

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого»

Кафедра «Металлургия и технологии обработки материалов»

ФИЗИКО-ХИМИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

ПОСОБИЕ

для студентов специальности
**1-36 01 08 «Конструирование и производство
изделий из композиционных материалов»**
дневной формы обучения

Гомель 2024

УДК 620.22(075.8)
ББК 24.5я73
Ф50

*Рекомендовано научно-методическим советом
механико-технологического факультета ГГТУ им. П. О. Сухого
(протокол № 1 от 06.09.2022 г.)*

Составитель *Л. Н. Русая*

Рецензент: декан машиностроительного факультета ГГТУ им. П. О. Сухого
канд. техн. наук, доц. *Г. В. Петришин*

Ф50 **Физико-химия композиционных материалов** : пособие для студентов специальности 1-36 01 08 «Конструирование и производство изделий из композиционных материалов» днев. формы обучения / сост. Л. Н. Русая. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2024. – 65 с. – Систем. требования: PC не ниже Intel Celeron 300 МГц ; 32 Mb RAM ; свободное место на HDD 16 Mb ; Windows 98 и выше ; Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: <https://elib.gstu.by>. – Загл. с титул. экрана.

Рассмотрены вопросы термодинамики; аддитивные и прочные свойства композиционных материалов; поверхностные явления, такие как поверхностное натяжение, адгезионная и когезионная прочность; адсорбция, смачивание и растекание на поверхности раздела фаз, механические свойства композитов.

Для студентов специальности 1-36 01 08 «Конструирование и производство изделий из композиционных материалов» дневной формы обучения.

УДК 620.22(075.8)
ББК 24.5я73

© Учреждение образования «Гомельский
государственный технический университет
имени П. О. Сухого», 2024

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы композиты активно вошли в нашу жизнь и заменили традиционные материалы в энергетике, транспорте, электронике и других сферах деятельности.

Композиционные материалы (КМ) - это материалы из двух, трех и более разнородных фаз (веществ) в одном объеме. Они однородны в макромасштабе, но гетерогенны в микромасштабе. В настоящее время к числу композиционных материалов принято относить сравнительно небольшую группу материалов - полимеры, металлы, керамику и углерод, армированные волокнами, а так же наполненные полимеры, дисперсно - упроченные сплавы и псевдосплавы. Отличие большинства композиционных материалов от традиционных, состоит в том, что процесс их изготовления может быть совмещен с процессом изготовления изделия.

Главная задача создания композита - достижение комбинации наилучших свойств, не присущих каждому из исходных материалов в отдельности. Новые свойства системы, отсутствующие у ее компонентов, - свойства эмерджентности. Именно свойства эмерджентности (возникновение новых качеств) характерны для композиционных материалов.

Быстро растущая востребованность композиционных материалов, требует подготовки специалистов в данной области. Предлагаемый цикл лекций предназначен для базовой подготовки специалистов в области получения и применения композиционных материалов. В курсе рассматриваются история и принципы создания композиционных материалов (КМ); виды и материалы дисперсных и волокнистых включений; материалы матрицы; сочетание различных включений и матрицы в одном КМ; технология изготовления КМ и их свойства; прогнозирование состава и технологии КМ с заданными свойствами; применение композиционных материалов.

Лекционный материал рассматривает вопросы термодинамики; аддитивные и прочностные свойства композиционных материалов; поверхностные явления - поверхностное натяжение, адгезионная и когезионная прочность; адсорбция, смачивание и растекание на поверхности раздела фаз, механические свойства композитов. Логическим завершением этого небольшого научно-теоретического курса является тема «Характеристика и общие методы получения компонентов композиционных материалов», где кратко рассматриваются типы волокон как основные компоненты композитов, что позволит студентам в других семестрах перейти к изучению специальных дисциплин.

1 ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

История создания композиционных материалов

Отличительные признаки композиционных материалов

Применение композиционных материалов

Перспективы использования и применения композиционных материалов

1.1 История создания композиционных материалов

Материалы, которые использовал человек в своей деятельности, всегда играли важную роль в прогрессе цивилизации. Они дали названия этапам развития человечества: каменный, бронзовый, железный век... Видимо, современную эпоху можно назвать веком композиционных материалов и полимеров.

История возникновения искусственных композиционных материалов началась, когда человек стал сознательно конструировать новые материалы. Представление о композиционных материалах заимствовано человеком у природы. На ранних стадиях развития цивилизации для строительства использовался кирпич из глины, в которую замешивалась солома, придававшая повышенную прочность. Использование природных битумов позволило повысить водостойкость природных материалов и изготавливать суда из камыша, пропитанного битумом (прототип современных стеклопластиковых лодок и тральщиков).

Пример заимствования структуры у природы – материал фибerglass из стеклянных волокон, скрепленных полимерным связующим, структура которого повторяет структуру бамбука, где непрерывные волокна из целлюлозы находятся в более пластичной матрице с низким модулем.

Если сравнить прочность двух стержней одинакового сечения из древесины и бамбука, то можно убедиться, что бамбук приблизительно в два раза более прочен и гибок. В течение длительного времени эти его особенности использовали при изготовлении шестов для прыжков, для изготовления корабельных мачт и т.д. Необыкновенным сочетанием прочности, жесткости и легкости характеризуются кости животных и человека.. Такие материалы, сочетающие в себе свойства, присущие порознь нескольким материалам, называются обычно композиционными материалами (КМ).

Таким образом, создание композитов не является достижением исключительно современной техники. Но только в XX веке композиты приобрели широкое распространение. Сейчас используются композиты, содержащие в качестве армирующих элементов сверхпрочные бездефектные волокна.

Настоящий бум в современном материаловедении возник в конце первой половины XX века, когда появились хорошие прочные и легкие стеклопластики и из них начали делать планеры, а затем и многое другое.

Знакомство со свойствами многих материалов в окружающем нас мире позволяет говорить об их необычности. Если металлы со свойственной им высокой прочностью и пластичностью, или бетон с его высокой жесткостью и хрупкостью, или пластики с их низкой прочностью и податливостью являются для нас привычными материалами, то имеется значительная группа материалов, поражающая необычным сочетанием свойств разнородных материалов. Так, всем хорошо известный железобетон позволяет сооружать конструкции, выдерживающие большие изгибающие нагрузки (пролеты мостов, балки, оболочки), которые категорически противопоказаны исходному бетону, — он растрескивается при достаточно небольших изгибающих нагрузках.

Эти примеры позволяют выделить то общее, что объединяет композиционные материалы независимо от их происхождения—все эти материалы являются результатом объемного сочетания разнородных компонентов, один из которых пластичен (связующее, матрица), а другой обладает высокой прочностью и жесткостью (наполнитель, арматура), и при этом композиции имеют свойства, которых не имеют отдельные составляющие.

В качестве как первого, так и второго компонента могут выступать самые разнообразные по природе и происхождению материалы. Известны композиты на базе металлов, керамики, стекол, углерода, пластиков и других материалов. Можно сказать, что практически всякий современный материал представляет собой композицию, поскольку все материалы чрезвычайно редко применяются в чистейшем виде. Это создает определенные сложности с точки зрения использования термина — он распространяется зачастую механически на все сложные системы, содержащие несколько компонентов. Наука о композиционных материалах (раздел материаловедения) зародилась на рубеже 60-х годов, и разрабатывалась главным образом для решения проблемы улучшения механических характеристик и жаростойкости.

В последние годы в связи с расширением комплекса свойств, реализуемых с помощью полимерных композиционных материалов, значительно расширились исследования по созданию антифрикционных композиционных материалов медицинского и биологического назначения, газонаполненных композиционных материалов, тепло- и электропроводных КМ, негорючих КМ и др.

1.2 Отличительные признаки композиционных материалов

Современное определение композиционных материалов предполагает выполнение следующих условий.

- Композиция должна представлять собой сочетание хотя бы двух разнородных материалов с четкой границей раздела между фазами.

- Компоненты композиции образуют ее своим объемным сочетанием.

- Композиция должна обладать свойствами, которых нет ни у одного из ее компонентов в отдельности.

Композиционными (от лат. *compositio*— составление) называют материалы, образованные из двух или более разнородных фаз и обладающие характеристиками, не присущими исходным компонентам. Данное определение хорошо отражает идею композита, но является слишком широким, поскольку охватывает подавляющее большинство материалов и сплавов (например, стали, чугун, бетон и др.). Сплавы не считаются композитами, поскольку это материалы на основе смеси индивидуальных веществ.

Более правильным будет другое определение:

Композиты - объемное монолитное искусственное сочетание разнородных по форме и свойствам двух и более материалов (компонентов), с четкой границей раздела, использующее преимущества каждого из компонентов и проявляющее новые свойства, обусловленные граничными процессами.

По определению: Композиционный материал (композит) представляет собой неоднородный сплошной материал, состоящий из двух или более компонентов, среди которых можно выделить армирующие элементы, обеспечивающие необходимые механические характеристики материала, и матрицу (или связующее), обеспечивающую совместную работу армирующих элементов. *То есть, под композиционным материалом понимается только такой материал, в котором имеется граница раздела между составляющими его материалами.*

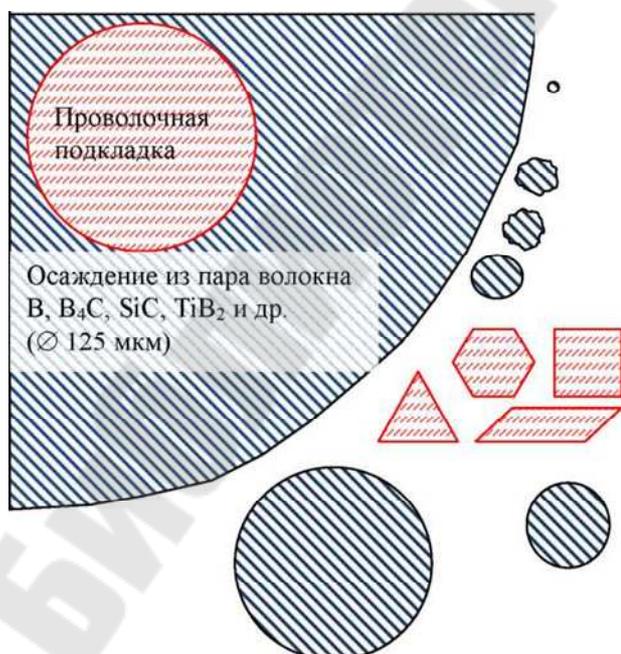
Путем подбора состава и свойств наполнителя и матрицы (связующего), их соотношения, ориентации наполнителя можно получить материалы с требуемым сочетанием эксплуатационных и технологических свойств.

Использование в одном материале нескольких матриц (поли-матричные композиционные материалы) или наполнителей различной природы (гибридные композиционные материалы) значительно расширяет возможности регулирования свойств композиционных материалы.

К композиционным относятся материалы, обладающие следующей совокупностью признаков:

- не встречаются в природе, поскольку созданы человеком;
- состоят из двух или более компонентов, различающихся по своему химическому составу и разделенных выраженной границей;
- имеют новые свойства, отличающиеся от свойств составляющих их компонентов;
- неоднородны в микромасштабе и однородны в макромасштабе;
- состав, форма и распределение компонентов «запроектированы» заранее;
- свойства определяются каждым из компонентов, которые в связи с этим должны быть в материале в достаточно больших количествах (больше некоторого критического содержания).

Компонент, непрерывный во всем объеме КМ, называется матрицей, прерывистый, разъединенный в объеме композиции,— арматурой или армирующим элементом. Понятие «армирующий» означает «введенный в материал с целью изменения его свойств» (не обязательно «упрочняющий»).



Тонкие
усы

Микрокварц Проволока
Тейлора Сверхтонкие проволоки
Волокна углерода
Волокна боразона

Стекланные и текстильные
волокна

Тонкие проволочки и
гибкие усы

Рис. 1 Относительная площадь и форма сечений некоторых видов армирующих волокон

Обычно композиты представляют собой основу (матрицу) из одного материала, армированную наполнителями из волокон, слоев, диспергированных частиц другого материала (Рис.1). При этом сочетаются прочностные свойства обоих компонентов. Путем подбора состава и свойств наполнителя и матрицы, их соотношения, ориентации наполнителя, можно получить материал с требуемым сочетанием эксплуатационных и технологических характеристик (Рис. 2).

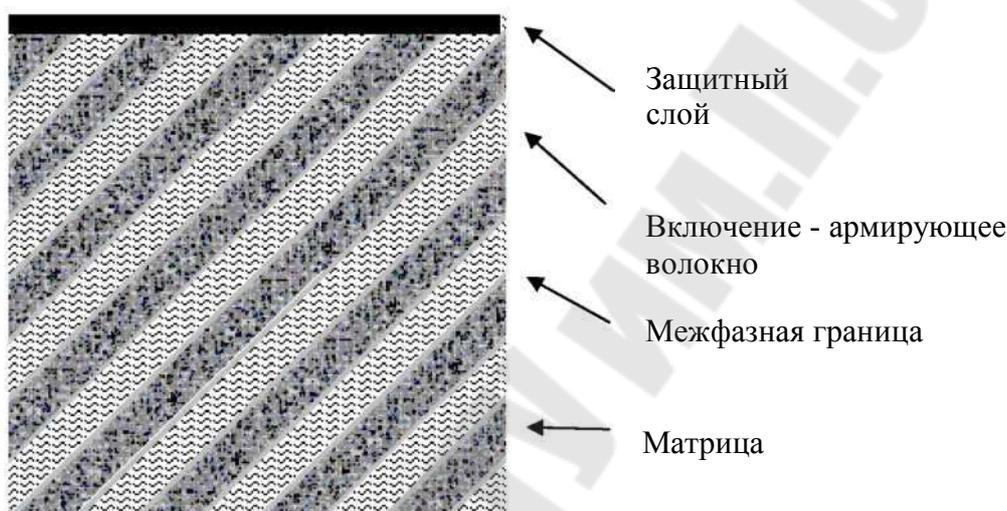


Рис. 2 - Основные компоненты композиционных материалов

Матрица - компонент, обладающий непрерывностью по всему объему КМ.

Включение- это разделенный в объеме компонент, который может быть усиливающим или армирующим.

Межфазная граница- это граница раздела между матрицей и включением, имеющая свойства отличные от свойств матрицы и включения.

1.3 Применение композиционных материалов

Области применения КМ многочисленны:

1) кроме авиационно-космической, ракетной и др. специальных отраслей техники они могут быть успешно применены в энергетическом турбостроении, в автомобильной промышленности - для корпусов и деталей машин;

2) в горнорудной промышленности - для бурового инструмента, буровых машин и др.;

3) в металлургической промышленности - в качестве огнеупор-

ных материалов для футеровки печей, кожухов и др., арматуры печей, наконечников термопар;

4) в строительстве - для пролетов мостов, опор мостовых ферм, панелей для высотных сборных сооружений и др.;

5) в химической промышленности - для автоклавов, цистерн, аппаратов сернокислотного производства, емкостей для хранения и перевозки нефтепродуктов и др.;

6) в текстильной промышленности - для деталей прядильных машин, ткацких станков и др.;

7) в сельскохозяйственном машиностроении - для режущих частей плугов, дисковых косилок, деталей тракторов и др.;

8) в бытовой технике - для деталей стиральных машин, лезвий бритв, рам гоночных велосипедов, деталей радиоаппаратуры и др.

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

Целью создания КМ является объединение схожих или разнородных компонентов для получения материала с новыми заданными свойствами и характеристиками. С появлением такого рода материалов возникает возможность селективного выбора свойств композитов, необходимых для нужд каждой конкретной области применения.

В какой бы области науки и техники ни появлялась необходимость создания материалов с комплексом новых свойств, которые ни один гомогенный материал не может обеспечить, такими материалами становятся композиты.

