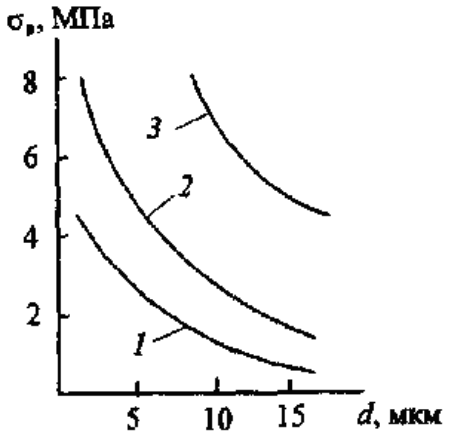


Рис.10.12. Зависимость прочности волокон из щелочного (1), бесщелочного (2), и алюмоборосиликатного (3) стекол от его диаметра

Более тонкие волокна содержат меньше дефектов (пор, микротрещин). Для армирования пластиков очень тонкие непрерывные стеклянные волокна не используют в связи с разрушениями (обрывами) очень многих из них. Оптимальные значения диаметров волокон для армирования пластиков 5—15мкм.

Стекловолокна применяют для армирования композитов в виде жгутов, нитей, лент, тканей различного плетения, матов.

Нитевидные кристаллы (усы). Нитевидные кристаллы карбидов и нитридов кремния, оксида и нитридов алюминия и других тугоплавких соединений получают осаждением из газовой фазы с использованием транспортных реакций, реакций пиролиза, восстановления летучих соединений по методу пар—жидкость—твердая фаза(ПЖТ).

Рост кристаллита карбида кремния (по схеме ПЖТ) происходит аналогично выращиванию кристалла кремния (рис. 10.13).

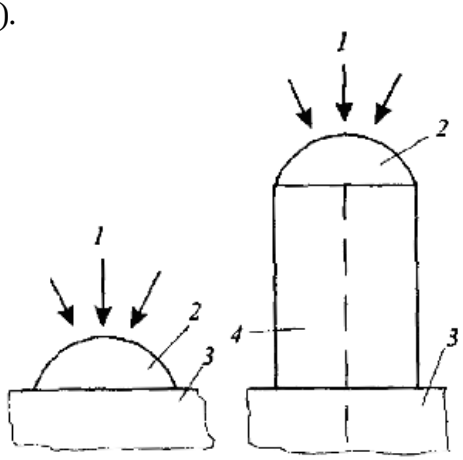


Рис.10.13. Схема роста кристалла кремния по механизму пар – жидкость – кристалл: 1 – пар, 2 – капелька расплава Au-Si, 3 – кремниевая подложка, 4 – кристалл кремния

На поверхности кремниевой подложки *3* находится частица золота при температуре, близкой к температуре плавления. В этих условиях золото растворяет кремний и превращается в капельку *2* расплава золото—кремний. Пары кремния, конденсируясь в капельке расплава, пересыщают ее атомами кремния. Это ведет к выделению кремния на границе раздела жидкость—подложка и росту нитевидного кристалла *4*. Поперечные размеры кристалла определяются диаметром капли расплава, а скорость роста уса — скоростью, кристаллизации поступающего к поверхности капли кремния.

При получении нитевидных кристаллов карбида кремния их выращивание ведут из хлорсиланов и углеводородов по реакциям

$$SiCl_4 + CH_4 = SiC + 4HC1$$

$$CH_3SiCl_3 = SiC + 3HC1$$

В качестве жидкой фазы используют тройные расплавы железо—углерод— кремний, а подложкой служит графит. Процесс проходит при 1250—1350 °С.

Диаметр кристаллита кремния в зависимости от условий получения изменяется от долей до десятков микрон. Длина кристаллитов достигает 60—80 мкм. В условиях производства для получения нитевидных кристаллов используют периодические, полунепрерывные и непрерывные процессы. В первых двух процессах рост кристаллов происходит на массивных стационарных подложках. В непрерывном процессе роль подложки выполняют взвешенные в объеме газового потока микроскопические центры кристаллизации.

Непрерывные процессы получения нитевидных кристаллов более производительны, но в этом случае кристаллиты имеют длину меньшую, чем длина нитевидных кристаллов, полученных периодическими и полунепрерывными методами.

Промышленные методы производства усов других соединений (нитридов кремния, алюминия, бора, оксидов алюминия) имеют много общего и аналогичны технологии получения карбидов кремния.

Усы, нитевидные кристаллы отличаются совершенством структуры и имеют прочностные свойства, близкие к теоретическим. Свойства наиболее изученных и практически используемых нитевидных кристаллов для армирования композиционных материалов приведены в табл. 10.7.

Таблица 10.7. Свойства некоторых нитевидных кристаллов (усов)

Материал кристаллов	Температура плавления, °С	Плотность, кг/м^3	Модулы упругости $E \cdot 10^{-4}$, МПа	Предел прочости $\sigma B \cdot 10^{-3}$, МПа	Удельная прочность, км	Удельный модуль упругости, км
SiC	2665	3320	49	21	650	15200
B_4C	2450	2490	45	14	550	20000
$A1_20_3$	2040	3880	64	28	525	10700
Si_3N_4	1675	3320	31	14	425	12000
Cr	1665	7500	23	9	125	3200
Fe	1540	6370	20	13,3	200	3200
Графит	3640	1660	71	19,9	1075	42500

Усы графита, обладая высокими показателями удельной прочности и жесткости, неустойчивы в металлических матрицах при высоких температурах. Нитевидные кристаллы металлов из-за высокой плотности обнаруживают пониженную удельную жесткость по сравнению с соответствующими характеристиками усов тугоплавких соединений (SiC, B_4C и др.). Усы металлов склонны к разупрочнению при переработке, несовместимы с металлическими матрицами и непригодны для армирования металлических матриц. Нитевидные кристаллы SiC, $A1_20_3$ обладают лучшей совместимостью с металлами, стойки к воздействию влаги, истиранию при переработке. Обнаруживая лучшие высокотемпературные свойства, усы SiC, $A1_20_3$ и других тугоплавких соединений являются хорошими упрочнителями композиционных материалов с металлической матрицей.

10.3.3. Получение композиционных материалов на металлической основе, армированных волокнами

Выбор метода получения композиции из различных сочетаний матрицы и армирующего волокна определяется следующими факторами:

- размерами, профилем и природой исходных материалов матрицы и уп-рочнителя;
- возможностью создания прочной связи на границе раздела матрица — упрочнитель;
- получением равномерного распределения волокон в матрице;
- возможностью совмещения процессов получения композиционного материала и изготовления из него деталей;
- экономичностью процесса.

При производстве композиционных материалов с металлической матрицей наибольшее распространение получили твердофазные, жидкофазные, газопарофазные, химические и электрохимические процессы.

Твердофазный метод совмещения компонентов композиции предполагает использование материала матрицы в виде листов, фольги, проволоки или порошка. Композиционный материал получают одним из следующих приемов: диффузионной сваркой под давлением; сваркой взрывом; деформационной обработкой под давлением; прессованием с последующим спеканием (порошковой металлургией).

Жидкофазные процессы получения композиционных материалов заключаются в пропитке упрочняющих волокон или нитевидных кристаллов, расположенных в определенной последовательности или беспорядочно, расплавом материала матрицы.

Методы получения композиционного материала различаются между собой условиями пропитки волокон расплавом, проходящей:

- при нормальном давлении;
- в условиях вакуума (вакуумное всасывание);
- под давлением;
- в сочетании элементов вакуумной пропитки и литья под давлением.

К жидкофазному процессу следует отнести метод получения композиции направленной кристаллизацией из расплавов эвтектического состава. Важнейшим моментом получения качественного композиционного материала пропиткой является хорошая смачиваемость упрочняющих волокон расплавом матрицы. Возможности метода значительно ограничиваются высокой реакционной способностью материалов волокон в контакте с металлическими расплавами.

