

5. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Главным отличием неметаллических материалов от металлических является атомное или молекулярное строение, имеющее ковалентные связи. Подобное строение исключает наличие в объеме изделия электронного газа, что обеспечивает низкие тепло- и электропроводящие свойства. Другим, не менее важным, отличием является существенно меньшая их плотность. Так, плотность пластмасс ниже плотности алюминия в два раза.

Происхождение неметаллических материалов и связанные с ним условия их получения и переработки во многом определяют технико-экономические показатели и возможности их практического использования. По происхождению они подразделяются на природные, искусственные и синтетические.

К *природным* неметаллическим материалам относятся древесина, растительные волокна, натуральный каучук, сырые кожи, ископаемые материалы (асбест, слюда, природные графиты, алмазы, битумы и др.).

Искусственные неметаллические материалы, как правило, получают из природных полимеров путем соответствующей химической обработки. Наиболее распространенными представителями этой группы материалов являются различные модификации древесной и хлопковой целлюлозы, бумажные и текстильные материалы, пластмассы на основе сложных и простых эфиров целлюлозы, полимерные белковые соединения (казеин, столярный клей), некоторые разновидности асботехнических и углеграфитовых материалов.

Синтетические неметаллические материалы в большинстве случаев получают из более простых (обычно низкомолекулярных) соединений в процессе химических, физико-химических и термохимических превращений. К этой группе относятся синтетические полимеры и эластомеры, лежащие в основе синтетических волокон, пластмасс, резин, клеев, лаков, герметиков и т.д., искусственные алмазы и графиты, бескислородная керамика, силикатные стекла, ситаллы и др.

На свойства неметаллических материалов существенное влияние оказывают их структура (аморфная или кристаллическая) и особенности физического строения. Наличие кристаллической структуры, обусловленной упорядоченным расположением элементарных структурных единиц относительно друг друга,

способствует увеличению плотности и повышению устойчивости к атмосферным воздействиям и агрессивным средам, а также определяет более четкий характер температурных интервалов фазовых превращений. Большинство неметаллических материалов имеет аморфную структуру.

5.1. Пластмассы

Пластмассы – это так называемые пластические массы, получаемые на основе природных и синтетических высокомолекулярных соединений (*полимеров*), которые способны под воздействием теплоты и давления принимать и сохранять заданную форму. Полимеры состоят из многочисленных элементарных звеньев одинаковой структуры – *мономеров*. Химический состав полимера выражают этим структурным звеном, а число звеньев n в макромолекулярной цепи называют *степенью полимеризации*. Например, молекула полиэтилена состоит из многократно повторяющегося звена C_2H_4 и может быть представлена в виде схемы (рис. 5.1).

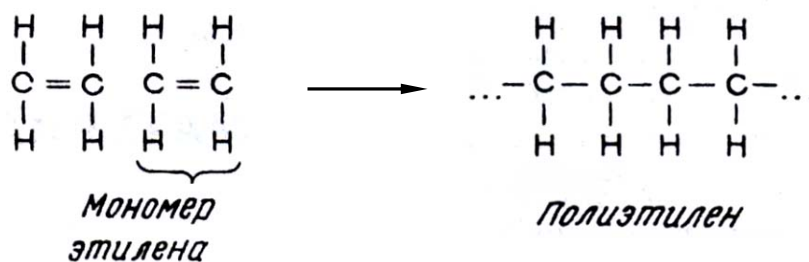


Рис. 5.1. Схема полимеризации полиэтилена

В зависимости от числа звеньев в молекуле изменяются агрегатное состояние и свойства вещества. При $n = 5$ это жидкость, при $n = 50 \dots 70$ – вязкая жидкость (смазка), при $n = 100 \dots 120$ – твердое вещество (парафин), при $n = 1500 \dots 2000$ – высокомолекулярное соединение (полиэтилен). Макромолекулы полимера, имея одинаковый химический состав, могут значительно различаться размерами, а следовательно и свойствами.