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

Применение КМ позволяет уменьшить финансовые затраты при снижении массы конструкции на 1 кг. В результате, сейчас в скоростной авиации используют от 7 до 25% (по весу) полимерных композитов и снижают вес изделия таким образом от 5 до 30%. В качестве рекламы этих материалов в США был изготовлен самолет "Вояджер", практически полностью изготовленный из армированных пластиков

(главным образом, углепластика, материала на основе углеродных волокон). Этот самолет облетел вокруг Земли без посадки. Важно и то, что в отходы при изготовлении деталей из полимерных композитов идет не более 10-30% материала, в то время как у аналогичных деталей из высокопрочных сплавов алюминия и титана, применяемых в авиации, отходы могут в 4-12 раз превышать массу изделия.

1.4 Перспективы использования и применения композиционных материалов

Дальнейшее развитие КМ рассматривают в двух направлениях. Первое — разработка дешевых компонент и методов их переработки в полуфабрикаты и изделия для гражданских целей широкого применения. Для этой цели в качестве матриц, по-видимому, будут использоваться многотоннажные полимеры (например, полипропилен и другие) и дешевые полиэфирные смолы. В качестве волокон — стеклянные, углеродные на основе пеков или полимер-пековых композиций, а также более дешевые полимерные волокна. Второе направление — повышение рекордных характеристик композитов. Такие материалы будут всегда востребованы для космической, авиационной и других гражданских отраслей техники.

На смену традиционным композитам приходят так называемые "нанокompозиты", материалы, где размеры включений другого компонента имеют размеры, соизмеримые с размерами небольших агрегатов молекул. При таких размерах становится сложным определить понятие "раздел фаз". Такие материалы показывают исключительно высокие характеристики. Но с точки зрения развития системы, это, все-таки, продолжение развития композитов.

Приведенные примеры композиционных материалов на различных матрицах свидетельствуют о возможности реализации в них чрезвычайно интересных сочетаний важнейших эксплуатационных характеристик — высокой прочности, включая диапазон высоких температур, жаростойкости, усталостной прочности и др. Уже сейчас на керамических матрицах рабочие температуры могут достигать 1600 °С, на металлических — до 1370°С. Увеличение рабочих температур в двигателях приводит к уменьшению их размеров, росту мощности и снижению стоимости эксплуатации. Вместе с тем, применение для армирования таких волокнистых материалов, как углеродное волокно, окисные волокна и усы, карбиды и другие материалы с низкой плотностью, позволяет реализовать в композитах значительное

снижение массы деталей при сохранении ими неизменной прочности. Это предопределило тот факт, что наибольшие успехи в практическом использовании КМ достигнуты в аэрокосмической технике (сопловые блоки ракет, носовые конуса), производстве газотурбинных двигателей (лопатки турбин), вертолетостроении. Уже сейчас КМ широко применяются в строительстве скоростных автомобилей, корпусов экстремальных яхт и гоночных судов, спортивного инвентаря и т.п. В настоящее время важнейшими факторами, сдерживающими применение большинства КМ, являются высокая стоимость армирующих волокон, в первую очередь нитевидных монокристаллов, а также серьезные проблемы технологического характера, затрудняющие высокую степень реализации прочности армирующих волокон в деталях из композиционных материалов.

Поэтому основные усилия исследователей и производителей направлены на разработку эффективных, технологичных и экономичных методов получения армирующих волокон, а также на совершенствование технологических процессов изготовления материалов и изделий.

Таким образом, создание, изучение и использование композиционных материалов — чрезвычайно перспективная и бурно развивающаяся область современного материаловедения.

2 КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Классификация композиционных материалов.

Виды композиционных материалов и их классификация

Основы технологии получения композиционных материалов

Теоретические основы конструирования композиционных материалов

2.1 Классификация композиционных материалов

Классифицируют КМ по следующим основным признакам:

- материалу матрицы и армирующих элементов,
- геометрии компонентов,
- структуре и расположению компонентов,
- методу получения.

Общее название КМ, как правило, происходит от материала матрицы. КМ с металлической матрицей называют металлическими КМ, с полимерной - ПКМ, с неорганической — неорганическими КМ.

КМ, содержащий два и более различных по составу или природе матричных материала, называется полиматричным.

Характеристика КМ по материалу матрицы и армирующих элементов зависит от их природы. Название полимерных КМ состоит обычно из двух частей: в первой — указывается материал волокна, второй является слово «пластик» или «волокнит». Например, ПКМ, армированные СВ, называются стеклопластиками или стекловолокнистыми, металлическими — металлопластиками (металловолокнистыми), органическими — органопластиками (органоволокнистыми), борными — боропластиками (бороволокнистыми), УВ — углепластиками (углеволокнистыми), асбестовыми — асбопластиками (асбоволокнистыми) и т.д.

Для металлических и неорганических КМ пока нет четко установленной номенклатуры. Чаще других используется двойное обозначение: вначале пишут материал матрицы, затем — материал волокна. Например, обозначение медь — вольфрам (или Си — W) относится к КМ с медной матрицей и вольфрамовыми волокнами; окись алюминия — молибден (или Al_2O_3 —Mo) — к КМ на основе Al_2O_3 с арматурой из молибденовых проволок. Составные компоненты заключаются в скобки. Однако в литературе встречаются и другие обозначения: сложное слово, в первой части которого указывается материал волокна, а во второй — матрицы (например, бороалюминий, углеалюминий и др.).

КМ, содержащие два или более различных по составу или природе типа армирующих элементов, называются полиармированными. Полиармированные КМ разделяются на простые, если армирующие элементы имеют различную природу, но одинаковую геометрию (например, стеклоуглепластик — полимер, армированный СВ и УВ), и комбинированные, если армирующие элементы имеют различные и природу, и геометрию (например, КМ, состоящий из алюминиевой матрицы, борных волокон и прослоек из титановой фольги).

2.2 Виды композиционных материалов и их классификация

По механизму упрочнения композиты можно разделить на две группы.

1. В основу упрочнения композитов первой группы положен принцип армирования матрицы высокопрочными, несущими нагрузку элементами (железобетон, стеклопластик и др.).
2. Ко второй группе относятся дисперсно-упрочненные мате-

риалы. Ведущую роль в них играет структурный фактор. Роль упрочняющей фазы сводится к облегчению формирования субструктуры в процессе получения композита.

Композит отличается от сплава тем, что в готовом композите отдельные компоненты сохраняют присущие им свойства. Компоненты должны взаимодействовать на границе раздела композита, проявляя только положительные новые свойства. Такой результат можно получать лишь в том случае, если в композиционном материале успешно объединены свойства компонентов, т.е. при эксплуатации композита должны проявляться только требуемые свойства компонентов, а их недостатки полностью или частично уничтожаться.

Например, если биметаллические полоски латуни-железо, используемые в термостатах, сварены друг с другом, то при нагреве такого композита за счет внутренних напряжений, возникающих из-за большого различия в коэффициентах линейного расширения, полоска изгибается. Такую полоску, сделав ее элементом выключателя, можно применять для регулирования температуры.

Таким образом:

- получаемый композит приобретает новые, лучшие свойства и, следовательно, может выполнять дополнительные функции (многофункциональный материал);

- характеристики композита лучше, чем у его компонентов, взятых по отдельности или вместе без учета граничных процессов;

- действия отдельных компонентов композита всегда проявляются в их совокупности с учетом процессов, происходящих на границе раздела фаз.

По природе компонентов (обычно материала матрицы): металлические; полимерные; жидкокристаллические; керамические; другие неорганические материалы (углерод, оксиды, бориды и др.).

Если один из компонентов композита непрерывен во всем объеме, а другой является прерывистым, разъединенным, то первый компонент называют матрицей (связующим), а второй - арматурой (армирующим элементом, наполнителем). Матрица в композите обеспечивает монолитность материала, передачу и распределение напряжений в наполнителе, определяет тепло-, влаго-, огне- и химическую стойкость. Есть композиты, для которых понятие матрицы и арматуры неприменимо, например, для слоистых композитов, состоящих из чередующихся слоев, или для псевдосплавов, имеющих каркасное строение. Псевдосплавы получают пропиткой пористой за-

готовки более легкоплавкими компонентами, их структура представляет собой два взаимопроникающих непрерывных каркаса. Обычно композиты получают общее название по материалу матрицы.

По структуре композита: каркасная; матричная; слоистая; комбинированная.

К композитам с каркасной структурой относятся, например, псевдосплавы, полученные методом пропитки; с матричной структурой - дисперсно-упрочненные и волокнистые композиты; со слоистой структурой - композиты, составленные из чередующихся слоев фольги или листов материалов различной природы или состава; с комбинированной структурой

- включающие комбинации первых трех групп (например, псевдосплавы, каркас которых упрочнен дисперсными включениями - каркасно-матричная структура и др.).

По геометрии армирующих компонентов (наполнителя): порошковые и гранулированные (армированы частицами); волокнистые (армированы волокнами, нитевидными кристаллами, делятся на непрерывные и дискретные); слоистые (армированы пленками, пластинами, слоистыми наполнителями).

По расположению компонентов (схеме армирования)(рис. 4):

изотропные или квазиизотропные (порошковые, дисперсно-упрочненные, хаотично армированные дисперсными частицами, дискретными или непрерывными волокнами и др.); анизотропные (волокнистые, слоистые с определенной ориентацией армирующих элементов относительно матрицы).

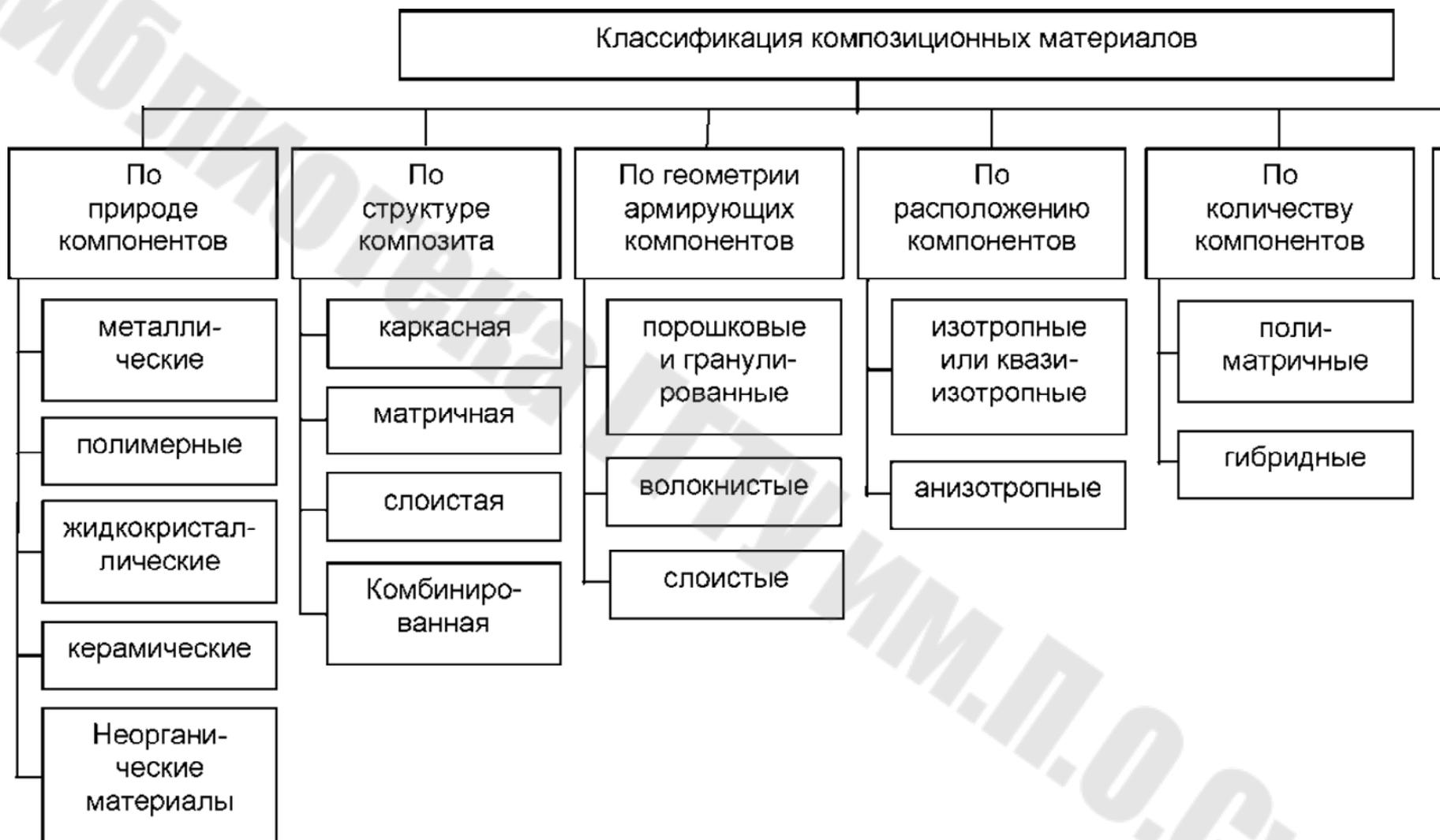


Рис. 3 – Классификация композиционных материалов

Изотропные материалы имеют одинаковые свойства во всех направлениях, анизотропные - разные. К числу изотропных композитов вносятся псевдосплавы и хаотично армированные материалы. Упрочнение хаотично армированных композитов осуществляется короткими (дискретными) частицами игольчатой формы, ориентированными в пространстве случайным образом. В качестве таких частиц используют отрезки волокон или нитевидные кристаллы (усы), при этом композиты получаются квазиизотропными, т.е. анизотропными в микрообъемах, но изотропными в макрообъеме всего изделия.

Анизотропия композита является конструкционной, она закладывается специально для изготовления конструкций, в которых наиболее рационально ее использовать. Возможность управления свойствами вновь создаваемых материалов, особенно хорошо реализуемая при проектировании гибридных (армированных несколькими типами наполнителей) композитов, оказывает существенное влияние на совершенствование технологического проектирования. Например, композиты с матричной структурой, упрочненные армирующими элементами, ориентированными определенным образом в пространстве, относятся к упорядоченно армированным. Они подразделяются на одноосноармированные или однонаправленные (с расположением арматуры вдоль одной оси), двухосноармированные (с плоскостным расположением арматуры) и трехосноармированные (с объемным расположением арматуры).

Часто композит представляет собой слоистую структуру, в которой каждый слой армирован большим числом параллельных непрерывных волокон. Однако каждый слой можно армировать также непрерывными волокнами, сотканными в ткань определенного рисунка (средний ряд на рис. 4), которая представляет собой исходную форму, по ширине и длине соответствующую исходному материалу. Разработанные к настоящему времени геометрии армирования позволили отказаться от послойной сборки материала: волокна сплетают в трехмерные структуры (нижний ряд на рис. 4). В некоторых случаях уже на этой стадии можно задать форму изделию из композита. Выбор среди возможных типов армирования осуществляется на основе экономических соображений и требований, предъявляемых к работе изделий.

Традиционно выбор материала и проектирование компонентов конструкции были отдельными задачами. Когда композиты стали вытеснять металлы и сплавы из таких областей, как самолето-, судо- и

автомобилестроение, промышленный дизайн и выбор материала соединились и стали просто различными аспектами одного процесса.

Контроль микроструктуры композита позволяет наилучшим образом учесть распределение нагрузок, которым будет подвергаться изделие. В то же время, в конструкции изделия отразятся и отличительные свойства композита: зависимость от ориентации и сложности формы, которую им можно придать в процессах формования - при прессовании, прокатке, намотке, армировании и др. Трудности, возникающие при одновременном конструировании изделия и его материала, предполагают, что промышленный дизайн будет все больше зависеть от совместных разработок специалистов разных областей, а также от компьютерного моделирования этих работ. Только такой подход обеспечит полное использование потенциальных возможностей композитов в технологиях будущего.