Газопарофазными способами наносят на армирующие волокна барьерные или технологические покрытия, обеспечивающие их защиту от разрушения при взаимодействии его с материалом матрицы. Их фазовый состав (чаще всего нитриды, бориды, оксиды, карбиды) выбирают исходя из физико-химической и термомеханической совместимости армирующих волокон и материала матрицы. Покрытия получают в результате либо разложения летучих карбонильных соединений металлов, либо испарения металлов и сплавов при термическом воздействии электронным лучом, ионными пучками. Низкая производительность методов не позволяет использовать их для прямого компактирования композиционных материалов.

Для этих целей используют метод газотермического плазменного напыления, обеспечивающий получение полуфабрикатов композиционных материалов. Плазменным напылением наносят покрытия из матричного материала на армирующие волокна без существенного повышения их температуры. Прочность сцепления покрытия с основой определяется механическим сцеплением частиц напыляемого металла или сплава с шероховатой поверхностью, силами адгезии и химическим взаимодействием. Прочность связи плазменных покрытий значительно ниже, чем покрытий, получаемых метал-лизацией, испарением или конденсацией в вакууме.

Электролитические методы позволяют получать композиционные материалы в результате осаждения матричного материала на нитевидные кристаллы и волокна, которые непрерывно находятся в контакте с катодом. Процесс протекает при низкой температуре и в отсутствие давления, что практически полностью исключает разрушение волокон и вредное влияние температурного фактора. Покрытие получается плотным, беспористым в том случае, если оно равномерно покрывает поверхность волокон и пространство между ними. Пористость наблюдается при использовании волокон бора, карбида бора или металлических волокон диаметром более 100 мкм.

Химические методы позволяют осаждать металлические покрытия на не проводящие ток упрочнители в виде нитевидных кристаллов (сапфир), а также на углеродные волокна (ленты, пряди). Металлическая пленка точно воспроизводит профиль волокна, и ее толщина легко контролируется параметрами технологического процесса. Сущность химического метода осаждения покрытий заключается в восстановлении ионов металлов на поверхности покрываемого вещества.

Методом химического осаждения получают покрытия толщиной до 30 мкм и более. Наиболее широко используют осаждения на упрочнители никеля, в меньшей степени меди, хрома, кобальта.

Свойства композиции наиболее полно реализуются в деталях и узлах с непрерывным расположением волокон Целесообразно изготавливать детали из композиционного материала непосредственно в процессе производства композиции. Изготавливать детали и элементы конструкций из полуфабрикатов композиционных материалов в виде прутков, листов, труб, лент и т п. затруднительно, и в этом случае не реализуются до конца преимущества композиционных материалов по сравнению с обычными.

10.3.4. Композиционные материалы с алюминиевой матрицей

Технический алюминий и его сплавы (АМц, АМгб, АД1, Д16, САП и др.) используют в качестве матриц композиционных материалов. Армирование матриц выполняют высокопрочной стальной проволокой из сталей (08Х18Н9Т, 1Х15Н4АМЗ, ЭП322 и др.), бериллиевой проволокой и волокнами бора, карбида кремния, углерода.

Композиции, упрочненные стальными проволоками, получают прокаткой между валками прокатного стана до компактного состояния. Прокатке подвергают сэндвич из алюминиевой фольги и волокон. Режим прокатки определяется температурой, направлением и степенью деформации. Температура разупрочнения стальных волокон определяет температуру прокатки композиции алюминий—сталь. Так, температура прокатки для композиции алюминий—сталь при использовании в качестве упрочнителя проволоки из стали 08Х18Н9Т и 12Х18Н10Т, составляет 380—400 °С и 420—450 °С при использовании волокон из стали 15Х15Н4АМЗ и ЭП322, имеющих более высокую температуру разупрочнения (400 и 450 °С соответственно). Направление деформации при прокатке выбирают под некоторым углом к направлению армирующих волокон, с тем чтобы избежать обрыва волокон при деформации в ходе продольной прокатки и искривления волокон при поперечной прокатке.

Промышленностью освоен выпуск композита КАС-1. В качестве упрочнителя применяют проволоку 1Х15Н4АМЗ диаметром 0,15 мм. Матрицей в этих композициях служит сплав АВ или САП-1. Механические свойства листов композиционных материалов с алюминиевой матрицей, армированных стальной проволокой, приведены в табл. 10.8.

Таблица 10.8. Механические характеристики композиций с алюминиевой матрицей, армированной стальными проволоками

Материал матрицы	Наполнитель		Плотность, т/м^3	Прочность, МПа	Модуль упругости $E \cdot 10^{-3}$, МПа
	материал проволоки, МПа	количест-во, %			
АД1	Х18Н9Т 1850	7—24	3,1—3,9	160—465	100
АМгб	Х18Н9Т 2000	5—20	2,9-3,7	390—630	70—90
АМгб	ЭП322 2700	5—25	2,9—4	420—1000	80—101
САП1	1Х15Н4АМЗ 4200	40	4,8	1700	100

В результате армирования алюминиевой матрицы прочность композиции увеличивается в 10—12 раз при объемной доле упрочнителя до 25%. При увеличении объемной доли армирующего волокна до 40% временное сопротивление прочности

композиции достигает 1700 МПа.

Алюминиевая матрица, армированная стальной проволокой (25—40%), по прочностным свойствам превосходит высокопрочные алюминиевые сплавы и приближается к уровню аналогичных свойств титановых сплавов.

Прочность алюминиево-стальной композиции можно дополнительно повысить холодной пластической деформацией и закалкой с последующим старением, если матрицей служит алюминиевый сплав, упрочняемый термической обработкой.

При повышенных температурах прочность алюминиево-стальной композиции превышает прочность теплостойких алюминиевых сплавов. Для работы при высоких температурах рационально в качестве матрицы использовать дисперсионно-упрочненные материалы типа САП.

Введение стальной проволоки в матрицу из САП увеличивает прочностные свойства композиции. Так, предел прочности композиции САП-1 с 15% проволоки Х18Н9 (σ_B= 1750 МПа) при температуре 250 °С и 415—435 МПа в 2,3 раза больше, чем предел прочности САП-1 при тех же температурах, а при 350 °С — в 3,9 раза, при 500 °С — 5,6 раза.

Композиция САП-1—стальная проволока имеет удовлетворительную термическую стабильность микроструктуры при высоких температурах. На границе матрица — волокно при 450 °С в течение 150 ч под нагрузкой не происходит образования интерметаллических соединений.

Композиция А1—волокно бора отличается высокой прочностью и жесткостью и способна работать при 400—500 °С, поскольку бор мало разупроч-няется с повышением температуры.

Основная проблема при армировании алюминия волокнами бора — предотвращение взаимодействия бора с алюминием. Поэтому промышленный композиционный материал (ВКА-1), содержащий 50% волокон бора, был получен диффузионной сваркой пакета, составленного из чередующихся листов алюминиевой фольги с закрепленными на них слоями борных волокон. Покрытие борного волокна нитридом бора или карбидом кремния (волокно борсик) снижает его взаимодействие с алюминиевой матрицей даже в расплавленном состоянии. В этом случае открывается возможность получения композиционного материала жидкофазными методами.

Увеличение объемного содержания бора увеличивает прочность и жесткость композиции А1—В (табл. 10.9).

Таблица 10.9. Прочность и жесткость композиции А1—В в зависимости от содержания волокон бора

Содержание волокон бора, % (об.)	0	10	20	30	40	50
Прочность, МПа	70—140	300—380	500—650	700—900	900—1140	1100—1400
Модуль упругости $E \cdot 10^{-3}$, МПа	70	105	135	180	190—200	200—257

Прочность и модуль упругости материала ВКА-1 до температуры 500 °С превосходят соответствующие характеристики высокопрочного сплава В95 и сплава АК4-1 (рис. 10.14).

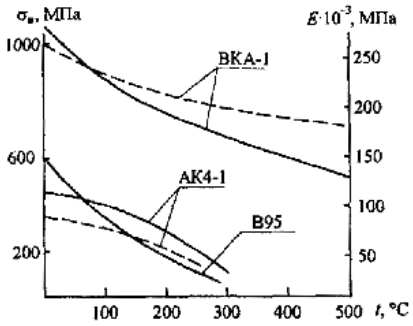


Рис.10.14. Изменение предела прчности (_____) и модуля упругости (-------) композиционного материала ВКА-1, сплав В95 и АК-1 от температуры

Наиболее значительно преимущество композиционного материала при 250—400 °С. Модуль упругости материала ВКА-1 с повышением температуры меняется незначительно и составляет при содержании волокон бора 30 и 50% соответственно 136 000 и 228 000 МПа. Плотность материала ВКА-1 — 2650 кг/м^3, а удельная прочность 45 км.