Полимерные макромолекулы представляют собой длинные цепочки, состоящие из большого количества отдельных звеньев. Поперечное сечение цепи составляет несколько нанометров, а длина – до нескольких тысяч нанометров, поэтому макромолекулам полимера свойственна большая гибкость. Это одна из отличительных особенностей полимеров. Полимеры характеризуются прочными

химическими связями вдоль цепи в макромолекулах и относительно слабыми – между ними, за исключением пространственно сшитых полимеров.

По форме макромолекул полимеры делятся на *линейные, разветвленные, лестничные и пространственные*. Линейные макромолекулы (рис. 5.2а) представляют собой длинные зигзагообразные или закрученные в спираль цепочки с высокой прочностью химических связей вдоль цепи и слабыми межмолекулярными связями. Разветвленные макромолекулы (рис. 5.2б) характеризуются наличием боковых ответвлений от основной молекулярной цепи. Лестничный полимер имеет макромолекулу, состоящую из двух молекулярных цепей, соединенных химическими связями (рис. 5.2в). Пространственные (сетчатые) полимеры (рис. 5.2г) образуются при соединении молекулярных цепей между собой в поперечном направлении. В результате образуется пространственная сетчатая структура с различной частотой сетки.

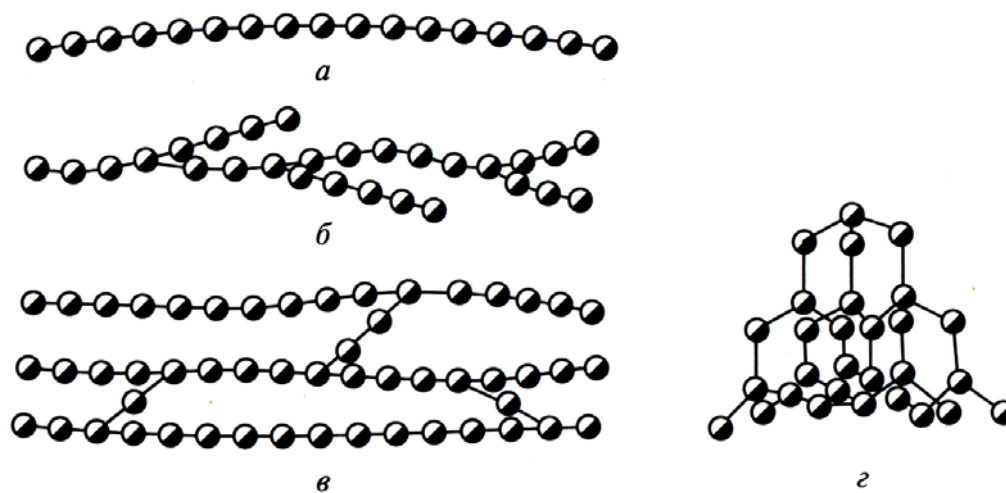


Рис 5.2. Формы макромолекул полимеров: а – линейная, б – разветвленная, в – лестничная, г – сетчатая, пространственная

В зависимости от упаковки молекул полимеры могут одновременно иметь и кристаллическое, и аморфное строение. В отличие от металлов, кристалличность полимеров – это упорядоченное (параллельное) расположение звеньев и цепей, которое обычно составляет 50%, но может достигать 90%. Соотношение кристаллической и аморфной фаз называется *степенью кристаллизации*. Оно изменяется в зависимости от изменения скорости охлаждения и вытяжки. Аморфные материалы обычно хрупки, а кристалличность придает полимеру повышенную

теплостойкость, жесткость и прочность. К кристаллизующимся полимерам относятся полиэтилен, полипропилен, полиамид и др.

По поведению при нагреве все полимеры делятся на *термопластичные* и *термореактивные*. Термопластичные полимеры при нагреве размягчаются, а при охлаждении затвердевают. При повторном нагревании и охлаждении вновь происходит размягчение и затвердевание. Поэтому термопластичные полимеры можно перерабатывать в изделия неоднократно. Термопластичные полимеры имеют макромолекулы линейной или разветвленной структуры. Термореактивные полимеры первоначально имеют линейную структуру и при нагревании размягчаются. При высокой температуре происходит соединение макромолекул со специальными отвердителями (сшивающими агентами) в сетчатую пространственную структуру (рис. 5.2г). За счет этого полимер затвердевает и при повторном нагревании остается твердым. Поэтому термореактивные полимеры не могут быть подвергнуты повторной переработке (рис. 5.3).