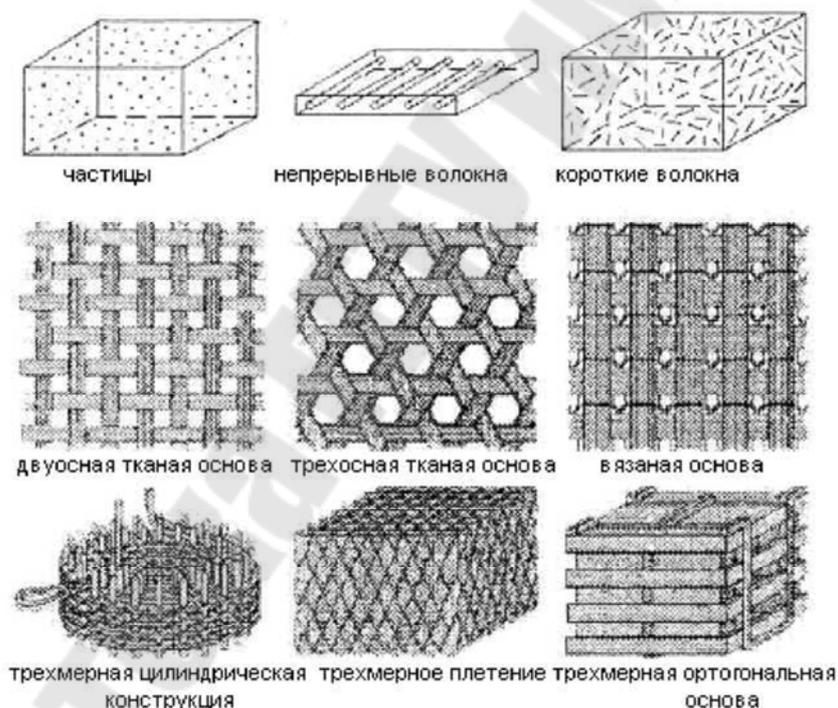


Рис. 4 – Различные геометрии армирующих компонентов и схемы армирования композитов

Следует отметить, что наряду с конструкционной анизотропией композита существуют технологическая анизотропия, возникающая при пластической деформации изотропных материалов, и физическая

анизотропия, присущая, например, кристаллам и связанная с особенностями строения кристаллической решетки.

По количеству компонентов: полиматричные - использование в материале нескольких матриц; гибридные (полиармированные) - использование наполнителей различной природы.

Композиты, которые содержат два или более различных по составу природе типа армирующих элементов, называются полиармированными или гибридными. Гибридные композиты могут быть простыми, если армирующие элементы имеют различную природу, но одинаковую геометрию (например, стеклоуглепластик - полимер, армированный стеклянными и углеродными волокнами); комбинированными, если армирующие элементы имеют и различную природу, и различную геометрию (например, бороалюминий с прослойками из титановой фольги).

По методу получения: искусственные; естественные.

К искусственным относятся все композиты, полученные в результате искусственного введения армирующей фазы в матрицу, к естественным - сплавы эвтектического и близкого к ним состава. В эвтектических композитах армирующей фазой являются ориентированные волокнистые или пластинчатые кристаллы, образованные естественным путем в процессе направленной кристаллизации.

По мере создания новых композитов «старые» виды классификации расширяются и могут возникать новые.

2.3 Основы технологии получения композиционных материалов

Важная проблема создания композиционных материалов — технологии получения материала и изделия из него. Чаще всего, материал как таковой особого интереса не представляет, так как он не может обрабатываться методами механической обработки — это ведет к утрате им или значительной части, или же всех его преимуществ. Поэтому, как правило, создается технология, ориентированная на изготовление определенных типов изделий: корпусов двигателей, турбинных насадок, профилей переменного сечения.

В зависимости от особенностей свойств матричных материалов разработано большое количество различных технологических приемов, позволяющих изготовить широкий круг изделий. Для иллюстрации многообразия используемых подходов рассмотрим важнейшие из них.

Если исходить из предложенной ранее классификации, то следует начать с так называемых нанокompозитов, в которых содержание одной из фаз составляет от долей до нескольких процентов, а размеры имеют порядок 10—100 нм. Настолько малых размеров частиц удается достигнуть в результате химического выделения (чаще всего восстановления) из их соединений с другими элементами, например, из металлоорганических производных. В таких системах об упрочнении речь не идет. Но введение таких количеств металлов оказывается достаточным, чтобы существенно изменить важные физические свойства, такие, например, как каталитическая активность в химических реакциях, магнитные и электромагнитные свойства. К группе дисперсно-упрочненных композиций относятся материалы на основе металлических матриц, где в качестве дисперсных частиц выступают окислы (например, SiO_2 , Al_2O_3 в медной матрице). Из-за близости формы дисперсных частиц к сферической анизотропии свойств в материалах практически не возникает. Основным механизмом упрочняющего действия в таких КМ связан с повышением сопротивляемости матрицы деформациям под действием нагрузок. Величина возрастания прочностных характеристик относительно невелика. Для композиционных материалов на основе металлических матриц наибольшее распространение получили методы порошковой металлургии, электрохимические, окислением или восстановлением, кристаллизацией из расплава (Mo—TiC). Некоторые из таких композиционных материалов обладают интересными свойствами. Так, композиционный материал на основе меди и окиси бериллия сохраняет более 80% электрической проводимости при комнатной температуре даже после 2000 ч выдержки при 850°C , будучи при этом более прочным, чем медь и ряд ее сплавов.

Наиболее многочисленными по количеству и разнообразию свойств являются композиционные материалы, упрочнение которых достигается благодаря использованию частиц или волокон. К первым относятся неорганические порошковые композиции, многочисленные и разнообразные керамические материалы, а также полимерные материалы (термопласты и реактопласты), наполненные разнообразными дисперсными наполнителями (слюдой, тальком, мелом и т.п.). Для изготовления материалов на основе металлических матриц наиболее широкое распространение получили процессы пропитки (Cu—W , Mo—Cu , Ni—Ag), предварительного компактирования смесей по-

рошков с последующим твердофазным (Ag - графит, Cu—Fe) или жидкофазным (W-Ni-Cu, W-Ni-Fe, Ti-SiC-Ni) спеканием.

Для формирования структуры таких материалов используется длительная термическая обработка.

При использовании полимерных матриц основной путь — это интенсивное смешение в расплаве с последующей грануляцией.

Наиболее обширную и разнообразную по своему составу группу составляют КМ, армированные волокнами. Это объясняется тем, что в композитах этого типа удастся реализовать наиболее высокие прочностные и термические характеристики, так как именно использование волокон дает наибольший упрочняющий эффект.

Для эффективного упрочнения волокно должно быть прочнее и жестче матрицы, которая в этом случае передает нагрузку на более прочное волокно. Используемые для этих целей волокна в значительной степени определяют возможные методы получения КМ и изделий из них: керамические волокна и волокна из окислов (усы окислов, боридов, карбидов, нитридов) из-за высокой хрупкости не допускают пластического деформирования матрицы. Более пластичные волокна и усы из металлов допускают переформирование заготовок. Из-за плохого смачивания металлами и с целью уменьшения опасности преждевременного разрушения керамические волокна и усы иногда покрывают пленкой из металла (через расплав или из газовой фазы). Использование очень тонких волокон и усов позволяет достигать наиболее высоких показателей прочности КМ, однако необходимость предотвращения из разрушения на всех промежуточных стадиях и придания им ориентации создает очень большие трудности в технологическом плане.

Как правило, все процессы включают предварительное получение заготовок, которые потом превращаются в изделия или полуфабрикаты путем их опрессовки, прокатки, протяжки через фильеру, диффузионной сварки и др.

К числу наиболее освоенных методов их получения относятся пропитка пучков волокон расплавами металлов, электроосаждение (или осаждение из паров), смешение с порошком металла (с последующим прессованием или спеканием) (Рис. 5)

Для получения слоистых заготовок иногда волокна (особенно непрерывные) наматывают на оправку, укладывают в специальные канавки в фольге, скрепляют летучим клеем — с последующей горя-

чей прокаткой или прессованием. При этом удастся достигнуть высоких значений прочности и работоспособности при повышенных температурах. Так, в композите из серебра с 24% усов Al_2O_3 предел текучести (162 кг/мм) в 30 раз превышает предел текучести серебра и в два раза выше этого показателя у других упрочненных материалов на основе серебра. Этот же материал при температуре на $20^\circ C$ ниже температуры плавления серебра сохраняет прочность 58 кгс/мм, что соответствует нагрузке на усы в пределах 40—60% их прочности.

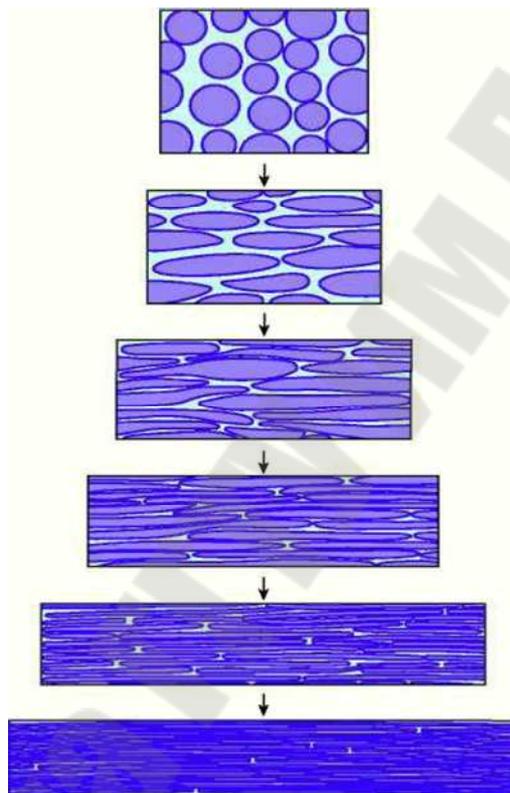


Рис. 5 – Последовательные стадии превращения сферических частиц армирующей фазы в волокна в процессе деформирования (например, при экструзии или прокатке)

Используются КМ на основе керамики, армированной волокнами. Керамика характеризуется низкой прочностью при растяжении в сочетании с высоким модулем Юнга, низкой ударной вязкостью. При высоких температурах одной из причин выхода из строя изделий из керамики является растрескивание. Это создает большие трудности при армировании ее волокнами, поскольку недостаточное удлинение матрицы препятствует передаче нагрузки на волокно. Поэтому во-

локна должны иметь еще более высокий модуль, чем матрица. Ассортимент таких волокон ограничен, поэтому в этих целях часто используют металлические волокна. Как и предполагалось, сопротивление растяжению растет при этом незначительно, но существенно повышается сопротивление тепловым ударам. При этом в зависимости от соотношения коэффициента термического расширения матрицы и волокна возможны случаи, когда прочность падает.

Материалы такого рода готовятся методами горячего прессования (таблетирование с последующим спеканием под давлением) или методом шликерного литья, когда волокна заливаются суспензией матричного материала, которая после сушки также подвергается спеканию.

В технике широкое распространение получили волокнистые композиционные материалы, армированные высокопрочными и высокомодульными непрерывными волокнами, в которых армирующие элементы несут основную нагрузку, тогда как матрица передает напряжения волокнам. Волокнистые композиционные материалы, как правило, анизотропны. Механические свойства композиционных материалов определяются не только свойствами самих волокон, но и их ориентацией, объемным содержанием, способностью матрицы передавать волокнам приложенную нагрузку и др. Диаметр непрерывных волокон углерода, бора, а также тугоплавких соединений (B_4C , и др.) обычно составляет 100-150 мкм.

Важнейшими технологическими методами изготовления композиционных материалов являются: пропитка армирующих волокон матричным материалом; формование в пресс-форме лент упрочнителя и матрицы, получаемых намоткой; холодное прессование обоих компонентов с последующим спеканием, электрохимическое нанесение покрытий на волокна с последующим прессованием; осаждение матрицы плазменным напылением на упрочнитель с последующим обжатием; пакетная диффузионная сварка монослойных лент компонентов; совместная прокатка армирующих элементов с матрицей и другие.

2.4 Теоретические основы конструирования композиционных материалов

При конструировании композиционного материала необходимо учитывать не только свойства отдельных компонентов, но создавать

материал, обладающий такими свойствами, которые обеспечат надежную работу изделия в заданных условиях.

При конструировании композита особенно важно:

- определить требуемые свойства композита и наиболее подходящие материалы для их реализации;
- обратить внимание на физическую, химическую, механическую и т.д. совместимости компонентов даже в наиболее тяжелых условиях работы, например, они должны одинаково или пропорционально деформироваться;
- соблюдать определенную геометрию расположения компонентов композита (более прочная составляющая должна иметь вытянутую форму, например волокна, ленты, фольги, а менее прочная составляющая должна ее окружать);
- выбрать наиболее эффективную и экономичную технологию изготовления композита.

После определения конструкции композита – выбора компонентов и распределения их функций, приступают изготовлению композиционного материала, включающему выбор геометрии армирования (например, различного рода плетения) и наиболее эффективного технологического метода соединения компонентов композита друг с другом (например, золь-гель методы, методы порошковой металлургии, методы осаждения-напыления и другие). Основная сложность заключается не в сборке отдельных компонентов композита, а в образовании между ними прочного и специфического соединения. При этом большую роль играет предварительный анализ граничных процессов, происходящих в системе. Межфазное взаимодействие оказывает влияние на прочность связи компонентов, возможность химических реакций на границе и образование новых фаз, формируя такие характеристики композита, как термостойкость, устойчивость к действию агрессивных сред, прочность и другие важные эксплуатационные характеристики нового материала.

Межфазное взаимодействие оказывает непосредственное влияние на формирование сильных или слабых связей между компонентами композита, что определяет его прочность, вязкость разрушения, термостойкость и другие свойства. Поэтому управление процессом межфазного взаимодействия является важным звеном в формировании свойств композита.

При создании композиционных материалов руководствуются условиями совместимости компонентов и стабильности поверхности раздела.

3 ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА

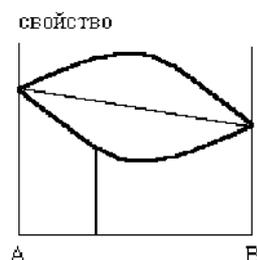
Аддитивные свойства композитов

Упругие свойства композиционных материалов

Упругие свойства композита, армированного непрерывными волокнами Упругие свойства порошковых композитов Вязкость разрушения композита

Физические свойства материалов можно определить с помощью X-Y-эффекта (X-входной параметр; Y-выходной параметр). Поведение композиционного материала задается величиной $dY/dX=a$, где a – любое свойство (термическое расширение, диэлектрическая, магнитная проницаемость, электро- и теплопроводность, прочность, упругость и др.).

3.1 Аддитивные свойства композитов



Свойства композита определяются усредненными характеристиками материалов матрицы и наполнителя.

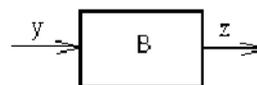
Если взять два вещества с близкими свойствами и образовать из них композиционный материал, то свойство КМ будет среднее.

В зависимости от состава свойство КМ может проходить через максимум, минимум или изменяться аддитивно (пропорционально). Это зависит от того, в каких единицах измеряется количество компонентов: ат. %, масс. %, об. % или др. Такое свойство называется средним.

Есть еще один вид свойств, которое называется производным. Для его понимания рассмотрим несколько последовательных схем. На вещество А действуем свойством X. На выходе вещества А получается свойство Y. Например, нагреваем вещество (свойство X), а получаем изменение его размеров (свойство Y).

На вещество В подействуем свойством Y, а на выходе получим свойство Z.

Если объединить вещества А и В в КМ и подействовать на него свойством X, то свойство Y, выходя из вещества А, действует на веществ-



во В, а на выходе из КМ получается свойство Z. Внутри КМ мы не видим проявления свойства Y. Поэтому можем представить, что на КМ действует свойство X, а выходит свойство Z. Пример такого КМ. Вещество А свинтитлирует (светится) под действием потока корпускул (частиц). Вещество В увеличивает свою электропроводность под действием освещения (фотопроводник). В целом такой КМ будет увеличивать свою электропроводность под действием потока корпускул. Подбирая пары веществ А и В с разными свойствами X, Y и Z, можно получить искусственный КМ с такой парой свойств X- Z, которой нет у природных веществ. Все это открывает большие возможности по созданию и применению принципиально новых КМ.