Предел прочности алюминия, армированного волокнами борсика, при 500 °С составляет 600 МПа. Прочность такой композиции при объемном содержании борсика 65% составляет 1600 МПа и сохраняется после длительной выдержки (до 1000 ч) материала при 300 и даже 500 °С.

Композиционные материалы на алюминиевой основе, армированные углеродными волокнами, уступают по удельной прочности (42 км) материалам, армированным борным волокном, хотя они дешевле и легче последних.

Производство композиционного материала с углеродным волокном связано с большими технологическими трудностями вследствие взаимодействия углерода с металлической матрицей (в том числе и алюминиевой) при нагреве. В результате отмечается понижение прочности материала. Композиции А1 — углеродное волокно получают быстрым протягиванием пучка углеродных волокон через расплав алюминия.

Попытки получить композицию алюминий — углеродное волокно другими методами (диффузионная сварка, электроосаждение материала матрицы) не дали положительных результатов из-за разрушения волокон при понижении давления.

Характеристики прочности алюминиево-углеродных композиций из-за большого разброса характеристик углеродных волокон, различия в технологических режимах процессов производства полуфабрикатов и изделий из этого материала проявляются в широком диапазоне значений. При объемной доле упрочнителя 18—53% прочность композиции А1—углеродное волокно вдоль расположения волокон составляет от 150—400 до 500—1000 МПа, а модуль Юнга — (116—168)·10^3 МПа.

Добиться улучшения свойств композиционного материала можно, совершенствуя технологию его изготовления.

Композиционные материалы с титановой матрицей армируют с целью увеличения модуля упругости и повышения рабочих температур. Производство композиционных материалов с титановой матрицей связано с необходимостью нагрева до высоких температур, что резко активизирует способность матрицы к газопоглощению и взаимодействию со многими упрочнителями (бором, карбидом кремния, оксидом алюминия и др.).

10.3.5. Композиционные материалы на никелевой матрице

Армированию чаще подвергают жаропрочные никелевые сплавы, чтобы увеличить время их работы и рабочую температуру до 1100—1200 °С. Для армирования никелевых сплавов применяют упрочнители: нитевидные кристаллы $A1_20з$ (усы), проволоки тугоплавких металлов и сплавов на основе W и Мо, волокна углерода и карбида кремния.

Армирование никеля и нихрома усами $A1_20_3$ выполняют методами порошковой металлургии. Для улучшения прочности связи волокно—матрица в шихту вводят титан и хром. Прочность композиции при содержании усов 9% $A1_20_3$ достигает 1800—2100 МПа, а удельная прочность 22—25 км.

Наиболее широкое распространение получило армирование жаропрочных никелевых сплавов вольфрамовой проволокой. Композиционный материал в этом случае получают способами пластического деформирования: прокаткой, сваркой взрывом.

Так, методом динамического горячего прессования в вакууме пакетов из чередующихся слоев жаропрочного никельхромовольфрамового сплава ХН60В и слоев проволоки ВТ15 диаметром 0,15—0,18 мм получают композицию, отличающуюся повышенной кратковременной прочностью при 1100—1200 °С по сравнению с нормированной матрицей (рис. 10.15).

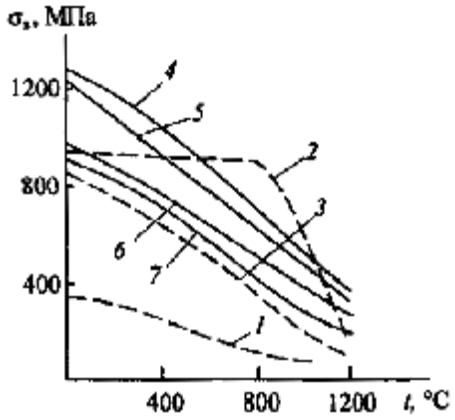


Рис.10.15. Зависимость предела прочности чистого никеля (1), сплава ЖС6К (2), сплава ХН60В (3) и сплава ХН60В, упрочненного проволокой ВТ15 в количестве 34% (4), 28% (5). 22% (6), 15% (7)

Прочность вольфрамовой арматуры до конца не используется в связи с появлением дефектов в отдельных волокнах при ударном уплотнении. Модуль упругости композиции увеличивается с ростом содержания упрочнителя согласно закону аддитивности и при 34% проволоки ВТ15 он составляет $265 \cdot 10^3$ МПа. Длительная прочность композиции ХН60В—ВТ15 (34%) на базе 100 ч при 1100 и 1200 °С равна соответственно 104 и 55 МПа.

Длительная работа композиции приводит к разупрочнению арматуры в связи с развитием в проволоке ВТ 15 рекристаллизационных процессов, ускоряемых действующей нагрузкой и диффузией никеля и хрома из матрицы в волокна.

Композиционный материал ВКН-1 (матрица — литейный жаропрочный сплав ЖС6К, упрочненный вольфрамовой проволокой ВА диаметром 0,5 мм) получают вакуумным всасыванием. Длительная прочность ВКН-1 выше прочности сплава ЖС6К, и при одинаковых значениях нагрузки и долговечности он по сравнению с неармированной матрицей имеет резерв по температуре 100 °С (рис. 10.16).

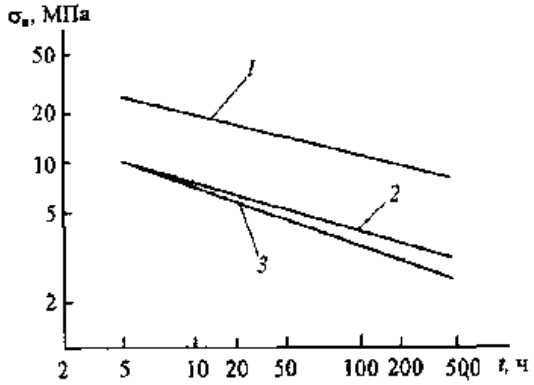


Рис.10.16. Длительная прочность сплава ВКН-1 при температурах 1100°С(1), 1200°С(3), и сплава ЖС6К при температуре 1100°С(2)

Перспективными упрочнителями для жаропрочных матриц могут быть волокна карбида кремния и углеродные волокна, отличающиеся высокой температурой разупрочнения. Их использование в качестве армирующих элементов сдерживается совместимостью с жаропрочной матрицей. Проблема решается в настоящее время путем разработки барьерных покрытий для этих видов упрочнителей.

10.4. Эвтектические композиционные материалы

Эвтектическими композиционными материалами называют сплавы эвтектического или близкого к эвтектическому состава, в которых упрочняющей фазой выступают ориентированные кристаллы, образующиеся в процессе направленной кристаллизации. Ориентированная структура в сплавах эвтектического состава получается методами направленной кристаллизации (методы Чохральского, Бриджмена, зонной плавки). В отличие от обычных композиционных материалов, получаемых путем последовательного выполнения нескольких трудоемких технологических операций, эвтектические композиционные материалы получают за одну операцию. Ценно то, что на правленная ориентированная структура может быть получена на уже готовых изделиях. Это существенное преимущество эвтектических композиций по сравнению с другими технологиями получения композиционных материалов.

Подробно процессы направленной кристаллизации сплавов эвтектического состава рассмотрены в гл. 15.

Структура образующейся эвтектики в результате направленной кристаллизации состоит, как правило, из кристаллов твердой прочной фазы (карбидов, интерметаллидов), распределенных в матрице, представляющей собой твердый раствор.

Форма образующихся кристаллов может быть в виде волокон или пластин. При объемной доле упрочняющей фазы меньше 32% она имеет форму стержня, а при большем содержании — пластинчатую.

Равновесные условия кристаллизации обеспечивают высокую термическую стабильность эвтектических композиционных материалов. Между фазами эвтектики, волокнами и матрицей отсутствует химическое взаимодействие, поскольку химические потенциалы фаз равны. Особенности строения эвтектических микроструктур, полукогерентные границы раздела фаз с минимальной поверхностной энергией определяют термическую стабильность эвтектической микроструктуры и, как следствие, высокие механические свойства при температурах, близких к температурам плавления эвтектики.