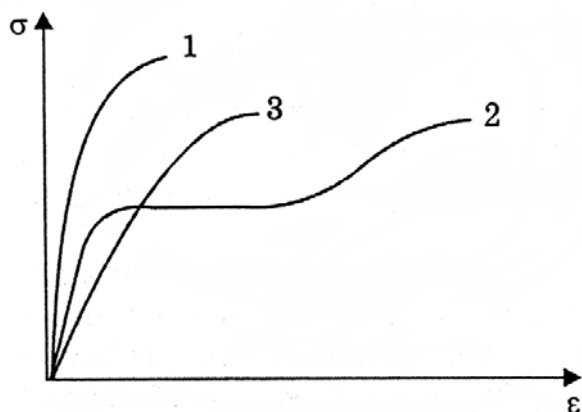


Рис. 5.3. Реакция отверждения эпоксидной смолы

Термопластичные полимеры удобны в переработке, обладают большой упругостью и малой хрупкостью. Термореактивные полимеры хрупки. В ненаполненном виде не применяются, а используются в качестве связующих в композиционных материалах.

В зависимости от температуры полимерные материалы могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

Если полимер находится в стеклообразном состоянии (при температуре ниже температуры стеклования), он деформируется, как обычные упругие твердые тела. В высокоэластическом состоянии (при температуре выше температуры стеклования) характер поведения под нагрузкой зависит от строения и фазового состава полимера (рис. 5.4).



*Рис. 5.4. Диаграммы растяжения полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии:
1 – аморфного термопласта;
2 – кристаллического*

Полимеры с аморфной структурой и реактопласты хрупкие, но имеют довольно высокое значение прочности. Кристаллические термопласты пластичны и при деформации с определенной нагрузкой на диаграмме растяжения наблюдается рост деформации при незначительном изменении нагрузки.

Характер диаграмм $\sigma - \epsilon$ и предел прочности в значительной мере зависят от температуры и скорости деформации, так как температура оказывает влияние на силы межмолекулярного взаимодействия, а скорость деформирования определяет возможные структурные перестройки при приложении нагрузки. Так, при деформации кристаллического термопласта при низкой температуре или с высокой скоростью, его кривая имеет вид кривой деформации аморфного термопласта (см. рис 5.4).

При переработке, эксплуатации и хранении полимеры подвергаются воздействию теплоты, света, проникающей радиации, кислорода, влаги, агрессивных химических соединений, механических нагрузок, что создает условия для инициирования и развития деструкции и сшивания молекул. Самопроизвольное необратимое изменение важнейших характеристик, происходящее в результате химических и физических процессов, развивающихся в полимере при эксплуатации и хранении называется *старением полимеров*.

Практически все полимеры склонны к старению. При старении полимеры размягчаются или, наоборот, повышается их твердость и хрупкость и теряется эластичность. Для замедления процесса старения в полимеры добавляются *стабилизаторы* – различные органические вещества, ослабляющие действия факторов, способствующих старению.

Наиболее широкое применение в различных отраслях промышленности нашли термопластичные полимеры – полиофелины, полиамиды, поливинилхлорид, фторопласты, полиуретаны, а также термореактивные – феноло-формальдегидные, эпоксидные, полиэфирные и полиамидные смолы.

Пластмассы состоят из нескольких полимеров, основной из которых называется *связующим* веществом. Такие простые пластмассы, как полиэтилен, вообще состоят из одного связующего вещества. Кроме связующего вещества в состав пластмасс могут входить: *наполнители* (твердые материалы органического и неорганического происхождения) для повышения прочности, твердости, теплостойкости и придания специальных свойств; *пластификаторы* (олеиновая кислота, стеарин, дибутилфталат и др.) для повышения пластичности, что необходимо при изготовлении изделий из пластмасс; *отвердители*, ускоряющие переход пластмасс в неплавкое, твердое и нерастворимое состояние; *стабилизаторы*, предотвращающие или замедляющие процесс старения; *красители*.