Если свойства компонентов значительно отличаются, то изменение свойства может быть другим и более сложным. Изменение зависит еще от структуры КМ: дисперсные, волокнистые, 1 -, 2 - или 3-х мерное расположение включений. Это наглядно можно представить по электропроводности КМ, состоящего из диэлектрика и металла. Для дисперсного КМ электропроводность будет определяться электропроводностью матрицы. Электропроводность волокнистого КМ будет зависеть от электропроводности включения и схемы его расположения.

Существенны две задачи: найти способ усреднения и определить зависимость параметров композита от геометрической структуры. Усреднение не арифметическое, а некое функциональное. То есть, задача теории состоит в предсказании связи свойств композита со свойствами его составляющих по известным параметрам матрицы, наполнителя и их компоновке, размеру и форме изделия, удовлетворяющим требуемым условиям работы. Под параметрами понимают прочность и жесткость, теплопроводность, коэффициент теплового расширения, коэффициент Пуассона и др., формирование которых преследуется при разработке композита.

Свойства суммы - такие свойства, в которых X-Y-эффект композита - результат комбинации X-Y-эффектов его компонентов. Если влияние границ раздела пренебрежимо мало, то величина свойства композита лежит между свойствами фаз и определяется объемными долями по правилам смеси. Для ряда свойств (диэлектрическая проницаемость, теплопроводность) нужно учитывать и форму дисперсной фазы.

Если преобладает влияние границ раздела, то картина может измениться коренным образом. Например, тепло- и электропроводность композиционного материала может быть ниже, чем у состав-

ляющих его фаз вследствие теплового или электрического контактного сопротивления между фазами.

Концепция свойств произведения имеет большую потенциальную ценность при создании композитов с новыми свойствами. Выход от X-Y- эффекта в компоненте 1 может действовать как вход для Y-Z-эффекта в компоненте 2, что приводит к общему X-эффекту:

$$(dZ/dX)K = K(dY/dX)1(dZ/dY)2, \quad (1)$$

где K – коэффициент объединения.

Свойство произведения может быть совершенно новым или представлять собой известное превращение с более высоким выходом. Механизм объединения, обеспечивающий перенос величины Y от первого компонента ко второму может быть любой природы - механический, электронный, магнитный, тепловой, химический и др.

3.2 Упругие свойства композиционных материалов

Преимущество волокнистой арматуры состоит в высокой прочности и возможности создания упрочнения в том направлении, в котором это требуется по конструктивным соображениям, что обеспечивает максимальное использование свойств волокон. Недостатком нитевидной формы является то, что волокна способны эффективно передавать нагрузки только в направлении своей оси, тогда как в перпендикулярном направлении упрочнение часто отсутствует, а в некоторых случаях даже может произойти разупрочнение. Матрице отводится роль защитного покрытия, предохраняющего волокна от механических повреждений и окисления. Кроме того, матрица должна обеспечивать прочность и жесткость системы при действии растягивающей или сжимающей нагрузки в направлении, перпендикулярном к армирующим элементам. Если растягивающая нагрузка направлена вдоль оси волокон, расположенных параллельно друг другу, то для получения эффекта упрочнения предельное удлинение матрицы не должно приводить к разрушению волокон.

3.3 Упругие свойства композита, армированного непрерывными волокнами

Система из параллельно уложенных в одном направлении армирующих элементов, связанных матричными прослойками представляет собой простейший композит (рис. 6). Монослои таких материалов -

основа для получения различных слоистых композитов, а по известным характеристикам однонаправленных материалов можно рассчитать свойства композиций с различной ориентацией волокон в смежных слоях.

Основные допущения, принимаемые при расчете модулей упругости, сводятся к тому, что волокна и матрица - изотропные упругие материалы, которые при нагружении композиции деформируются совместно (это обеспечивается наличием между ними).

3.4 Вязкость разрушения композита

Одна из наиболее важных характеристик конструкционного материала - его сопротивление распространению трещин или вязкость разрушения. В любом материале всегда есть внутренние дефекты (поры, трещины и т.п.), которые под действием сравнительно небольших напряжений могут увеличиться и привести к разрушению. От того, насколько хорошо материал сопротивляется распространению трещин, зависит надежность работы конструкций.

Одним из наиболее важных факторов, влияющих на прочность композиционных материалов, армированных как непрерывными, так и дискретными волокнами являются дефекты микроструктуры (поры, микротрещины и др.). Разрушаться волокна могут не одновременно, а последовательно из-за наличия в них дефектов. Наиболее дефектные волокна разрушаются при малых напряжениях, далеких от предела прочности, волокна с меньшими дефектами разрушаются при больших напряжениях, а в целом прочность композита будет меньше рассчитанной. То же самое можно сказать о случае, когда матрица имеет недостаточный запас пластичности, что приводит к появлению трещин на границе раздела и в объеме матрицы, т.е. к преждевременному разрушению композита.

Возможны и противоположные случаи, когда прочность однонаправленного армированного композита оказывается выше, чем определяемая теоретически. Например, если пластичная матрица армирована пластичными волокнами, то при растяжении композита связь между волокнами и матрицей затрудняет образование шейки на волокнах. В результате волокна в композите деформируются более равномерно и увеличивается условный предел прочности волокон и композита в целом.

Технологические дефекты, неоднородности в распределении наполнителя по объему, форме, анизотропии свойств приводят к тому, что реальные характеристики армированных композитов отличаются от

Внешняя нагрузка равна сумме нагрузок, приходящихся на матрицу и волокна при условии, что прочность связи на границе раздела волокно - матрица достаточна для того, чтобы обеспечить совместную деформацию компонентов вплоть до разрушения, т.е. $\epsilon_B = \epsilon_M = \epsilon_K$

Тогда предел прочности σ_B при растяжении композита вдоль волокон в зависимости от объемной доли волокон V_B для типичного композита, армированного непрерывными однонаправленными волокнами изменяется прямо пропорционально объемной доле волокон:

$$(\sigma_B)_K = (\sigma_B)_B V_B + \sigma_M^* (1 - V_B) \quad (2)$$

где $(\sigma_B)_B$, - среднее значение предела прочности волокон при растяжении (сжатии, сдвиге); σ_M^* - напряжение в матрице в момент разрыва волокон.

Величина $(\sigma_B)_B$ зависит от сложных соотношений между свойствами матрицы и волокон и для инженерных целей обычно определяется по измеренной прочности композиционного материала при известной объемной доле волокон.

Деформации волокон и матрицы редко равны, так что для хрупких $\sigma_M^* = \sigma_B E_M / E_B$ волокон в упругой матрице, например, для композиционного материала керамика - керамика величина σ_M^* задается отношением: где E_M, E_B - модули упругости матрицы и волокон. Для матрицы, способной деформироваться пластически, например, металлической, более подходящим параметром при расчете σ_M^* является предел текучести.

При сжатии вдоль волокон разрушение композиционного материала происходит за счет потери устойчивости волокон аналогично разрушению при продольном изгибе стержня.

В случае механизма разрушения, когда основным видом деформации матрицы является растяжение, направленное перпендикулярно оси волокон, предел прочности при сжатии определяется выражением

$$(\sigma_B)_{сж} = 2V_B [V_B E_M E_B 3(1 - V_B)]. \quad (3)$$

В случае разрушения по типу сдвига предел прочности определяется выражением

$$(\sigma_B)_{сдв} = (\sigma_B)_M (1 - V_B). \quad (4)$$

3.7 Прочность при растяжении композита, армированного дискретными волокнами

Рассмотренные выше формулы для определения прочности композита справедливы, когда армирующие волокна непрерывны. Если же композит армирован короткими дискретными волокнами, то нужно учитывать так называемый «концевой эффект», связанный с концентрацией напряжений. Для однонаправленных дискретных волокон, напряжение на каждом волокне вдоль его длины неравномерно, оно возрастает от конца к середине. Поэтому прочность при растяжении таких материалов зависит от относительной величины - средней длины волокна и критической длины волокна $l_{кр}$, которую можно определить как минимальную длину, позволяющую развиваться напряжениям, разрушающим волокно в его средней точке.

В нагруженном вдоль волокон композите, нагрузка передается волокнам за счет касательных напряжений на поверхности раздела волокно- матрица. В зависимости от длины волокна l возможны два случая поведения их в композите. При $l < l_{кр}$ растягивающие напряжения оказываются недостаточными, чтобы вызвать их разрушение, волокна вытягиваются из матрицы. При $l > l_{кр}$ волокна разрушаются от растягивающих напряжений, при этом чем больше l , тем большую прочность имеет композит в целом. Для композиционного материала с полимерной матрицей критическая длина волокна по экспериментальным данным составляет обычно не менее 50 его диаметров. По мере уменьшения длины волокон эффективность упрочнения падает до тех пор, пока длина волокон не станет меньше критической, и разрушение будет контролироваться вытягиванием волокон.

4 ТЕРМОДИНАМИКА КОМПОЗИЦИОННЫХ СИСТЕМ

Термодинамика систем с поверхностями раздела

Обобщенное уравнение термодинамики для систем с поверхностями раздела. Термодинамические функции для систем с межфазными границами раздела. Условие равновесия на фазовой границе с ненулевой кривизной. Формула Лапласа. Основные термодинамические представления о совместимости материалов. Влияние легирующих добавок на стабильность волокнистого композита

Внутренние поверхности контакта разнородных составляющих композита (переходная область, в пределах которой происходит физикохимическое и механическое взаимодействие между ними) играют особую, а зачастую и определяющую роль в получении материала с

требуемым комплексом свойств.

Большинство композиционных материалов - представители термодинамически неравновесных открытых систем, для которых характерно наличие развитой сети внутренних границ раздела, градиентов химических потенциалов элементов в матрице и наполнителе. Градиенты являются движущей силой процессов межфазного взаимодействия в системе, фазовых переходов, взаимной диффузии, химических реакций и др. Эти явления обусловлены тем, что в поверхностных слоях на межфазной границе вследствие разного состава и строения соприкасающихся фаз и из-за различия в связях поверхностных атомов и молекул одной и другой фазы существует ненасыщенное поле межатомных, межмолекулярных сил.

4.1 Термодинамика систем с поверхностями раздела

В самом общем смысле поверхность - граница раздела между двумя контактирующими средами. Композиционные материалы - термодинамические системы с развитой сетью границ, в которых поверхностные явления имеют большое значение.

4.2 Обобщенное уравнение термодинамики для систем с поверхностями раздела

Поверхностные явления удобно классифицировать в соответствии с объединенным уравнением первого и второго начал термодинамики, в которое входят основные виды энергии

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dA + \sum \mu_i dN_i + \varphi dq, \quad (5)$$

где G - энергия Гиббса; S - энтропия; T - температура; V - объем; P - давление; σ - поверхностное натяжение; A - площадь поверхности; μ_i, N_i - химический потенциал и число частиц в системе (атомов, молекул); i -го компонента; φ - электрический потенциал; q - количество электричества.

В системах с высокоразвитой поверхностью вклад слагаемого σdA в общую энергию большой и его уменьшение может происходить либо за счет сокращения площади поверхности A (в случае поликристаллической пленки за счет коалесценции зерен при миграции границ), либо за счет уменьшения поверхностного натяжения σ т.е. образования низкоэнергетических поверхностей раздела. При этом поверхностная энергия может переходить в другие виды энергии, что отвечает определенным поверхностным явлениям, таким как изменение реак-

ционной способности, изменение диффузионной и кинетической активности, возникновение разнообразных электрических, магнитных явлений и др.

Важную группу составляют электрические поверхностные явления: поверхностная проводимость, поверхностный электрический потенциал, электронная эмиссия и др. Все они связаны с образованием на межфазной границе двойного электрического слоя в результате эмиссии электронов или специфической эмиссии ионов, а также ориентации диполей в поле поверхностных сил.

К поверхностным явлениям относятся также когезия, адгезия, смачивание и ряд других, играющих важную роль при разработке композитов.

Поверхностные явления имеют важное значение в фазовых процессах, на стадии зарождения фаз. Они создают энергетический барьер, определяющий кинетику процесса и возможность существования метастабильных состояний, а при контакте массивных фаз регулируют скорость тепло- и массообмена между ними.

4.3 Термодинамические функции для систем с межфазными границами раздела

Основная термодинамическая характеристика поверхности — поверхностное натяжение σ . Элементарная работа δW обратимого увеличения площади поверхности A на δA определяется выражением

$$\delta W = \sigma \delta A. \quad (6)$$

Если этот процесс проходит при постоянных температуре T , объеме системы V и неизменных химических потенциалах всех компонентов μ_j ($i = 1, 2, \dots, k$, где k - число компонентов), то

$$\delta W = d \Omega_{T, V, \mu_j} \quad (7)$$

где Ω - большой термодинамический потенциал Гиббса; (N_i - число атомов i -го компонента; F - свободная энергия). Из формул (6) и (7) следует, что в системе с границей раздела изменение большого термодинамического потенциала Гиббса определяется соотношением:

$$d\Omega = -PdV - SdT - \sum \mu_i dN_i + \sigma dA, \quad (8)$$

где P - давление; S - энтропия системы. Отсюда

$$\Omega = -PV + \sigma A. \quad (9)$$

В соответствии с теоремой о малых изменениях термодинамических потенциалов, поверхностное натяжение определяем через другие термодинамические функции:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{V,S,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{P,S,N} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{V,T,N} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T,V} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial A} \right)_{V,T,\mu}, \quad (10)$$

где N — число частиц в системе; U - внутренняя энергия системы; H - энтальпия системы; F - свободная энергия; G - термодинамический потенциал; Ω - большой термодинамический потенциал Гиббса.

Как видно из формулы (10), равновесие, т. е. минимум термодинамического потенциала системы при постоянных объеме, температуре и химических потенциалах компонентов, соответствует экстремуму площади поверхности A : минимуму при $\sigma > 0$ и максимуму при $\sigma < 0$.

4.4 Условие равновесия на фазовой границе с ненулевой кривизной. Формула Лапласа

Равновесие фаз имеет место в том случае, когда температуры и химические потенциалы в фазах равны:

$$T_1 = T_2 = T, \quad \mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T) = \mu, \\ V_1 + V_2 = const. \quad (11)$$

При этих условиях величина $\Delta P = P_1 - P_2$; определяется из минимума термодинамического потенциала системы, записанного с учетом граничной энергии:

$$\Omega = -P_1 V_1 - P_2 V_2 + \sigma_{\sigma_{12}} A, \quad (12)$$

где σ_{12} - поверхностная энергия на границе фаз; A - площадь поверхности границы между фазами.

Из условия $d\Omega = 0$ при $V_1 + V_2 = const.$, следует

$$P_1 - P_2 = \sigma_{12} dA / dV. \quad (13)$$

Учитывая, что в любой точке межфазной граничной поверхности

$$dA / dV = (R_1^{-1} + R_2^{-1}), \quad (14)$$

где R_1 и R_2 - главные радиусы кривизны границы раздела, формулу можно переписать в виде:

$$\Delta P = \sigma_{12} (R_1^{-1} + R_2^{-1}). \quad (15)$$

Для $R_1 = R_2$, т. е. для поверхности шара, выражение (15) известно, как

формула Лапласа:

$$\Delta P = 2\sigma_{12} / R. \quad (16)$$

Явления, возникающие на границах раздела фаз, оказывают значительное влияние на поведение вещества. Избыточная энергия, связанная с наличием границ раздела, проявляется в действии сил поверхностного натяжения, которые заставляют контактирующие фазы изменять площади общих границ раздела. Стремление этой избыточной энергии к экстремуму может привести к перераспределению компонентов вещества вблизи границы - адсорбции. Кривизна границ раздела определяет условие механического равновесия, оказывающее в свою очередь влияние на химические потенциалы компонентов системы, миграцию границ, фазовые переходы и др.

5 АДГЕЗИЯ И СМАЧИВАНИЕ. ПРОПИТКА В КОМПОЗИТАХ

Адгезия композиционных материалов.