Способами направленной кристаллизации получают композиционные материалы на основе Al, Mg, Cu, Ni, Co, Ti, Nb, Ta и других элементов. Поэтому эвтектические композиционные материалы могут эксплуатироваться в широком интервале температур.

10.4.1. Эвтектические композиционные материалы на алюминиевой основе

Методом направленной кристаллизации получают композиции А1— $A1_3$ Ni и А1— $CuA1_2$.

При затвердевании эвтектического сплава Al—Al_3Ni фаза Al_3Ni выделяется в виде сильно вытянутых частиц, объемное содержание которых ~11%. Направленность частиц Al_3Ni достигается кристаллизацией со скоростью 2—10 см/ч.

Прочность сплава, полученного без направленной кристаллизации, низкая (-90 МПа), в то время как при ориентации армирующих частиц Al_3Ni его прочность повышается до 330 Мпа. ,

При растяжении композиции, из-за высокой прочности связи усов Al_3Ni с матрицей, разрушение начинается с волокон.

С повышением температуры прочность сплава Al—Al_3Ni понижается (рис. 10.17, кривая 7) и при 500 ^{C}C составляет 75 МПа. Композиция отличается высокой стабильностью структуры вплоть до температур плавления. Частицы Al_3Ni при этих условиях сохраняют прочную связь с матрицей, не укорачиваются и не подвергаются сфероиди-зации до 611 °С.

Композиция Al—Al_3Ni обнаруживает высокий предел усталости. Например, на базе 10^8 циклов он в 4—5 раз выше предела усталости алюминия. Усталостная трещина в композиции Al — Al_3Ni, зарождаясь в матрице, огибает волокно Al_3Ni и не разрушает его. Предел прочности композиции Al— Al_3Ni составляет 270 МПа.

В композиции А1— $CuA1_2$ при направленной кристаллизации эвтектика имеет пластинчатое строение. Объемная доля концентрации пластин $CuA1_2$ среди пластин твердого раствора меди в алюминии составляет ~50%. Пластины $CuA1_2$, концентрация которых в композиции весьма высокая, имея меньшую прочность, чем Al_3Ni, упрочняют матрицу меньше, чем Al_3Ni. Сплав А1—$CuA1_2$ из-за пластинчатого строения эвтектики отличается высокой хрупкостью. Разрушение материала начинается с разрушения пластин, за которым следует разрушение матрицы.

С повышением температуры у композиции А1—$CuA1_2$ отмечено существенное

возрастание относительного удлинения и падение предела прочности до 30 МПа (рис. 10.17, кривая 2).

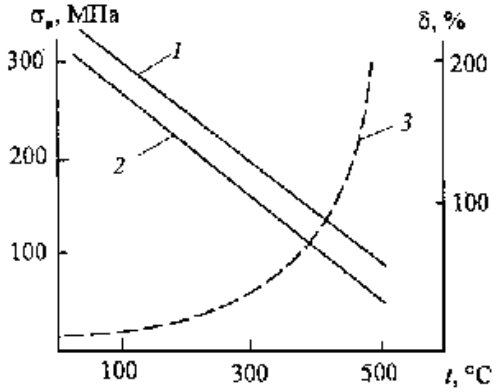


Рис.10.17. Зависимость прочности композиции Al-Al_3Ni (1) и Al-Cu_2Al (2) и относительного удлинения композиции Al-$CuAl_2$ от температуры

Эвтектические композиционные материалы А1—Al_3Ni, Al—$CuAl_2$ хорошо свариваются методом диффузионной сварки и обрабатываются холодной пластической деформацией. Диффузионную сварку можно вести при 525 °С и получать листы с перекрестным армированием.

Степень обжатия листов при холодной прокатке поперек волокон не более 70—80%, так как при больших степенях обжатия волокна разрушаются. В результате прочность композиции Al—Al_3Ni вдоль волокон становится меньше исходной.

Композиционные материалы А1—Al_3Ni и А1—$CuA1_2$ применяют как конструкционный материал, а также для изготовления высокопрочных электрических проводов и контактов электрических выключателей.

10.4.2. Эвтектические композиционные материалы на основе никеля

Композиционные материалы на основе никеля являются жаропрочными материалами. Физико-механические свойства некоторых композиционных материалов приведены в табл. 10.10.

Таблица 10.10. Физико-механические свойства эвтектических композиционных материалов на основе никеля

Матрица	Упрочнитель	Общая доля упрочнителя, %	$t_{пл}$, °С	ρ, г/см^3	σ_B, МПа	$E \cdot 10^{-3}$, МПа	δ ,%
Волокнистые композиционные материалы							
Ni	W	6	1500	—	830	—	45
Ni	NbC	11	1328	8,8	890	—	9,5
Ni—Co—Cu—A1	TaC	9	—	8,8	1650	—	5
Пластинчатые композиционные материалы							
Ni	NiBe	38—40	1157	—	918	215	9
Ni	Ni_3Nb	26	1270	8,8	745	—	12,4
Ni—Ni_3Al	Ni_3Nb	—	1270	—	1140	—	2,3
Ni_3Al	Ni_3Nb	44	1280	8,44	1240	24,2	0,8

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

Процесс деформирования эвтектических композиций никель—карбид (Ta, Nb, Hf) сопровождается интенсивным дроблением (фрагментацией) армирующих волокон. Фрагментация охватывает всю рабочую зону и происходит в произвольном сечении. Разрушение волокон тем не менее не приводит к разрушению всей композиции, поскольку деформирующаяся и вследствие этого упрочняющаяся мат-

рица воспринимает нагрузку, которую несли разрушающиеся волокна. Разрушение композиции происходит по достижении волокнами (в результате фрагментации) критической длины. Легирование никелевой матрицы (например, Cu, A1 и другими элементами) повышает ее прочность вследствие образования твердого раствора и выделения из него при охлаждении дисперсных частиц. Повышение прочности матрицы в результате ее легирования неизбежно приводит к повышению прочности всей композиции.

Прочность пластинчатых эвтектик возрастает с уменьшением межпластинчатого расстояния, которое в свою очередь зависит от скорости охлаждения композиции (рис. 10.18).

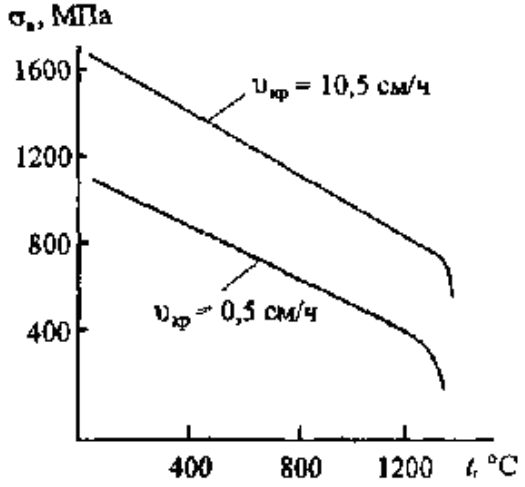


Рис.10.18. Зависимость σ_B пластинчатой эвтектики Ni_3Al- Ni_3Nb от температуры и скорости кристаллизации

Разрушение хрупких пластинчатых эвтектик происходит вслед за разрушением небольшого числа пластин.

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

Предел длительной прочности эвтектических композиционных материалов превосходят пределы длительной прочности современных жаропрочных сплавов при рабочих температурах выше 900 °С (рис. 10.19).