Взаимодействие контактирующих поверхностей при адгезии и прочность соединений. Адгезионная прочность на поверхности раздела и механические свойства композитов

5.1 Адгезия композиционных материалов

Явления адгезии и смачивания прочно вошли в ключевые технологии создания новых композитных материалов.

Адгезия (от лат. adhaesio- притяжение, сцепление, прилипание) – явление соединения приведенных в контакт поверхностей конденсированных. Адгезия зависит от природы контактирующих фаз, свойств их поверхностей и площади контакта. Адгезия определяется силами межмолекулярного притяжения и усиливается, если одно или два тела электрически заряжены, если при контакте тел образуется донорно-акцепторная связь, а также вследствие капиллярной конденсации паров. Частный случай адгезии - аутогезия или когезия (для жидкости), реализуемая при молекулярном контакте двух одинаковых по составу и строению объектов.

Следствием адгезии является смачивание - поверхностное явление, наблюдаемое при контакте жидкости с твердым телом. Основные параметры смачивания: равновесный краевой угол смачивания θ , работа адгезии W_A , теплота смачивания Q_w .

Контактирующие твердые тела составляют основу образующегося в результате молекулярного (т.е. по всей межфазной площади) контакта адгезионного соединения и называются субстратами, а вещества, обеспечивающие соединение субстратов - адгезивами. Обычно субстраты - твердые тела (металлы, полимеры, реже стекла, керамики), адгезивы - обычно жидкости (растворы или расплавы).

Закономерности образования и разрушения адгезионных соединений описываются на основе двух независимых подходов - термодинамического и молекулярно-кинетического. В рамках первого подхода рассматриваются энергетические характеристики (поверхностные энергии адгезива (γ_l), субстрата (γ_s), межфазной границы (γ_{sl})); в рамках второго - когезионные свойства адгезивов и субстратов (прочность и обуславливающие ее параметры, вязкость адгезива η_l), а также условия их контакта (температуру T , давление P и продолжительность контакта τ). Наиболее изучена адгезия полимеров, определяющая закономерности склеивания, сварки, совмещения, получения композитов. Адгезия проявляется в процессах трения, смазки, порошковой металлургии, флотации, а также при взаимодействии биологических объектов (целостность тканей и др.).

Наиболее изучена адгезия полимеров, определяющая закономерности склеивания, сварки, совмещения, получения композитов. Адгезия проявляется в процессах трения, смазки, порошковой металлургии, флотации, а также при взаимодействии биологических объектов (целостность тканей и др.).

5.2 Формирование межфазного контакта

Процесс образования соединения в значительной степени определяется площадью контактов - фактического A_n и максимального (молекулярного) A_m . Формирование контакта ускоряется повышением давления P и времени контакта τ , а также снижением вязкости адгезива η_l ;

$$A_m + \ln(1 - A_m) = -P\tau / \eta_l. \quad (17)$$

Достижению максимального контакта A_m) препятствует развитость микрорельефа поверхности субстрата, а также сопротивление слоев адгезива.

Адгезии между двумя твердыми телами почти всегда способствует предварительный перевод хотя бы одной из фаз в жидкое состояние для увеличения интенсивности молекулярно-кинетического движения и осуществления необходимого контакта. Как правило, адгезия и смачивание сопровождают друг друга и соответствующим образом характеризуют межфазное взаимодействие. Поэтому скорость установления межфазного контакта определяется величиной образуемого каплей адгезива на субстрате краевого угла смачивания θ , согласно выражению

$$d \cos \theta / dt = \gamma_l \eta_l. \quad (18)$$

Положение капли жидкости на поверхности твердого тела определяется поверхностными энергиями жидкости γ_l , твердого тела γ_s ; и на границе γ_{sl} его поверхности с поверхностью жидкости. В равновесных условиях (т.е. в отсутствие гравитации, капиллярного эффекта, химического взаимодействия, диффузии, адсорбции для обратимых процессов) связь между θ и поверхностными энергиями контактирующих фаз устанавливается уравнением Юнга :

$$\cos \theta = (\gamma_s - \gamma_{sl}) / (\gamma_l), \quad (19)$$

где θ - краевой угол, отсчитываемый от смачиваемой поверхности в сторону смачивающей жидкости (Рис. 7).

Смачивание сопровождается тепловыми эффектами, в частности, выделяется теплота смачивания Q_w . Краевой угол θ является мерой смачивания, его величина зависит от соотношения между энергиями адгезии и когезии жидкости. Для твердых смачиваемых поверхностей (лиофильных или, по отношению к воде, гидрофильных) $0 < \theta < 90^\circ$ для несмачиваемых (лиофобных или по отношению к воде, гидрофобных) $\theta > 90^\circ$.

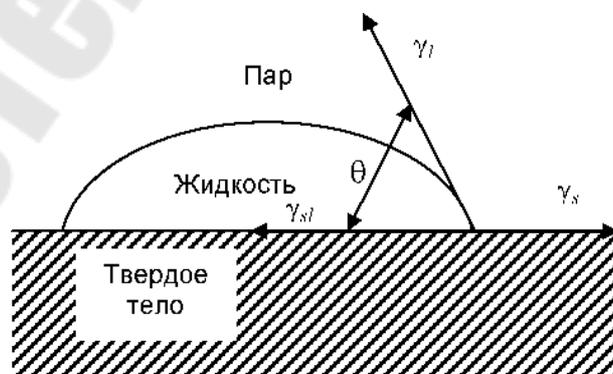


Рис. 7 – Неподвижная капля жидкости на твердой поверхности в состоянии равновесия

Различают три случая контактного взаимодействия жидкости с поверхностью твердых тел:

1) несмачивание, когда $180^\circ > \theta > 90^\circ$ (например, ртуть на стекле, вода на парафине);

2) ограниченное смачивание, когда $90^\circ > \theta > 0$ (например, вода на оксидах металлов);

3) полное смачивание, когда капля растекается в тонкую пленку (ртуть на свинце).

Измеряемые на практике краевые углы часто отличаются от термодинамически равновесных. Эти отклонения в основном связаны с дефектами поверхности твердого тела: шероховатостью, гетерогенной неоднородностью и др. Эти факторы практически исключают возможность полного смачивания или полного его отсутствия и. Шероховатость лиофильной поверхности улучшает ее смачивание, а лиофобной - снижает.

Силы сцепления жидкости с твердым телом характеризуются работой адгезии W_a , которая равна работе, необходимой для изотермического отделения слоя смачивающей жидкости с единицы поверхности твердого тела, и определяется по уравнению Дюпре:

$$W_a = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl}. \quad (20)$$

Эффективность растекания адгезива по поверхности субстрата помимо межфазных свойств определяется также его когезионными характеристиками - прежде всего работой когезии $W_k = 2\gamma_l$ (работа образования новой поверхности при разрыве однородной жидкости). При $W_a - W_k > 0$ наблюдается полное смачивание субстрата адгезивом, в иных случаях $A_n < A_m$, т.е. смачивание не полное.

В соответствии с уравнением (20) равновесный краевой угол θ (уравнение 19) определяется через работу адгезии:

$$\cos \theta = (W_a - \gamma_l) / \gamma_l. \quad (21)$$

Отсюда следует, что смачивание, т.е. образование острых краевых углов возможно при условии $W_a > \gamma_l$, а при $W_a < \gamma_l$ - смачивание отсутствует ($\theta > 90^\circ$).

Теплота смачивания Q_w определяется выражением

$$Q_w = H_{sl} - H_s, \quad (22)$$

где H_{sl}, H_s - энтальпии, отнесенные к единице поверхностей раздела твердое тело-жидкость и твердое тело-газ. Она также называется теплотой иммерсии (погружения).

Природа адгезии на поверхности раздела композиционных материалов определяется тремя типами связей: химической, электрической, механической.

Между неполярными адгезивами и субстратами реализуются преимущественно Ван-дер-Ваальсово взаимодействие или водородные связи. При протекании на границе раздела фаз реакций образуются химические связи и наблюдается образование двойного электрического слоя. Изменение адгезии вследствие возникновения двойного электрического слоя в зоне контакта и образования донорно-акцепторной связи определяется для металлов и кристаллов состоянием внешних электронов атомов поверхностного слоя и дефектами кристаллической решетки, для полупроводников - поверхностными состояниями и наличием примесных атомов, а для диэлектриков - дипольным моментом функциональных групп молекул на границе фаз.

Площадь контакта (и величина адгезии) твердых тел зависит от их упругости и пластичности. Усилить адгезию можно путем активации, т.е. изменением морфологии и энергетического состояния поверхности механической очисткой, очисткой с помощью растворов, вакуумированием, воздействием электромагнитного излучения, ионной бомбардировкой, а также введением различных элементов. Например, значительная адгезия металлических пленок достигается методами электроосаждения, термического испарения, вакуумным и плазменным напылением и др.

Термодинамическая предпосылка адгезии состоит в снижении γ_{sl} при сближении адгезива и субстрата на расстояния, сопоставимые с радиусом действия межмолекулярных сил. Молекулярно-кинетической предпосылкой адгезии является обеспечение достаточно высокой подвижности молекул адгезивов и субстратов в граничных зонах. Для полимеров этот показатель увеличивается со снижением молекулярной массы, повышением гибкости макромолекул и температуры.

5.3 Взаимодействие контактирующих поверхностей при адгезии и прочность соединений

Прочность G адгезионных соединений определяется как межфазным взаимодействием (σ - граничное поверхностное натяжение), так и деформационными свойствами адгезива и субстрата и возникающими в них при адгезионном контакте напряжениями, развивающимися в адгезиве при его усадке вследствие полимеризации или

взаимодействия с субстратом. Вклад факторов термодинамического происхождения в измеряемые значения можно учесть, вводя удельную адгезионную энергию E_A , вклад когезионных характеристик контактирующих фаз — любым физическим параметром X_k , (например, свободным объемом, температурой стеклования и т.п.), а вклад межфазного контакта - отношениями $a_m = A_m / A_n$ и $a_k = A_k / A_n$ (A_k - суммарная площадь поверхности разрушения, A_m, A_n). В общем виде:

$$G = (a_m - a_k)E_A + a_k X_k - \sigma. \quad (23)$$

Важный критерий прочности адгезионных сред - их долговечность (τ), т.е. продолжительность сохранения целостности в условиях внешнего нагружения и действия агрессивных сред.

Адгезионная прочность зависит от размеров (толщины, ширины) образца, направления и скорости приложения внешних усилий. При адгезии, слабой по сравнению с когезией, имеет место адгезионный отрыв, при относительно слабой когезии - когезионный разрыв адгезива.

Когда площадь фактического контакта близка к молекулярному, т.е. при $A_n \approx A_m$, адгезионные соединения разрушаются, как правило, по наименее прочной из фаз (когезионный характер разрушения). Менее вероятно разрушение по межфазной границе (адгезионный характер). Оно реализуется при наличии на поверхностях контакта загрязняющих продуктов, т.е. когда $A_n < A_m$.

5.4 Адгезионная прочность на поверхности раздела и механические свойства композитов

Прочная адгезионная связь на границе раздела обеспечивает получение композита с большой жесткостью и более высокой статической прочностью. При этом композиты становятся более хрупкими и более чувствительными к надрезу.

Показатель расслоения является критерием увеличения локальных сдвиговых деформаций в матрице и модуля сдвига композита. Этот параметр может быть использован при выборе компонентов композита с заданной адгезионной прочностью на поверхности раздела. Очевидно, что чем прочнее адгезионное соединение, тем в большей степени подвергаются деформации компоненты системы к моменту разрушения.

Известно что, при адгезии слабой по сравнению с когезией имеет место адгезионный отрыв, при относительно слабой когезии - когезионный разрыв адгезива. Когезионный характер разрушения характеризуется разрушением по наименее прочной из фаз, адгезионный - по межфазной границе.

Адгезионная прочность в значительной степени влияет на морфологию разрушения композита при растяжении вдоль оси волокон

6 СМАЧИВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Смачивание и его роль в технологии и природе.

Основные условия смачивания в равновесных и неравновесных. системах. Смачивание различных типов материалов. Система жидкий металл - тугоплавкое соединение.

Процессы адгезии, смачивания и актуальные научные задачи получения стабильных композитов.

Методы регулирования смачивания основаны главным образом на изменении удельных поверхностных энергий. Для увеличения смачивания при конструировании композитов надо увеличить работу адгезии или уменьшить работу когезии (поверхностное натяжение) жидкости, например, введением поверхностно-активных веществ (ПАВ), изменением температуры T . С повышением T обычно повышается работа адгезии и уменьшается работа когезии смачивающей жидкости. В результате не растекающаяся жидкость станет растекаться или процесс несмачивания перейдет в процесс смачивания.

6.1 Смачивание и его роль в технологии и природе

Смачивание оказывает значительное влияние на многие технологические и природные процессы. Смачивающие жидкости образуют в капиллярах вогнутые мениски, благодаря чему жидкость поднимается на высоту h , определяемую по формуле:

$$h = 2\gamma_l \cos \theta / \rho g r, \quad (24)$$

где γ_l - удельная поверхностная энергия жидкости; θ - краевой угол смачивания; ρ - плотность жидкости; g - ускорение свободного падения; r - радиус капиллярной трубки.

При несмачивании имеет место капиллярная депрессия (опускание жидкости). Таким образом, от степени смачивания зависит пропитка и сушка пористых материалов.

Смачивание влияет на степень перегрева и переохлаждения при

фазовых переходах (кипении, конденсации, плавлении, кристаллизации и др.). Это связано с тем, что работа гетерогенного образования критического зародыша новой фазы максимальна при полном несмачивании и минимальна при полном смачивании. Например, для взаимного смачивания матрицы и волокна нужно, чтобы их взаимная растворимость и реакционная способность были малы или вообще отсутствовали. Это условие обычно реализуется для определенного типа композитов, а именно, для ориентированных эвтектик.

Важную роль играет смачивание при флотационном обогащении и разделении горных пород, отмывании загрязнений, нанесении пленок и покрытий, плавке металлов и других материалов, спекании порошков, течении жидкости в условиях невесомости и др.

6.2 Основные условия смачивания в равновесных и неравновесных системах

Чтобы сопоставить работу адгезии W_a с характером сил взаимодействия между жидкостью и твердым телом, рассмотрим приближенную схему. Пусть каждая частица твердого тела (молекула, ион, атом) взаимодействует только с одной частицей жидкой фазы. Тогда число связей между частицами твердой и жидкой (раз на единице смоченной площади равно числу частиц n_s на единице площади твердого тела: $n_s = 1/q$ (q - площадь, приходящаяся на одну частицу). Энергия одной связи u_{sl} (твердое-жидкое sl):

$$u_{sl} = W_a / n_s, \quad (25)$$

а в расчете на 1 моль энергия взаимодействия фаз

$$U_{sl} = W_a N_A / n_s, \quad (26)$$

где N_A - число Авагадро.

Объем поверхностного слоя толщиной в одну молекулу равен $1/n_s^{1/2}$ (в расчете на единицу площади). Однако этот же объем равен $M_s n_s / \rho_s N_A$, где M_s и ρ_s ; - молекулярная масса и плотность твердого тела. Отсюда

$$n_s (\rho_s N_A / M_s)^{2/3}, \quad (27)$$

следовательно,

$$U_{sl} = W_a (M_s / \rho_s)^{2/3} N_A^{1/3} \quad (28)$$

Для жидкостей с поверхностным натяжением менее $100 \text{ МДж} / \text{м}^2$ (вода, водные растворы, органические растворители, сжиженные газы, расплавы некоторых щелочных галогенидов и т.д.) условие

смачивания $W_a > \gamma_l$ будет выполняться, когда энергия взаимодействия составляет несколько кДж/моль. Такие сравнительно небольшие энергии характерны для молекулярных сил. Следовательно, смачивание твердых тел жидкостями с низким поверхностным натяжением может быть обеспечено молекулярными силами. По аналогии с физической адсорбцией смачивание в таких системах можно рассматривать как обратимый процесс. Необходимое и достаточное условие смачивания в этом случае заключается в том, чтобы поверхностное натяжение жидкости было меньше работы адгезии. Чем ниже поверхностное натяжение жидкости, тем легче выполняется это условие.

Принципиально иная ситуация возникает при контакте твердых тел с жидкостями с высоким поверхностным натяжением - от нескольких сотен до нескольких тысяч МДж/м (большинство жидких металлов, расплавы многих солей и окислов и т.д.). Энергия взаимодействия, необходимая для смачивания такими жидкостями, составляет десятки и сотни кДж/моль. Столь высокие значения характерны для химических взаимодействий с образованием ионных, ковалентных и металлических связей. В таких системах важную роль играют процессы массопереноса через границу раздела фаз, образование твердых и жидких растворов, химические реакции. По аналогии с хемосорбцией в этом случае смачивание можно рассматривать как необратимый процесс.

Таким образом, по характеру сил взаимодействия между жидкостью и веществом подложки различные случаи смачивания можно разделить на две группы:

- смачивание с преобладанием молекулярных сил (обратимое);
- смачивание с преобладанием сил химического взаимодействия (необратимое).

Влияние многих физико-химических факторов на смачивание в значительной степени зависит от того, к какой группе относится та или иная система. Например, для систем с преобладанием химических связей, характерна сильная зависимость краевых углов от температуры, что приводит к появлению порога смачивания. При нагреве выше пороговой температуры, краевой угол резко уменьшается вследствие значительного возрастания работы адгезии.

Рассмотренная классификация не является единственной. Наряду с ней применяется классификация, основанная на сопоставлении удельной свободной поверхностной энергии твердых тел.

- Низкоэнергетические твердые поверхности - в эту группу входят главным образом вещества с молекулярным типом связи (органи-

ческие вещества, многие полимеры) с удельной свободной поверхностной энергией до 100 МДж/м^2 .

- Высокоэнергетические твердые поверхности - сюда входят металлы, окислы, графит, алмаз, нитриды, сульфиды, многие другие материалы, у которых удельная свободная поверхностная энергия составляет сотни и тысячи МДж/м^2 .

Достоинство этой классификации заключается в том, что она облегчает подбор смачивания жидкостей в зависимости от природы твердого тела.

Еще один принцип классификации заключается в разделении систем на равновесные и неравновесные.

В равновесных системах твердая и контактирующая фазы еще до начала контакта близки к химическому равновесию, например, контакт чистой жидкости с чистым твердым телом при отсутствии взаимной растворимости и образования растворов и химических соединений. К их числу можно отнести системы, в которых жидкость имеет низкое поверхностное натяжение (вода, органические вещества), основной процесс в таких системах - изменение площади контакта.

В неравновесных системах химические потенциалы компонентов в жидкой и твердой фазах в исходном состоянии не равны. Поэтому при контакте, наряду со смачиванием идут процессы, которые выравнивают химические потенциалы. К неравновесным относится большинство систем, в которых используются жидкости с высокой температурой плавления (несколько сот градусов и выше), металлы (кроме Hg и Ga), многие окислы, соли и др.

Поверхностное натяжение на границе между двумя конденсированными фазами характеризует различие сил взаимодействия между молекулами (частицами) в каждой из соприкасающихся фаз. Чем больше различаются по своей природе эти силы, тем больше межфазное поверхностное натяжение.

Поэтому при контакте веществ с близкой полярностью, поверхностное натяжение невелико, в результате достигается хорошее смачивание. Например, твердые тела с гетерополярным типом связи (ионные кристаллы) гидрофильны.

К числу гидрофильных материалов относятся кальцит, кварц, слюда, большинство силикатов, галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, различные гели (желатина, селикагель) и др.

У гидрофобных материалов разность полярностей по отношению к неполярным жидкостям меньше, чем по отношению к воде. В

гидрофобных твердых телах преобладают гомеополярные связи. К гидрофобным материалам относятся графит, сера, сульфиды тяжелых металлов, органические вещества, многие полимеры (тефлон, полиэтилен и др.) .

Правило уравнивания полярностей основано на том, что в равновесных системах поверхностное натяжение на границе жидкости и твердого тела тем ниже, чем более сходны по своей природе контактирующие фазы. Такая связь между сродством природы фазы и межфазным поверхностным натяжением носит общий характер и справедлива при контакте веществ с любым типом межатомных взаимодействий. Самый общий признак смачивающего действия - «подобное смачивается подобным». Твердые металлы могут смачиваться жидкими металлами, ионные кристаллы - водой и расплавами солей, органические вещества - неполярными жидкостями и т.д.

Общее условие смачивания в неравновесных системах заключается в том, что наряду с интенсивным протеканием процессов выравнивания химических потенциалов компонентов в жидкой и твердой фазах, равновесная работа адгезии должна быть достаточно большой, чтобы выполнялось неравенство $WA(p) > \gamma_l$.

6.3 Смачивание различных типов материалов

Рассмотрим ряд примеров смачивания в композитах с разными типами матриц и наполнителя.

Система твердый металл - жидкий металл. Смачивание осуществляется преимущественно благодаря химическому взаимодействию. Физическое взаимодействие, определяемое дисперсионными и индукционными силами играет существенную роль при смачивании в системах с низкой поверхностной энергией (например, при смачивании твердых тел водой, органическими жидкостями), но при смачивании расплавленными металлами роль физического взаимодействия незначительна и им можно пренебречь.

Твердые металлы хорошо смачиваются металлическими расплавами в тех случаях, когда контактирующие вещества образуют химические соединения (интерметаллиды) или твердые растворы. При отсутствии химического взаимодействия смачивания обычно не наблюдается. Например, ртуть хорошо смачивает металлы, которые вступают с ней в химическое взаимодействие (щелочные и щелочно-земельные металлы, лантаноиды, актиноиды) и металлы, с которыми ртуть образует твердые растворы (все непреходные металлы - Си,

Ag, Au, Zn, Cd, Ga, In, Ta, Sn, Pb). Напротив, ртуть не смачивает металлы, с которыми не взаимодействует химически или не дает твердых растворов (Fe, Co, Ni, Ti, Mo, Cr, W, V и др. переходные металлы). При полной несмешиваемости металлов в жидком состоянии смачивание в системе твердый металл - жидкий металл отсутствует, например, при контакте жидкого Bi с твердым Fe, жидкого Cd с Al.

В бинарных металлических системах со сходными диаграммами состояния краевые углы тем меньше, чем ближе точки плавления компонентов. В системах, где образуются химические соединения, смачивание может ухудшаться, если образующийся на межфазной поверхности интерметаллид плохо смачивается жидким металлом.

Ювенильные (чистые, свежеприготовленные) металлические поверхности обычно хорошо смачиваются металлами, т.е. в системе твердый металл - жидкий металл $\theta < 90^\circ$. Однако наличие оксидных пленок или других примесей на поверхности контакта приводит к нарушению смачивания. В таких случаях добиться растекания жидкого металла по твердому помогает специальная температурная обработка, прежде всего повышение температуры расплава (например, при контакте жидкого олова с молибденом и вольфрамом при сравнительно невысоких температурах формируются большие краевые углы). Однако при достаточном нагреве окислы Mo и W сублимируют и смачивание Sn значительно улучшается. Большую роль при этом играют также чистота и шероховатость поверхности, применение флюсов, легирование.

6.4 Смачивание полимерных материалов

Механические характеристики полимерных композитов, армированных волокнами, зависят от трех факторов:

- 1) прочности и упругости волокна,
- 2) прочности и химической стабильности полимерной матрицы (смолы, полиэтилен и др.),
- 3) прочности связи между смолой и волокном, от которого зависит эффективность передачи напряжений через поверхность раздела.

Прочность полимерных, лакокрасочных и других пленок определяется свойством смачивания, т.е. условием формирования площади контакта жидкий адгезив - подложка, образованием внутренних напряжений и релаксационными процессами при затвердевании адгезива, а также влиянием внешних условий (давления, температуры,

электрического поля и др.). Прочность клеевых соединений, кроме того, определяется когезией отвердевшей клеевой прослойки.

Хорошее смачивание субстрата жидкой смолой имеет первостепенное значение, так как плохое смачивание приводит к образованию пор, которые служат концентраторами напряжений и способствуют образованию трещин. Для полного смачивания поверхности подложки вязкость адгезива должна быть низкой, а его поверхностное натяжение меньше критического поверхностного натяжения подложки.

7 ХАРАКТЕРИСТИКА И ОБЩИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Стекланные и кварцевые волокна. Методы получения стекловолокон. Сплошные волокна. Свойства стекловолокон. Органические и неорганические волокна. Арамидные волокна. Свойства арамидных волокон. Борные волокна. Боровольфрамовые волокна. Волокна карбида кремния. Технологии получения волокон. Металлические волокна.

Основные виды композитов на основе металлической матрицы включают волокнистые, дисперсно-упрочненные, псевдосплавы, а также эвтектические. В качестве матриц для металлических композиционных материалов наиболее широко используются алюминий, магний, титан, никель, кобальт.

7.1 Стекланные и кварцевые волокна.

Пластические массы армируют разнообразными волокнами: асбестовыми, сизалевыми, хлопковыми и многими другими, но для высокопрочных пластиков чаще всего используют стекланные волокна. Это объясняется удачным сочетанием их свойств, хотя не последнюю роль играет и низкая стоимость разнообразных промышленных стекловолокон.

Стекловолокна по прочности превосходят все другие распространенные конструкционные материалы. Так, прочность неповрежденных волокон из Е-стекла равна в среднем 365 кг/мм^2 .

Стекловолокна имеют довольно высокий модуль Юнга и на много превосходят в этом отношении армируемые ими полимеры. Поэтому в стеклопластиках большую часть нагрузки воспринимают волокна. Поскольку плотность стекла сравнительно низкая ($\sim 2,5 \text{ г/см}$

), стекловолокна имеют высокую удельную прочность и удельный модуль, что особенно важно при применении этих материалов в авиации и на водном или сухопутном транспорте.

Стекловолокна довольно инертны химически, а поскольку полимеры также весьма устойчивы во многих агрессивных средах, то стеклопластики часто используются там, где металлы сильно корродируют. Стеклопластики широко применяются, например, при изготовлении трубопроводов для химически агрессивных жидкостей, подземных емкостей для хранения бензина и т.д.

7.2 Методы получения стекловолокон. Сплошные волокна.

Стекланные волокна изготавливают выдавливанием расплавленной массы через фильтры диаметром 0,8-3,2 мм и быстрым вытягиванием на выходе из фильер до диаметра 3,5-19 мкм (~ 100-300 раз) (рис. 8).

Непрерывные стекланные волокна, используемые в качестве высокопрочных армирующих наполнителей, вытягивают с окружными скоростями вращения до 3800 м/мин (машина движется со скоростью 60 км/час ~ 1000 м/мин, самолет $V = 1200$ км/час = 20000 м/мин).

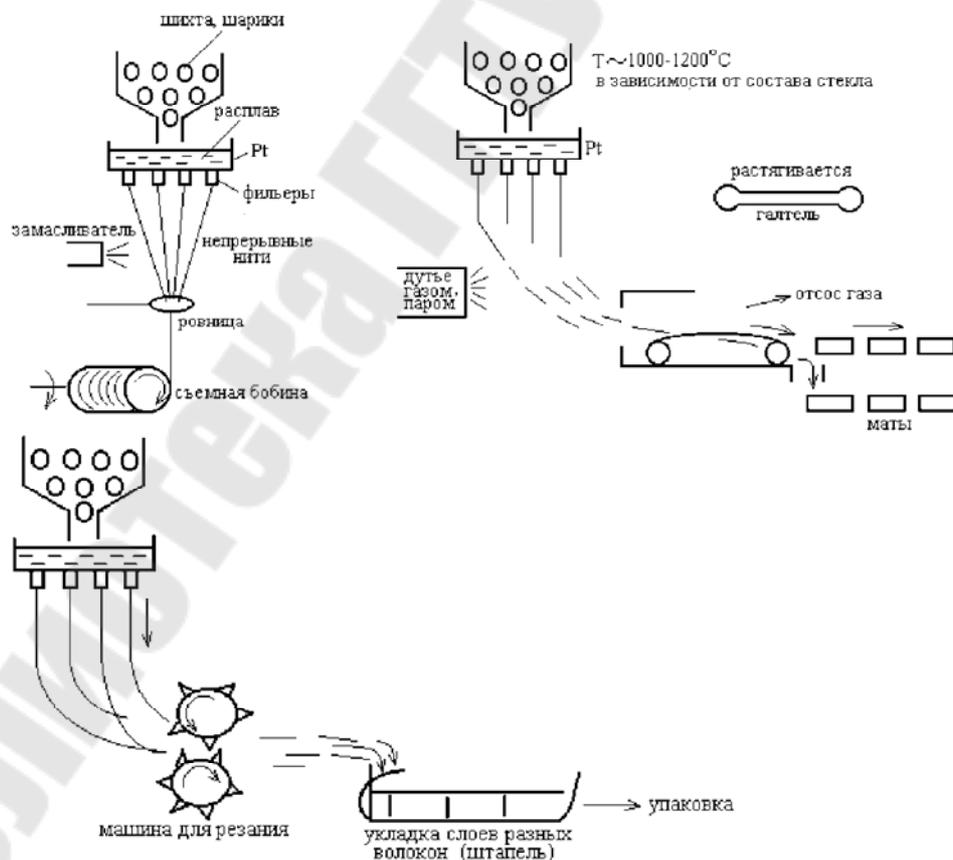


Рис. 8 - Схема получения стекланных волокон

Вытяжку волокон можно производить и дутьевым методом, расплавляя расплавленное стекло после выхода из фильер струей воздуха, пара или горячих газов. Получаемое при этом короткое (штапельное) волокно имеет, однако, меньшую прочность - обычно около 70 кг/мм (в ~ 5 раз меньше).

Фильеры, через которые вытягивают расплавленное стекло, расположены в основании лодочки из платины или ее сплавов. Лодочку нагревают прямым пропусканием тока или индукционно. Стекло подают в фильеры разными способами. Иногда расплавленное и рафинированное в большой плавильной ванне стекло формуют в виде шариков диаметром около 20 мм и уже эти шарики подают в лодочки, где их снова расплавляют перед вытяжкой волокон. В лодочку можно подавать стекло, расплавленное в большой плавильной ванне.

Легкость и стабильность процесса формования определяются главным образом свойствами и состоянием стекла на выходе из фильеры. Особенно большое влияние оказывает вязкость при температуре формования и скорость изменения вязкости с температурой. Процесс нарушается, если в стекле присутствуют мелкие твердые частицы.

7.3 Свойства стекловолокон

Состав стекла в первую очередь определяет свойства стекловолокон. Не менее значимой оказывается и термическая предистория стекла. Расширение сфер применения стекловолокон определяется в основном их свойствами.

Высокая прочность при растяжении. Стекловолокна имеют очень высокий предел прочности при растяжении, превышающей прочность других текстильных волокон. Удельная прочность стекловолокон (отношение прочности при растяжении к плотности) превышает аналогичную характеристику стальной проволоки.

Тепло- и огнестойкость. Так как природа стекловолокон неорганическая, они не горят и не поддерживают горение. Высокая температура плавления стекловолокон позволяет использовать их в области высоких температур.

Хемостойкость. На стекловолокна не воздействуют большинство химикатов и не разрушаются под их влиянием. Устойчивы стекловолокна и к воздействию грибков, бактерий и насекомых.

Влагостойкость. Стекловолокна не сорбируют влагу, следовательно, не набухают, не растягиваются и не разрушаются под ее воз-

действием. Стекловолокна не гниют и сохраняют свои высокие прочностные свойства в среде с повышенной влажностью.

Термические свойства. Стекловолокна имеют низкий коэффициент термического линейного расширения (КТР) и большой коэффициент теплопроводности. Эти свойства позволяют эксплуатировать их при повышенных температурах, особенно, если необходима быстрая диссипация температуры.

Электрические свойства. Поскольку стекловолокна не проводят ток, они могут быть использованы как очень хорошие изоляторы. Это особенно выгодно там, где необходимы высокая электрическая прочность и низкая диэлектрическая постоянная.