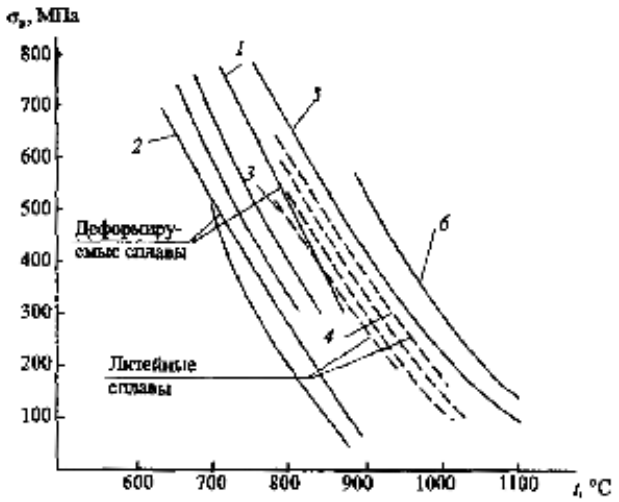


Рис.10.19. Влияние температуры на 100-часовую длительную прочность жаропрочных никилиевх сплавов (1 – ЭИ741, 2 – Эи437Б, 3 – ЖС6, 4 – ЖС6Ф) и эвтектических композиционных материалов (5 – (Ni -Ni_3Al)- Ni_3Nb, 6 - Ni_3Al- Ni_3Nb)

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

10.5. Композиционные материалы на неметаллической основе

В качестве матрицы в композиционных материалах на неметаллической основе используют отвержденные эпоксидные, полиэфирные, фенольные, полиамидные и другие смолы. Наиболее распространены композиции, армированные стеклянными, углеродными, органическими, борными и другими видами волокон.

Композиты, армированные однотипными волокнами, получили названия по упрочняющему волокну. Так, композицию, содержащую наполнитель в виде длинных стекловолокон, располагающихся ориентированно отдельными прядями, называют ориентированным стекловолокнитом. Неориентированные стекловолокниты содержат в качестве наполнителя короткое волокно. В том случае, если упрочнителем является стеклоткань, — стеклотекстолитом. Композиционный материал, содержащий углеродное волокно, называют углеволокнитом, борное волокно — бороволокнитом, органическое волокно — органоволокнитом (органитом).

Композиционные материалы с полимерной матрицей обнаруживают целый ряд достоинств, среди которых следует назвать высокие удельные прочностные и упругие характеристики, стойкость к воздействию агрессивных сред, хорошие антифрикционные и фрикционные свойства наряду с высокими теплозащитными и амортизационными свойствами. Вместе с тем пластики имеют и недостатки: низкую прочность и жесткость при сжатии и сдвиге, снижение прочности при повышении температуры до 100—200 °С, изменение физико-механических характеристик при старении и под воздействием климатических факторов.

В настоящее время пластики получают все большее, интенсивное распространение по причине простоты, технологичности и дешевизны производства из них деталей.

В композиции с полимерной матрицей усилие от матрицы к армирующему элементу передается за счет сил межмолекулярного взаимодействия и имеет адгезионный характер. Обеспечить прочную связь между волокном и матрицей можно при полном смачивании жидкой связующей упрочняющих волокон. В этом случае поверхностная энергия волокна должна быть больше поверхностного натяжения жидкой матрицы. Среди полимеров жидкая эпоксидная смола, обладающая энергией поверхностного натяжения $5 \cdot 10^{-5}$ Дж/м^2, лучше других полимеров смачивает углеродные и борные волокна, энергия поверхности которых имеет следующие значения: (2,7—5,8) $\cdot 10^{-5}$ Дж/м^2 и $2 \cdot 10^{-5}$ Дж/м^2 соответственно. На практике повышения энергии поверхности волокон достигают, например, травлением, окислением, вискеризацией.

Изделия из композиционных материалов с полимерной матрицей стараются получать одновременно с материалом. Несмотря на сравнительно большую трудоемкость, в этом случае удается наиболее полно реализовать преимущества композиции и существенно снизить стоимость детали.

Технология производства изделий с полимерной матрицей, армированной волокнами, включает следующие основные операции:

1) подготовка упрочняющих волокон:
- удаление замасливателя;
- нанесение на поверхность водоотталкивающих покрытий;
- снование, т. е. перемотка и укладывание волокон (лент) в однонаправленную полосу — ровнину;
2) приготовление связующего:
- проверка компонентов связующего;
- приготовление смеси компонентов (компаунда);
3) пропитка:
- пропитка волокон связующим;
- подсушивание и частичное отверждение;

4) формование;
5) отверждение;
6) удаление оправки;
7) контроль качества изделий;
8) механическая Доработка и соединение с другими деталями.

10.5.1. Свойства композиционных материалов с полимерной матрицей

Стеклопластики содержат в качестве наполнителя стеклянные волокна:
непрерывные в виде нитей, жгутов и полос — тканей различного плетения;
дискретные — рубленые или штапельные.

В ориентированных однонаправленных стекловолокнитах упрочняющие непрерывные волокна расположены в одном направлении — направлении действия нагрузки. Однонаправленные стекловолокниты отличаются анизотропией свойств. Наибольшую прочность и жесткость такие композиции имеют вдоль волокон. Этот недостаток устраняют в перекрестно армированных ориентированных стеклопластиках, в которых волокна расположены по различным направлениям. Стекловолок-нистый анизотропный материал (СВАМ) содержит стеклянные нити, которые по выходе из фильер, склеенные между собой в полосы, укладывают затем под углом 90°. Связующим в них выступают различные смолы.

При соотношении продольных и поперечных слоев 1:1 (волокно Е) СВАМ имеет следующие характеристики: σ_B = 460—500 МПа и модуль упругости $E \geq 35\ 000$ МПа. В случае соотношения слоев 10:1 предел прочности возрастает до 850—950 МПа, а модуль упругости — до 58 000 МПа. Однонаправленный стекловолокнит, армированный высокопрочным волокном ВМ-1, обнаруживает предел прочности в направлении волокон 2100 МПа и модуль упругости 70 000 МПа.

Прочность стекловолокнитов зависит от объемного содержания наполнителя и повышается с увеличением его по закону аддитивности. Оптимальное содержание наполнителя составляет 65—67%. При большем содержании волокон возрастает пористость связующего, что вызывает неравномерное нагружение волокон. Уменьшая диаметр волокон и вводя в матрицу монокристаллы AI_2O_3, добиваются увеличения прочности стеклопластиков до 2000—2400 МПа.

Из стеклянных нитей получают ткани, которые используют в качестве уп-рочнителя. Стеклянные ткани по виду переплетения нитей подразделяют на ткани полотняного, саржевого, сатинового и кордового плетений (рис. 10.20).

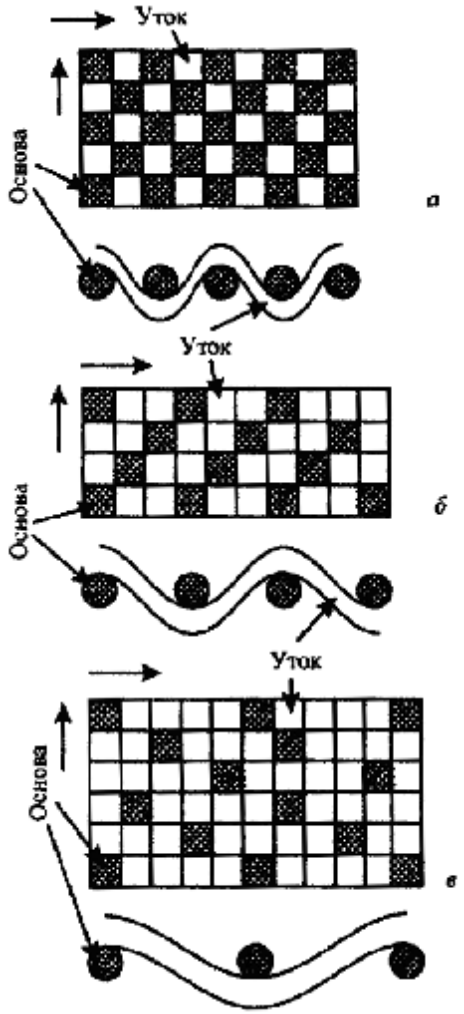


Рис.10.20. Схема переплетения тканей: а – полотняное, б – саржевое, в - сатиновое

Ткани полотняного плетения на поверхности имеют частое чередование продольных (основных) и поперечных (уточных) нитей, что придает тканивысокую жесткость. Сатиновым тканям свойственно более редкое переплетение нитей. Учитывая высокую хрупкость стекловолокон, возможность их взаимного перетирания и разрушения под давлением, стеклопластики (стеклотекстолиты) с упрочнителем сатинового плетения более прочны и лучше работают в конструкциях.