Физические, механические, термические и электрические свойства используемых стекол приводятся в таблицах. Для каждого конкретного применения обычно используют то волокно, в котором реализуется максимальное число необходимых свойств. Так, например, в авиа- и ракетостроении при создании обтекателей используются высокие прочности и хорошие электрические свойства армирующих стекловолокон. При создании печатно-наборных плат должны быть соблюдены условия реализации хороших электрических свойств и высокой размеро- стабильности. Стекловолокна обеспечивают эти качества и при изменении внешних условий, и в процессе технологических операций.

Большое разнообразие стекловолокон, как армирующего агента в КМ, требует максимального сохранения свойств в условиях высокой влажности. Для этих целей предпочтительнее волокна из Е-стекол (алюмо- боросиликаты), так как они максимально устойчивы к воздействию воды. При кипячении в течение 1 ч волокно из Е-стекла (алюмо-боросиликатное) теряет 1,7% массы, в то время как те же потери для волокон из других стекол составляет 0,13% для S-стекол (магний алюмо-силикатные) и 11,1% для А- стекла (высокощелочное). Хотя при часовой экспозиции потери массы S- стекла меньше, чем Е-стекла, при длительном кипячении волокна из S-стекла теряют большую массу, чем из Е-стекла. В результате этого происходит существенное снижение свойств S-волокон. Таким образом, если композиты должны сохранять в течение длительного времени стабильные свойства, желательно использовать для их армирования Е-стекла. Высокая прочность при растяжении и малая диэлектрическая проницаемость волокон из Е-стекла также являются важным фактором при их использовании.

Однако волокна из Е- и А- стекол разрушаются под действием кислот и щелочей, в то время как S-стекла прекрасно сохраняются при воздействии этих реагентов. Поэтому S-стекла применяются в таких средах, как например, сепараторы в аккумуляторных батареях.

7.4 Профильные стеклянные волокна

Профильными волокнами называют обычно непрерывные волокна с сечением любой иной формы, чем сплошного круглого цилиндра. Примером самого простого профильного волокна могут служить полые круглые волокна. Еще более перспективное профильное волокно имеет сечение полого шестигранника. Разработка профильных волокон была вызвана необходимостью создания КМ с большой удельной жесткостью.

Технология производства профильных волокон сводится к вытяжке заготовки и представляет собой по сути дела усовершенствованный вариант очень старого процесса вытяжки волокна из нагретого с одного конца стеклянного стержня такого же профиля. Свойства композиций с профильными волокнами пока еще находятся в стадии изучения.

7.5 Органические и неорганические волокна.

7.5.1 Арамидные волокна

Арамидные волокна - это химические волокна, получаемые на основе линейных волокнообразующих полиамидов, в которых не менее 85% амидных групп $=NH$ непосредственно связано с двумя ароматическими кольцами.

За последние годы было проведено большое число исследовательских работ, в результате которых созданы волокна на основе полностью ароматических полиамидов, обладающие высокими прочностью, модулем и теплостойкостью. Впервые эти волокна появились под торговой маркой “Кевлар” фирмы “Дюпон” в 1971 г. Они сохраняют высокие механические характеристики в широком диапазоне температур и обладают хорошей химической стойкостью.

Химическая структура. Волокна кевлар представляют собой поли-и- фенилентерефталамид, являющийся продуктом поликонденсации терефталойлхлорида и и-фенилендиамина.

7.5.2 Получение арамидных волокон

Арамидные волокнообразующие полимеры, т.е. ароматические полиамиды, получают методом поликонденсации диаминов и галогенангидридов дикарбоновых кислот в растворе при низкой температуре. Прядение осуществляется из растворов в сильных кислотах (в частности, при производстве кевлара используется концентрированная серная кислота) по “сухо-мокрому” способу. Получение арамидных волокон на основе различных полиамидов, синтезированных из диаминов и галогенангидридов дикарбоновых кислот, описано в литературе. В принципе волокнообразующие полимеры получают быстрым добавлением хлорангидридов дикарбоновых кислот к холодному (5-10°) раствору диамина при интенсивном перемешивании. Образующийся при этом полимер в виде крошки или геля затем измельчается, промывается и высушивается.

Раствор очищенного полимера в сильной кислоте ekstrудировается через фильеру при повышенной температуре (50-100°С) и после прохождения воздушной прослойки (толщиной 5-19 мм) попадает в осадительную ванну с холодной (0-4°С) водой. Так формируются волокна и нити. Свойства волокна могут варьировать при изменении природы использованного растворителя, условий нитеобразования, а также при последующих термических обработках свежесформированных волокон. После тщательной промывки нити высушиваются на бобинах.

Поверхность одиночного волокна состоит из множества глобулярных частиц и желобков, преимущественно ориентированных в продольном направлении (подобно соломинке, росточку, веточке и др.).

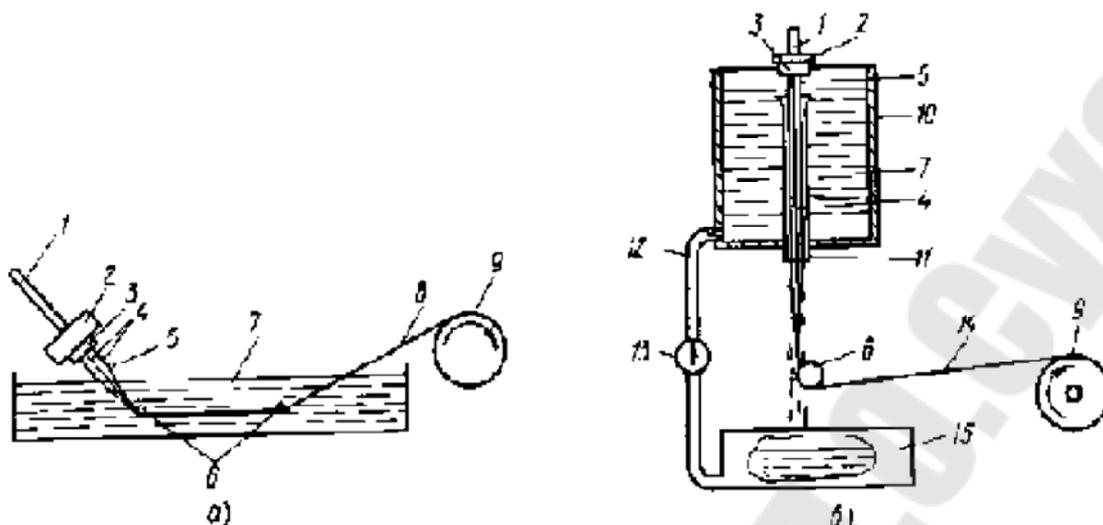


Рис. 23 - Схема двух вариантов аппаратного оформления «сухого- мокрого» формования нити:

- а- горизонтальная заправка; б - вертикальная схема; 1 - червяк;
 2 - прядильная головка; 3 - фильера; 4 - элементарные волокна;
 5 - газовая прослойка; 6 - нитепроводник; 7 - осадительная ванна (5- 10°С вода);
 8 - упрочнение формуемой нити; 9 - приемная бобина;
 10 - корпус; 11 - прядильная трубка; 12 - тубус для оборотной ванны;
 13 - насос; 14 - секция упрочнения формуемой нити; 15 - приемный
 бачок осадительной ванны

Арамидные волокна обладают уникальными свойствами. Среди всех органических волокон они имеют самые высокие значения прочности и модуля упругости. Арамидные волокна устойчивы к пламени и высокотемпературным воздействиям, а также к органическим растворителям, нефтепродуктам и различным минеральным маслам. Они не столь хрупки как стеклянные или углеродные волокна. Наконец, арамидные волокна могут быть переработаны на обычном текстильно-технологическом оборудовании.

7.5.3 Борные волокна. Боровольфрамовые волокна

Хотя стеклопластики успешно применяются в обшивках и обтекателях самолетов и в других (второстепенных) конструкциях, они не могут быть использованы в основных несущих на нагрузку узлах из-за своей недостаточной жесткости. Более жесткими являются борные волокна и боропластики. В 1959 г. фирма «Тексако эксперимент» сообщила о получении высокопрочного высокомодульного борного волокна методом химического осаждения из газовой фазы. Удалось показать две возможности: создание процесса получения волокна с

хорошими физико-механическими характеристиками методом химического осаждения из газовой фазы и получение композиционного материала на основе этого волокна и органической матрицы. Такой материал обладал высокой прочностью и требуемой жесткостью.

В течение 60-х годов, пока создавалась технология получения борных волокон, были созданы волокна из карбида кремния SiC, бориды титана TiB₂ и карбида бора B₄C. Свойства этих волокон были подробно изучены. В 1972-1973 г. лаборатория материалов ВВС США начала изучение волокон из SiC как наиболее дешевого и перспективного армирующего компонента для органических и металлических матриц.

Борные волокна также могут быть изготовлены с покрытием из SiC или B₄C, что повышает свойства композиционных волокнистых материалов на алюминиевой или титановой матрице.

Борные волокна можно получать из галогенидов бора.

Природа химического процесса получения бора из паровой фазы предполагает осаждение его слоя на нагретую подложку. Подложка должна быть, во-первых, тугоплавкой и, во-вторых, достаточно прочной при температуре осаждения, чтобы оставаться неповрежденной. Опробован ряд подложек из тугоплавких материалов и выявили, что наилучшими показателями по технологичности и прочности обладает вольфрамовая проволока диаметром около 13 мкм.

В процессе осаждения бора на вольфрамовую проволоку диаметром 12,7 мкм вольфрам превращается в бориды вследствие диффузии и взаимодействия между бором и вольфрамом. Слои боридов вольфрама начинаются с образования WB, а затем WB₄ и W₂B₅. Все три фазы сосуществуют в течение некоторого времени в процессе осаждения, однако конечный продукт содержит в значительных количествах только WB₄ и W₂B₅. При весьма длительном осаждении и отжиге остается, по-видимому, только WB₄. В большинстве случаев в промышленном борном волокне вольфрам расходуется полностью. Время, необходимое для полного расходования исходного вольфрама зависит от температуры осаждения и обычно составляет от 30-55 сек.

8 МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Свойства и применение металлических нитей. Нити из чистых металлов и сплавов. Способы производства проволоки

Тонкие металлические провода, соединяют детали сложнейших механизмов, машин, электронных и автоматических приборов, установок и др. Практически во всех областях применяются достижения радиоэлектроники, а следовательно, и проводники тока.

Тончайшая металлическая нить - это электропровод. Она применяется также при изготовлении сеток, металлического полотна, фильтров, демпферов, пористых и композиционных материалов и изделий (изотропных и анизотропных).

8.1 Свойства и применение металлических нитей

Применение металлических нитей определяется их механическими и физическими свойствами, а также ценностью металлов, из которых они изготавливаются. Свойства и экономика производства - это два определяющих фактора применения. Вот чем объясняется широкое применение стальных нитей.

Кроме массового производства и сравнительно небольшой стоимости стали следует отметить очень высокую прочность стальных нитей - до 400 кг/мм^2 . Наряду с совершенно новыми высокопрочными нитями для армирования материалов успешно применяются нити из нержавеющей стали. Например, алюминиевый сплав, армированный этими нитями, - один из лучших материалов для конструкции металлических аппаратов. Прочность проволоки из нержавеющей стали - $200\text{-}300 \text{ кг/мм}$, а из этих же нитей микронных размеров - до $350\text{-}370 \text{ кг/мм}^2$.

8.2 Нити из чистых металлов и сплавов

Механические свойства нитей из некоторых металлов и сплавов приводятся в Таблице. Нетрудно заметить, что тонкие нити гораздо прочнее, чем объемные металлы.

Прочность объемных металлов и нитей, получаемых из них

Металл	Прочность на разрыв кг/мм ²		Диаметр нити, мкм
	объемный металл	нити	
Медь	22	45	20
Бронза	28	95	50
Золото	16	27	25
Никель	45	135	30
Вольфрам	105	430	10
Молибден	100	224	25
Сталь	150	350	30
Высокопрочная сталь	200	420	13

Причин различия в свойствах несколько:

1. масштабный фактор - чем меньше диаметр нити, тем больше его удельная прочность;
2. волокнистая структура тонких нитей более упорядочена и вытянута, чем толстых;
3. для нитей применяют более чистый металл, не содержащий инородных включений;
4. поверхность тонких нитей более гладкая, чем у толстых;
5. длинные волокнистые зерна структуры нити обуславливают ее гибкость и т.д.

Армирование материалов микропроволокой W и Mo значительно упрочняет их, особенно в условиях нагрева. При температуре 1100°C кобальт и нихром, армированные вольфрамом, имеют прочность 34 кг/мм², а не армированные - соответственно в 2 и 6 раз меньше.

Если армировать молибденом титановый сплав, он станет прочнее в 5,5 раза. Даже алюминиевый сплав, армированный вольфрамом, выдерживает нагрузку 25 кг/мм² при температуре 300°C, в то время как прочность обычного алюминиевого сплава - 7 кг/мм², в 3,5 раза меньше. Такое повышение прочности достигается прибавлением всего лишь 8% W.

Способом волочения изготавливают алюминиевую проволоку диаметром не менее 80 мкм. Более тонкая проволока из алюминия разрывается в момент протяжки через волоку. Из сплава алюминия делают микропроволоку диаметром до 30 мкм, но электропровод-

ность их несколько ниже электропроводности алюминиевых проводов, а прочность в ~ 2 раза выше.

В число лучших проводников тока входит и бронза, особенно хороший проводник - кадмиевая бронза. При содержании в меди 0,9% кадмия проводимость ее составляет 95% проводимости чистой меди, а проволока из этого сплава в 2 раза прочнее медной.

Из тонкой медной, а также латунной, серебрянной, мельхиоровой (80% меди и 20% никеля) проволоки делают металлические кружевные изделия. Небольшие куски проволоки аккуратно наклеивают на бумагу. Потом кисточкой в местах стыков накладывается суспензия: смешанный с водой серебрянный припой. Кружевной узор прокалывают паяльной лампой, и кружево готово. После пайки кружеву придают желаемую форму и припаивают его к изделию (например, к подстаканнику, вазочке и др.). Продукцию с металлическими кружевами закупают и зарубежные страны: Польша, Канада, Франция, Англия, Чехия, Германия, Бельгия и др.

Изготовление художественных узорчатых изделий из металлической проволоки называется филигранно, а русское название металлического кружева - скань.

Есть предположение, что искусство филигрании появилось тогда, когда люди начали делать и применять тонкую проволоку.

Металлические проволоки иногда покрывают различными лаками или золотом для предотвращения их окисления.

8.3 Способы производства проволок

Проволоку получают из объемных слитков, предварительно их проковав или отлив слитки маленького сечения. Наружный слой можно механически срезать или волочить. Проволоку тонкую можно получать электролизом или напылением. Сделать можно проволоку разными способами, но вопрос только в том: что дешевле.

Уже известны десятки способов изготовления микропроволоки. Они зарегистрированы в качестве изобретений. Однако применяют пока только твердое волочение и жидкое волочение (метод А.В. Улитовского). Была попытка заменить старую технологию (твердое волочение) новой, но это удастся только в ограниченных масштабах.

8.4 Нити волочильного производства

Технология волочильного производства проволоки существует уже много столетий. Но сущность ее остается прежней. Мы рассмотрим этот способ в основном применительно к производству микропроволоки.

Тонкую металлическую нить (микропроволоку) делают обычно из проволоки диаметром 3 мм и более.

При раскопках в районе Душанбе обнаружены нити из золота, тканщи́тые золотом, изготовленные в 8-7 веках до Новой Эры. Волочение проволоки с помощью ворота и длинной специальной скамьи применялось в 10 веке в Киевской Руси. Проволоку из мягкой стали на Руси начали делать в конце 12-начале 13 веков. В течение столетий совершенствовались технология волочения, с большим трудом осваивалось производство все более тонкой проволоки.

Волочение - это обработка металлов давлением. При этом способе производства проволоки заготовка протягивается через воронкообразное отверстие, поперечное сечение которого, естественно, меньше поперечного сечения заготовки или исходной проволоки, уже подвергнутой волочению (процесс этот многократный). Длина заготовки при каждой очередной протяжке увеличивается пропорционально уменьшению сечения.