Кордовые ткани содержат усиленные нити основы и тонкие, редко расположенные поперечные нити. При производстве изделий основные нити укладывают в направлении действия нагрузки и они воспринимают действующие растягивающие нагрузки. Стеклопластики, упрочненные тканью кордового плетения, отличаются значительной анизотропией свойств.

Физико-механические свойства некоторых стеклопластиков с наполнителями сатинового плетения приведены в табл. 10.11.

Стеклотекстолит типа КАСТ на фенолформальдегидной связке отличается невысокой ударной вязкостью. Наибольшая ударная вязкость при достаточно высокой теплостойкости достигается в стеклопластике СТ911-1А с эпоксидной смолой в качестве связки.

Неориентированные стекловолокниты содержат хаотично расположенные в плоскости (реже в пространстве) дискретные, короткие волокна. Для таких стеклопластиков характерна большая, чем у ориентированных стеклопластиков, изотропия свойств. В то же время прочность и жесткость неориентированных стеклопластиков меньше прочности и жесткости ориентированных стеклопластиков (рис. 10.21).

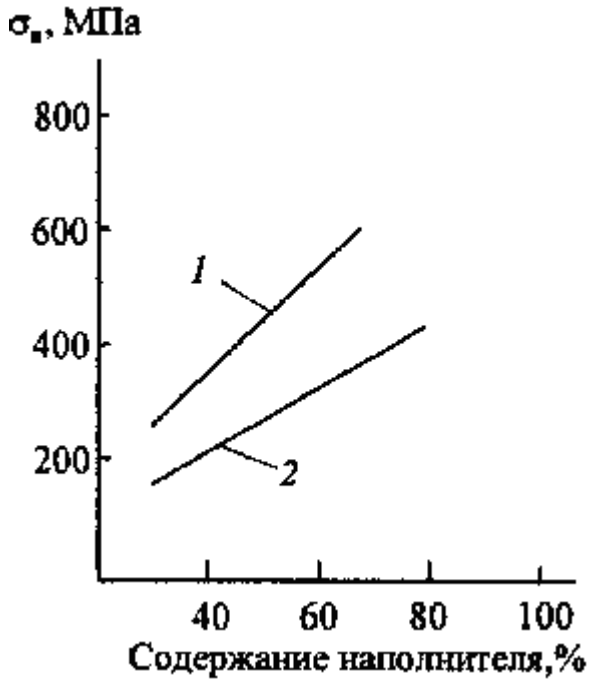


Рис.10.21. Прочность ориентированного (1) и неориентированного (2) стеклопластика в зависимости от содержания наполнителя

Плотность стеклопластиков составляет 1500—2000 кг/м^3. В результате их удельные характеристики прочности сопоставимы с соответствующими характеристиками сталей. Стеклопластики способны длительное время работать при 200— 300 °С. Температурное воздействие в несколько тысяч градусов они выдерживают в течение десятков секунд, что связано с особенностями поведения стеклопластиков при повышенных температурах. При действии очень высоких температур поверхностные слои, выгорая, выделяют газообразные продукты деструкции связующего. Выделяющиеся продукты, поглощая теплоту, уменьшают тепловой поток, подходящий к поверхности стеклопластика. Оплавление стеклонаполнителя поверхностных зон и образование на поверхности слоя термостойкого кокса уменьшают тепловой поток внутри материала и замедляют процесс деструкции.

Таблица 10.11. Физико-механические свойства некоторых стеклотекстолнтов с наполнителем сатинового плетения

Материал	Связующее вещество	Плотность, кг/м3	Прочность при растяжении, МПа	Модуль упругости, МПа	КС, кДж/м2	Тангенс угла диэлектрических потерь при 1 МГц	Диэлектрическая проницаемость при 1 МГц	Температура эксплуатации, °С
КАСТ-В	Фенолфор-мальдегидная смола	1,5—1,8	300—500	18 000—25 000	60—90	0,01—0,05	3,8—8,0	200
ВФТ-С	»	1,7—8	450—550	22 000	90—125	0,01—0,02	4,25 - 4,5	200
СК-9ФА	Кремнийор-ганическая смола	1,8—1,9	150—350	18 000—25 000	105	0,02—0,05	3,8—7,0	250
Ст-911-lA	Эпоксидная смола	1,65—1,75	400—600	21000	480	0,023—0,025	4,25—4,5	200

Длительная прочность стеклопластиков зависит от их состава, влажности и температуры окружающей среды, уровня действующих напряжений. Лучшие свойства обнаруживают стеклопластики на основе эпоксидной и фенолфор-мальдегидной смол. Отдельные стеклотекстолиты способны выдерживать при изгибе до $1{,}5 \cdot 10^7$ циклов.

Динамическое сопротивление усталости стеклотекстолитов на различной матричной основе приведены на рис. 10.22.

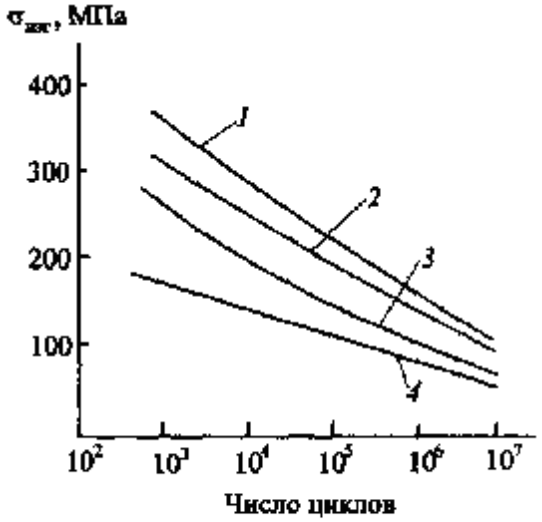


Рис. 10.22. Динамическое сопротивление усталости стеклопластиков на фенолформальдегидной (*1*), эпоксидной (*2*), полиэфирной (*3*), кремнийорганической (*4*) матрице

По демпфирующим свойствам стеклопластики превосходят металлы и хорошо работают в условиях вибрации.

По применению стеклопластики делят на конструкционные, электротехнические и радиотехнические. В качестве конструкционного материала используют как однонаправленные, так и неориентированные стеклопластики.

Однонаправленные стекловолокниты применяют для изготовления труб и различных профилей, в которых в условиях эксплуатации нагрузки направлены по длине детали. Полосы или профильные накладки из однонаправленных стеклопластиков наклеивают на наиболее нагруженные сечения детали по ее длине, тем самым выполняют местное упрочнение конструкции. Это дает экономию расхода конструкционных материалов и позволяет использовать методы проектирования, разработанные для металлических конструкций.

Неориентированные пластики применяют в производстве корпусов лодок, автомобилей, катеров, мебели, покрытий полов, облицовки бытовых и железобетонных конструкций, силовых деталей электрооборудования.

Материалы с перекрестным армированием используют в конструкциях типа оболочек, в секциях крыльев, хвостового оперения и фюзеляжа самолетов. Из этих материалов производят плиты, трубы, корпуса ракет и твердотопливных двигателей, сосуды высокого давления, лопасти вертолетов, радиолокационные обтекатели, топливные баки, пресс-формы, изоляторы для электродвигателей и трансформаторов, футеровку емкостей для химического машиностроения и другие изделия для различных областей техники.

Углепластики (карбоволокниты). Это композиционные материалы на основе полиамида эпоксидной, эпокситрифенольной и других смол различного состава с упрочнителями из углеродных волокон. Отверждение связующих происходит без выделения низкомолекулярных соединений. В результате формирование изделий возможно при невысоком давлении, что позволяет сохранить целостность хрупких упрочняющих волокон. Смолы плохо смачивают углеродное волокно, поэтому волокна предварительно подвергают травлению, вискеризации.

Упрочнители используют в виде жгутов ВМЗ, ВМ4 и тканевых лент ЛУ1, ЛУ2, ЛУЗ,

выполненных из высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон. Состав и свойства углепластиков типа КМУ представлены в табл. 10.12.

Таблица 10.12. Состав и физико-механические свойства углепластиков

Марка	Материал	Упрочнитель	Плотность, кг/м^3	Прочность вдоль волокон, МПа	Модуль упругости·10^{-3}, МПа	Предел выносливости на базе 10^7 циклов, МПа	Предел прочности за 1000ч, МПа	Рабочая температура, ^{0}С
КМУ-1	Эпокситрифенольная смола	Жгут ВМН-3	1500	740	160	350	660	
КМУ-4		Жгут ВМН-4	1500	1200	180	500	880	
КМУ-1л	Полиимид	Лента ЛУ-2	1400	650	120	300	600	300
КМУ-2л		Жгут ВМН-4	1400	900	140	400	800	300
КМУ-3	Эпоксифенольная смола	Лента ЛУ-2	1400	650	120	300	600	200

Рабочая температура углепластиков определяется их связующей. Наиболее высокие рабочие температуры имеют стеклопластики на полиимидной основе.

По удельной прочности и жесткости углепластики существенно превосходят стеклопластики, сталь, алюминиевые и титановые сплавы. Слабая адгезионная связь полимерной связующей с углеродным волокном обусловливает их пониженную прочность при межслоевом сдвиге. Прочность стеклопластика КМУ-1В, армированного вискеризованным углеродным жгутом, имеет прочность при межслойном сдвиге до 100 МПа.

Анизотропия свойств у углепластиков выражена еще более резко, чем у стеклопластиков.

Отношение модулей упругости наполнителя и матрицы у углепластиков достигает 100, в то время как у стеклопластиков ~30. Кроме того, упрочняющие направлениям вдоль и перпендикулярно оси волокон, что дополнительно вызывает повышенную их анизотропность.

Углепластики отличаются высоким усталостным сопротивлением нагрузкам в результате меньшей деформации, чем у стеклопластиков, при одинаковом уровне напряжений, что снижает растрескивание матрицы.

По вибропрочности и демпфирующей способности углепластики превосходят многие металлы. Высокая теплопроводность углеродных волокон способствует рассеиванию энергии колебаний и снижает саморазогрев материала за счет сил внутреннего трения.

Высокомодульные углеродные волокна, обладая низким отрицательным коэффициентом термического расширения, придают углепластикам особые свойства, расширяющие диапазон их применения. Детали, выполненные из углепластика, с изменением температуры мало изменяют размеры и форму. Из-за довольно высокой электропроводности стеклопластики применяют как антистатики и электрообогревающие материалы.

Большое распространение углепластики получили как конструкционный материал в отраслях новой техники: авиация, космонавтика, ядерная техника. Из них производят конструкции, работающие на устойчивость под воздействием внешнего изгибающего момента, давления: лопасти несущего винта вертолетов; корпуса компрессора и вентилятора, вентиляторные лопатки; диски статора и ротора компрессора низкого

давления авиационных двигателей. В результате применения в этих узлах углепластиков взамен металлов масса двигателя снижается на 15—20%.

В космической технике из углепластиков изготавливают панели солнечных батарей, баллоны высокого давления, теплозащитные покрытия. Применение углепластиков в конструкциях самолетов сдерживается неизбежной дефектностью их структуры в виде трещин, пор, отслоений, которая закладывается на начальной стадии смачивания наполнителя жидкой матрицей. Трещины на волокнах уменьшают поверхность межфазного взаимодействия и повышают концентрацию напряжений в отверждаемой матрице.

Углепластики, как химически стойкий материал, применяют в производстве насосов для перекачки коррозионноактивных сред.

Бороволокниты содержат в качестве армирующего наполнителя борные волокна. Борные волокна используются в виде отдельных нитей непрерывной длины диаметром 100 или 150 мкм, однонаправленных лент различной ширины, в которых параллельные борные волокна сплетены стеклянной нитью для придания формоустойчивости, листового шпона, тканей.

В боропластиках матрицей служат модифицированные эпоксидные и полиимидные смолы.

Бороволокниты КМБ-1 и КМБ-1К на эпоксицианатном связующем способны длительное время работать при 200 °С. Бороволокнит КМБ-2К на основе амидимидного связующего имеет рабочую температуру 300 °С. Материалы КМБ-3, КМБ-3К на основе эпоксидной связующей работоспособны при температурах до 100 °С, но отличаются технологичностью и повышенными прочностными свойствами (табл. 10.13).

Таблица 10.13. Состав и физико-механические свойства бороволокнитов

Марка	Матрица	Плотность, кг/м^3	Предел прочности при растяжении, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа	Модуль упругости, МПа·10^{-3}	Предел выносливости на базе 10^7 циклов, МПа	Предел длительной прочности за 1000ч, МПа	Рабочая температура, ^{0}С
КМБ-1	Эпоксиизо-	2000	1200	—	—	—	—	
КМБ-1К	цианат	2000	900	920	214	350	1220	200
КМБ-2К	Амидоимид	2000	1000	1250	260	400	1200	300
КМБ-3Л	Эпоксидная модифицированная	2000	1500	1500	260	420	1300	100

Механические свойства боропластиков подчиняются общим для армированных систем закономерностям и зависят от содержания волокна (рис. 10.23 и 10.24).

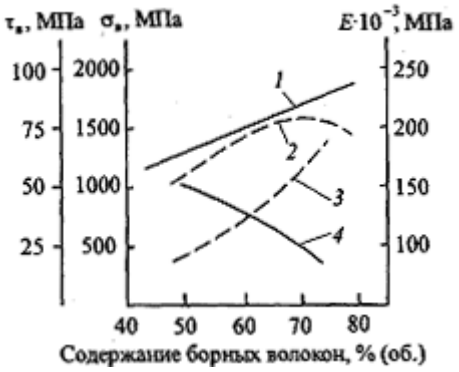


Рис.10.23. Зависимость механических свойств бороволокнита КМБ-1 от содержания борного волокна: 1 – модуль упругости, 2 – предел прочности при изгибе, 3 – модуль сдвига, 4 – предел прочности при сдвиге

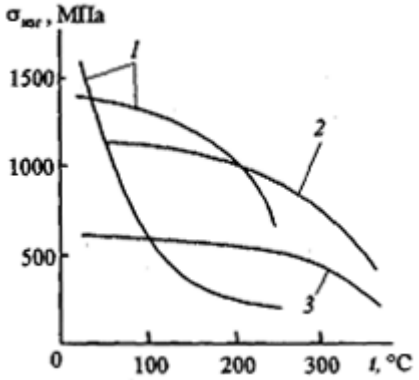


Рис.10.24. Зависимомть разрушеающего изгибающего напряжения бороволокнитов с различными матрицами от температуры: 1 – эпоксидная, 2 – полимидная, 3 – кремнийорганическая

Прочностные свойства в направлении армирования существенно уменьшаются в случае искривления волокон и наличия пор в связующей матрице. Появление пор чаще связано с отклонением режима отверждения связующего вещества от оптимального режима.

Прочность боропластиков при сжатии на 20—30% выше, чем при растяжении, что обусловлено различным поведением дефектов на поверхности волокна под действием сжимающих и растягивающих нагрузок. Ячеистая структура борного волокна обеспечивает высокую прочность боропластиков при сдвиге и срезе.

Борные волокна, являясь полупроводниками, придают боро-пластикам повышенную теплопроводность и электропроводность: λ = 43 кДж/(м·К); p_V = 1,94·10^7 Ом·см; ε = 12,6—20,5 (при частоте тока 10^7 Гц); tg δ = 0,02— 0,05 (при частоте тока 10^7 Гц).

Наибольшее применение бо-ропластики нашли в авиационной и космической технике. Их высокая прочность и жесткость при сжатии используются в конструкциях деталей летательных аппаратов: балок, стрингеров, стоек шасси. Широко используются боропластики в качестве подкрепляющих усиливающих элементов металлических силовых конструкций, бандажных дисков и роторов компрессоров газотурбинных двигателей. Так, применение упрочняющих колец из бороволокна в конструкции диска, выполненного из титанового сплава, компрессора газотурбинного двигателя уменьшает его массу на 40% при сохранении показателей надежности и прочности изделия.

Механическая обработка бороволокнитов затруднена и для ее проведения применяют дорогостоящий алмазный и твердосплавный инструмент.

Органоволокниты — композиционные материалы, состоящие из полимерной матрицы и наполнителей — синтетических волокон —» капрона, нитрона, найлона, лавсана.