В 19-ом веке это делали вручную или при помощи клещей и простейших механизмов. Волоки изготовляли из камня, например из яшмы. В волочительном камне было несколько последовательно уменьшающихся отверстий (до 5).

В эпоху железа применяли железные волочильные доски с десятком отверстий. В 10-ом веке такие доски-пластины начали делать из углеродистой стали, предварительно подвергнутой закалке. Чтобы проволока при волочении хорошо деформировалась, волокни надо изготовлять из твердого материала, а отверстия должны быть идеально гладкими. Кроме того, следует применять различные смазки. Проволоку из некоторых твердых металлов перед волочением нагревают.

Вообще волокни делают из твердых сплавов - победитов (сплавы вольфрама с кобальтом и другими металлами). Волокни же с отверстиями диаметром от 0,3-0,2 до 0,005-0,004 мм изготовляют из природных и синтетических алмазов.

Обработка алмазных волок - дело сложное. Микроскопические отверстия в них сверлят электролитическим способом или пробивают лазерным лучом. Отверстие обязательно полируют, придают им стро-

го определенный профиль (опять-таки алмазным, т.е. самым твердым порошком). Так же непросто проверить качество полировки и профиль отверстия, диаметр которого в 10 раз меньше диаметра человеческого волоса. Для этого сотрудник ВНИИалмаз создали специальный оптический прибор.

Сверление отверстий волок сфокусированным электронным лучем, или лучем лазера, - высшее достижение современной техники. В микронном объеме плотность энергии луча достигает 1 млн. Вт/мм. В микрообъеме алмаза осуществляется нагревание до 8000°C. Алмаз при такой температуре превращается в графит и испаряется, что сопровождается увеличением объема вещества, разрушаются и выбрасываются микроскопические частички. Луч фокусируется в образовавшемся углублении и просверливает в алмазе отверстие.

Ход волоочильной машины очень плавный, что предотвращает обрыв микропроволоки. Важнейшая особенность производства микропроволоки - максимальная чистота заготовки. Особенно вредны неметаллические включения: оксиды и карбиды. Для проволоки больших диаметров

непластичные включения порой почти безвредны, но по мере обжатия они перемещаются к центру, вытягиваются в одну линию и приводят к обрывам микропроволоки, что недопустимо. При изготовлении микропроволоки диаметром менее 30 мкм присутствие карбидов вообще недопустимо.

Приведенная схема получения проволоки слиток - прокат – волочение - процесс очень сложный и включает около 100 операций. Мы перечислили лишь некоторые основные: плавка металла, получение слитка, обработка слитка или нагревание и прессовка (если металл цветной), нагревание слитка, прокатка, волочение (многократное), отжиг (многократный), подготовка поверхности проволоки к волочению (многократное травление, очистка, промывка), электролитическое травление до заданного диаметра (меньше 10 мкм), нанесение покрытий (или изоляции).

Не названы здесь операции и переходные процессы, которые выполняются при волочении микропроволоки. Например, при изготовлении микропроволоки из твердых металлов (вольфрама, молибдена) диаметром 10 мкм осуществляется около 80 переходных операций. Если же делают микропроволоку еще меньшего диаметра, то производят и травление.

8.5 Особенности получения литых нитей

Главная особенность в том, что металл плавят во взвешенном состоянии. Такой метод плавки применяется также в металлургии редких легкоокисляющихся металлов (Ti, V, Nb, Ta, Ru, Mo, W и другие металлы, а также сплавы). Чтобы чистота металлов была высокой, бестигельная плавка осуществляется в специальной вакуумной камере, куда вводят индуктор от генератора токов высокой частоты. При этом металл ни с чем не соприкасается и находится в защищенной среде.

Индуктор разработан с таким расчетом, что небольшая (до 30 г) навеска металла плавится, устойчиво поддерживается высокочастотным магнитным полем (в виде шара), и металл плавно разливается в изложницу.

Вторая основная особенность получения литых остеклованных нитей заключается в замечательном свойстве стекла. Стекло пластично в широком диапазоне температур (~ 600-1200°C), что дает возможность получать из трубок стекла тончайшие капиллярные нити.

Принципиальная схема получения микропроволоки в стеклянной изоляции показана на рис. 11. Плавный индуктор создает магнитное поле и обеспечивает устойчивое положение расплавляемой навески металла. В центре индуктора 1 устанавливается стеклянная трубка 2, затем в нижний конец трубки помещается навеска металла 3, которая под действием высокочастотного магнитного поля расплавляется и превращается в шаровидную каплю диаметром 8-10 мм.

Если конец трубки запаян, то металл загружается сверху. Если же он не запаен, то снизу накладывается листок слюды, и металл загружается также сверху. Но можно с открытого конца стеклянной трубки через кольцо индуктора пропустить металлический стерженек, наплавить металла сколько надо и закрыть трубку снизу размягченным стеклом.

Жидкая капля металла удерживается во взвешенном состоянии тоже благодаря наличию магнитного поля индуктора. Расплавленный металл размягчает стекло трубки, капля обволакивается стеклом не только снизу (здесь трубка зажимается), но и сверху. Под действием высокочастотного магнитного поля капля жидкого металла хорошо перемешивается и вращается, наволакивает пленку стекла поверху и таким образом предохраняет себя от излишнего окисления кислородом воздуха. Оператор подводит снизу затравку (стеклянную палочку), и, как только произойдет припайка, он оттягивает конец трубки

вниз. Как видно на рисунке, из стеклянной трубки образуется микрокапилляр 4, который и заполняется металлом из капли. Оттянутый быстрым движением микрокапилляр набрасывают на вращающуюся катушку 5 (или бобину), и он наматывается на нее в виде микропровода, причем витки распределяются по всей длине катушки.

После полной намотки катушки автомат переключается на вторую катушку, и процесс повторяется. Подаваемый из трубки 6 воздух охлаждает оболочку стекла, и вязкость стекла повышается. Полностью микропровода охлаждается (кристаллизуется) в зоне трубки 7, где протекает струя жидкости (вода, эмульсия, масло) или иногда воздух.

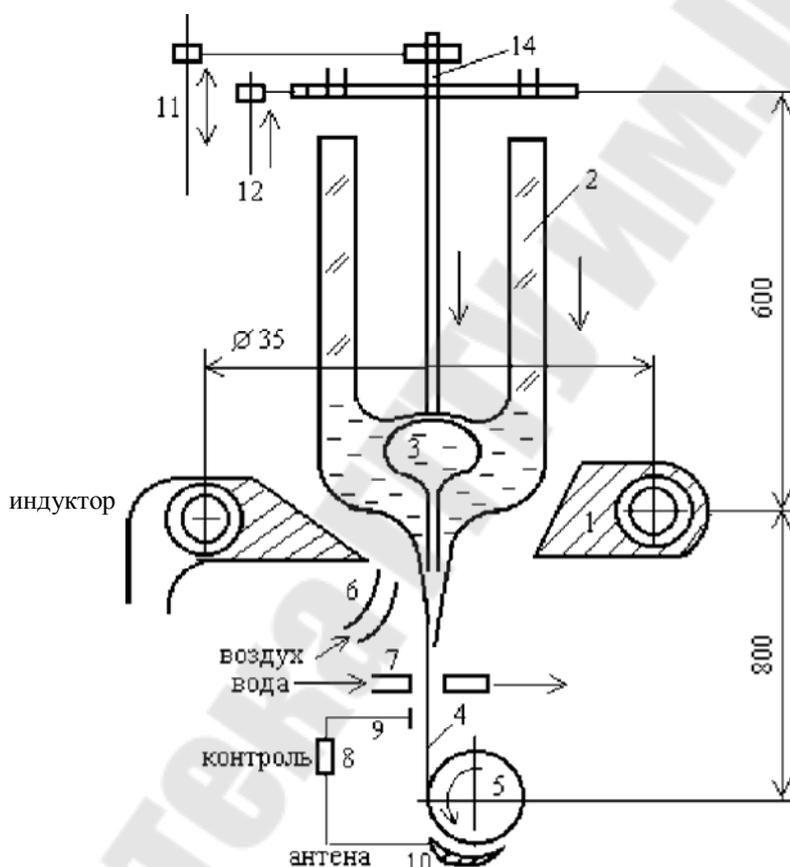


Рис. 11 – Схема получения литой микропровода в стеклянной изоляции

На пути движения микропровода установлен блок радиоконтроля 8 с антенной передатчика 9 и антенной приемника 10. В процессе выработки микропровода (при непрерывности стеклоизоляции) металлическая жила может обрываться. Обнаруживают обрывы при помощи радиосигнализации. Оператор легко обнаруживает обрывы металла (жилы) и начинает наматывать нить на другую катушку.

По мере расхода стекла механизм 11 медленно подает трубку 2 в зону нагрева. В заводских условиях применяются также непрерывное питание ванны металлом. Это осуществляет механизм подачи 12 металлического прутка - проволоки 14. Скорость подачи трубки и металла - шихты регулируются с большой точностью.

Особенности процесса литья микропроволоки обуславливаются тем, какие металлы и сплавы для этого применяются. Параметры процесса определяются главным образом характером взаимодействия металла со стеклом и температурой плавления металла. При производстве микропроволоки надо применять стекло, имеющее большую вязкость, также большой коэффициент поверхностного натяжения, достаточную термическую стойкость и высокую температуру размягчения. В ходе развития микрометаллургии разработано и внедрено в производство специальное стекло для микропроводов. При литье микропроволоки из некоторых металлов и сплавов используется промышленное стекло. Самую лучшую остеклованную микропроволоку делают с применением стекла боросиликатной группы: стекла марок С39-1 и П-15. Стекло С39-1 химически более стойкое и температура размягчения его выше (640-650°C). Температура плавления меди равна 1083°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреева, А.В. Основы физикохимии и технологии композитов [Текст] / А.В. Андреева. – М. : Радиотехника, 2001. – 191 с.
2. Берлин, А.А. Принципы создания композиционных материалов [Текст] / А.А. Берлин. – М. : Химия, 1990. – 302 с.
3. Болтон, У. Конструкционные материалы. Металлы, сплавы, полимеры, керамика, композиты. [Текст] / У. Болтон. – М. : Изд-во Додэка–XXI, 2007. – 256 с.
4. Васильев, В.В. Композиционные материалы [Текст] / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин [и др.]. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.
5. Карпов, Я.С. Композиционные материалы: компоненты, структура, переработка в изделия [Текст] / Я.С. Карпов, О.В. Ивановская. – Харьков: Изд-во Нац. аэрокосм. ун-та, 2001. – 153 с.
6. Композиционные материалы [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – Режим доступа: <http://www.Metalweb.ru>
7. Лахтин, Ю. М. Материаловедение [Текст] / Ю.М.Лахтин, В.П. Леонтьева. – М. : Машиностроение, 1990. – 527с.
8. Либенсон, Г. А. Процессы порошковой металлургии [Текст] / Г.А. Либенсон, В. Ю. Лопатин, Г. В. Комарницкий. – М. : МИС и С, 2001. – 367с.
9. Metalmatrixcomposites [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – Режим доступа: <http://www.umms.sav.sk>
10. Mechanics of Composite Materials [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – Режим доступа: <http://www.matter.org.uk>
11. Шляпин, А. Д. Новые композиционные материалы на основе несмешивающихся компонентов. Получение, структура, свойства [Текст] / А. Д. Шляпин, Ю. С. Авраамов. – М. : Изд-во МГИУ, 1999. – 206 с.

ГЛОССАРИЙ

Адгезия - явление соединения приведенных в контакт поверхностей

Арамидное волокно - химическое волокно, получаемое на основе линейных волокнообразующих полиамидов, в которых не менее 85% амидных групп $=NH$ непосредственно связано с двумя ароматическими кольцами.

Вискеризация — процесс выращивания (закрепление) нитевидных кристаллов (вискеров) на поверхности армирующих волокон.

Включение - разделенный в объеме компонент, который может быть усиливающим или армирующим.

Водородная связь - тип связи, промежуточный между валентным и невалентным межатомным взаимодействием.

Деформация - изменение размеров или формы тела под действием внешних сил либо физико-химических процессов, протекающих в самом теле.

Дислокация - особый вид линейных несовершенств кристаллической решетки, нарушающих правильное чередование атомных плоскостей.

Дисперсно-упрочненный композиционный материал - материал, у которого матрица из чистого металла или сплава, в которой равномерно распределены на заданном расстоянии одна от другой частицы упрочняющей фазы размером $< 0,1$ мкм.

Жидкокристаллический композит (ЖКК) - композиционный материал, представляющий собой в основном полимерные пленки, в которые в виде отдельной фазы введены жидкие кристаллы.

Ионная связь - связь, при которой валентные электроны так перераспределяются между атомами разного сорта, что атом каждого типа, приобретая или теряя один или два электрона, получает устойчивую конфигурацию.

Кевлар - это очень стабильное в химическом отношении волокно.

Кинетическая совместимость - способность компонентов находиться в состоянии метастабильного равновесия, контролируемого такими факторами, как адсорбция, скорость диффузии, скорость химических реакций.

Ковалентная связь - связь, при которой валентные электроны обобществлены определенными атомами так, что каждый из партнеров приобретает устойчивую электронную конфигурацию.

Композиционный материал (КМ) - материал, образованный из двух или более разнородных фаз и обладающий характеристиками, не присущими исходным компонентам.

Масштабный фактор - соотношения длины межатомных связей и размеров образца.

Матрица - компонент, обладающий непрерывностью по всему объему КМ.

Межфазная граница - граница раздела между матрицей и включением, имеющая свойства отличные от свойств матрицы и включения.

Металлическая связь - связь, при которой валентные электроны покидают свои атомы и образуют (внутри твердого тела) свободный электронный газ.

Метод моделирования процесс — стоимость метод, основанный на моделировании стоимости производства той или иной детали при ее изготовлении из различных материалов разными технологическими способами.

Механическая совместимость - соответствие упругих констант, коэффициентов термического расширения и показателей пластичности компонентов, позволяющих достигнуть прочности связи для передачи напряжений через границу.

Полимерный композиционный материал (ПКМ) - армированный пластик, состоящий из высокопрочных волокон (частиц, слоев) различной природы (стеклянных, углеродных, металлических, полимерных и др.) и полимерного связующего - матрицы, склеивающей волокна в монолитный материал.

Полиморфное превращение - способность веществ в зависимости от внешних условий кристаллизоваться в различных формах.

Псевдосплав - композиционный материал, состоящий из двух или более металлоподобных фаз, не взаимодействующих или слабо взаимодействующих между собой.

Связь Ван-дер-Ваальса- это взаимодействие наведенных диполей между собой.

Смачивание - поверхностное явление, наблюдаемое при контакте жидкости с твердым телом

Твердые растворы - однородные (гомогенные) кристаллические фазы переменного состава в двойных или многокомпонентных системах.

Термодинамическая совместимость - способность матрицы и армирующих элементов находиться в состоянии термодинамического равновесия неограниченное время при температуре получения и эксплуатации.

Углерод-углеродный композиционный материал (УУКМ) - композиционный материал, в котором матрицей, склеивающей углеродные волокна, служит практически чистый углерод.

Фуллерены - аллотропические молекулярные формы углерода, в которых атомы расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, покрывающих поверхность сферы или сфероида.

Эвтектический композиционный материал (ЭКМ) - сплав эвтектического или близкого к нему состава, в котором армирующей фазой служат ориентированные волокнистые или пластинчатые кристаллы, образованные в процессе направленной кристаллизации.

**ФИЗИКО-ХИМИЯ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

ПОСОБИЕ

**для студентов специальности
1-36 01 08 «Конструирование и производство
изделий из композиционных материалов»
дневной формы обучения**

Составитель Русая Людмила Николаевна

Подписано к размещению в электронную библиотеку
ГГТУ им. П. О. Сухого в качестве электронного
учебно-методического документа 15.02.24.

Пер. № 75Е.

<http://www.gstu.by>