Технология изготовления органитов отличается от технологии производства стекло- и углепластиков. Высокая прочность органопластиков реализуется при весьма точной укладке волокон. Нарушения укладки волокон в композиционном материале после переработки вызывают их сильную деформируемость и, как следствие, снижение их прочности в 2—5 раз по сравнению с волокнами до переработки.

Природа волокна и матрицы одинакова, поэтому адгезия связующего к наполнителю из-за химического взаимодействия между ними высока. Значительная адгезионная прочность между матрицей и волокном, близость значений их температурных коэффициентов линейного расширения позволяют получать органопластики с бездефектной, практически беспористой (пористость 1—3%) структурой и стабильными механическими свойствами.

Волокна упрочнителя отличаются неоднородной структурой, состоящей из ориентированных макромолекул и их совокупности — фибрилл. Ориентация фибрилл и макромолекул в направлении оси волокна придает волокнам высокие значения прочности и жесткости при растяжении. В отдельных элементах, вследствие его неоднородности, возникают различные напряженные состояния. Между элементами волокна в результате возникают напряжения сдвига, приводящие к расщеплению волокна вдоль оси, а затем и разрушению. Такой разрыв упрочняющих волокон вызывает значительную работу разрушения композиции в целом. Так, ударная вязкость органопластика с эластичным наполнителем составляет 600—700 кДж/м^2.

Механические свойства органопластиков зависят от типа волокна (табл. 10.14). Объемная доля волокон составляет 35—37%.

Слабые межмолекулярные связи в волокнах-упрочнителях — причина низкой прочности и жесткости органоволокнитов при сжатии.

Таблица 10.14. Механические свойства органопластиков с различными упрочннтелями

Матрица	Армирующее волокно	Прочность, МПа, при	
		изгибе	растяжении
Эпоксидная смола	Лавсан	102	—
	Полиимидное (армид)	170	117
	Полиамидное (фенилон) СВМ	222 351	142 550

Предельная деформация при сжатии определяется искривлением волокон, а не их разрушением.

Чаще в качестве упрочнителя применяют высокопрочное синтетическое волокно модифицированное (СВМ), а матрица — эпоксидная, эпоксицианатная (органит 5Т), эпоксифенольная (органит 7Т и 7ТО), эпоксиноволачная (органит 10Т). Органиты имеют высокую прочность при динамическом и статическом нагружении. Прочность и жесткость органитов самым существенным образом зависят от структуры наполнителя (табл. 10.15). Большинство органитов может длительное время работать при 100—150 °С.

Дополнительное армирование органоволокнитов, например, углеродными или борными волокнами, затрудняющими искривление органических волокон, повышает их прочность при сжатии.

Структура ткани, армирующей органит, в основном зависит от конструкции детали (конфигурации, толщины монослоя), технологии формирования.

Органиты обнаруживают высокое сопротивление знакопеременным нагрузкам и высокие теплозащитные свойства.

Органоволокниты используют в элементах несущих и вспомогательных конструкций современных самолетов и вертолетов. Их применяют для обшивки самолетов и вертолетов, лопастей несущих винтов вертолетов, под крепляющих элементов балок, в панелях пола, в сотовых конструкциях. Применение органоволокнитов на 20—40% снижает массу деталей при сохранении их эксплуатационной надежности.

Таблица 10.15. Состав и физико-механические свойства органитов

Марка	Матрица	Упрочнитель	Модуль упругости $E \cdot 10^{-3}$, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Предел прочности при сдвиге, Мпа	Предел усталости, МПа	Горючесть
5Т	Эпокси-цианат	Ткань СВМ атласного плетения	24,3	545	26	70	Самозатухающий
7Т	Эпоксифе-нол	Ткань СВМ	31	700	33	120	Трудносгорающий
10Т	Эпоксино-волачная	Ткань СВМ	34	740	40	140	Горючий
7ТО	Эпоксифе-нол	СВМ одно-направленное	65	1200	—	—	Трудносго-рающий

10.5.2. Обработка и соединение композиционных материалов

На практике часто возникает необходимость соединения деталей узлов из композиционных материалов между собой и с конструкциями, выполненными из металлов и сплавов. В этом случае задача сводится к обеспечению равнопроч-ности соединения с основным материалом. Соединение композиционного материала производится через матрицу, по прочности существенно уступающей волокнам. В месте соединения волокна претерпевают разрывы и для обеспечения прочности соединения необходимо использовать большие перекрытия. Отношение длины перекрытия к толщине материала обычно не менее 20.

К металлическим композиционным материалам применимы методы соединения точечной и диффузионной сваркой, пайкой, с помощью болтов, заклепок и клеев.

Наиболее надежным и дешевым способом соединения композиционных материалов является точечная сварка. Высокое качество и надежность соединения обеспечиваются режимами сварки, при которых упрочняющие волокна не подвергаются длительному нагреву и не перерезаются. Сварка композиционных материалов требует тщательного выбора режимов, которые реализуются на обычном сварочном оборудовании или усовершенствованном, обеспечивающем более плавное регулирование давления и температуры.

Соединение с помощью болтов и заклепок менее эффективно, чем соединение, полученное точечной сваркой. Сверление отверстий неизбежно связано с разрушением волокон, и прочность таких соединений зависит от прочности материала матрицы. Прочность болтовых и заклепочных соединений повышают дополнительным перекрестным армированием их фольгой из коррозионностойких сталей, сплавов. Во избежание поломок волокон (например, борных) внешний слой матрицы должен быть не очень тонким. Величина усилия натягивания болтов и заклепок контролируется и устанавливается в зависимости от качества соединяемых материалов.

Прочность клеевых соединений зависит от способа и качества подготовки поверхности. Для очистки поверхностей соединения от посторонних включений используют пескоструйную или механическую обработку вращающейся стальной щеткой.

Комбинированные клееболтовые и клеезаклепочные соединения более прочны и надежны, чем соединения клеевые или механические в отдельности.

Композиционные материалы, армированные металлическими и углеродными волокнами, удовлетворительно обрабатываются методами механической обработки: резкой, фрезерованием,

сверлением, шлифованием. Трудности возникают при обработке композиционных материалов, упрочненных вольфрамовой проволокой диаметра, большего 0,3 мм. Механическая обработка материалов, армированных волокнами, методами резания практически невозможна. Борные волокна, обнаруживающие высокие абразивные свойства, быстро притупляют режущие кромки инструмента, а сами волокна вблизи линии реза выкрашиваются, разрушаются и выдергиваются из матрицы. Обрабатывающий инструмент и материал разогреваются, армирующие волокна теряют прочность, а сама композиция очень часто расслаивается.

Наилучшие результаты при сверлении отверстия получены при использовании сверл с алмазными покрытиями режущей кромки. Сверление производится при охлаждении инструмента эмульсией.

Абразивная резка обеспечивает высокое качество краев обрабатываемого материала независимо от направления упрочняющих волокон. Процесс обеспечивает высокую производительность при хорошей стойкости инструмента. Одним из названных методов производят крепление накладок (стопперов) на наиболее нагруженные места конструкции и тем самым повышают ее несущую способность.

Установка накладок в непосредственной близости от концов трещин предотвращает резкое снижение разрушающих напряжений при статических нагрузках с увеличением длины трещины (*l*) (рис. 10.25, *а)* и позволяет затормозить или полностью остановить развитие трещины при циклическом нагружении (рис. 10.25, б).

Рис.10.15. Эффективная роль накладок из композиционных материалов для восстановления работоспособности конструкций с трещинами : а – зависимость разрушающих напряжений от длины трещины, б – зависимость длины усталостной трещины от числа циклов нагрузки

Контрольные вопросы

1. Что представляет собой композиционный материал?
2. Назовите признаки, по которым классифицируют композиционные материалы. Приведите пример классификации.
3. Чем вызвано упрочнение дисперсно-упрочненных и волокнистых композиционных материалов?
4. Назовите материалы, используемые для армирования матриц и рассмотрите их основные прочностные характеристики.
5. Чем обусловлена высокая термическая стабильность свойств эвтектических композиционных материалов.
6. В чем заключаются преимущества композиционных материалов на неметаллической матрице?