По виду наполнителя пластмассы делятся на порошковые, волокнистые, слоистые, газонаполненные и пластмассы без наполнителя.

По способу переработки в изделия пластмассы подразделяются на литьевые и прессовочные.

Современное производство не может обойтись без пластмасс (рис. 5.5), а создание композитов на их основе дает возможность снизить их недостатки и сформировать уникальные свойства.

Рассмотрим наиболее важные пластмассы.

Полиэтилен $(-CH_2-CH_2-)_n$ – продукт полимеризации бесцветного газа – этилена. Полиэтилен – один из самых легких материалов – имеет высокую эластичность, отличные электроизоляционные свойства, химически стоек, водонепроницаем, морозостоек до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, пластичен, недорог, технологичен. Недостатки – склонность к старению и невысокая теплостойкость (до $+70\text{ }^{\circ}\text{C}$). Для защиты от старения в полиэтилен вводятся стабилизаторы (2-3 % сажи). Используется для изготовления пленки, изоляции проводов, изготовления коррозионно-стойких труб, уплотнительных деталей. Применяется для покрытия

металлов с целью защиты их от коррозии. Занимает первое место в общем объеме мирового производства пластмасс.

Полипропилен $(-\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5-)_n$ также производится из этилена. По свойствам аналогичен полиэтилену, но более теплостоек (до $+150^\circ\text{C}$), имеет более высокую прочность, меньше склонен к старению. Применяется для изготовления деталей в автомобилестроении, химическом машиностроении, пленки, волокон, труб для горячей воды, электроизоляционных деталей (рис. 5.6).

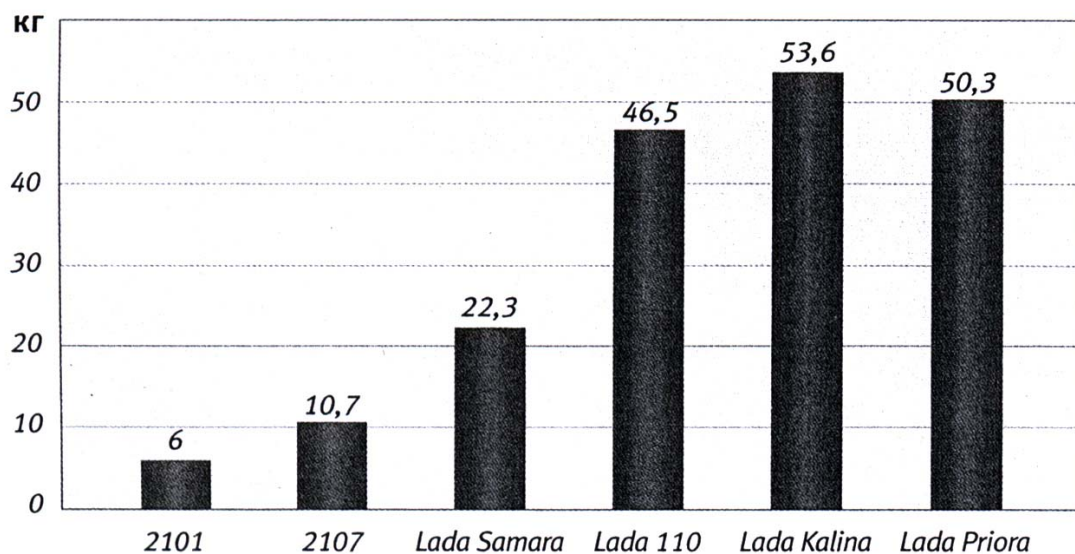


Рис. 5.6. Динамика применения полипропилена в автомобилях Lada и фотография гранул полипропилена с деталями корпуса автомобиля Lada Kalina

Полистирол $(-\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5-)_n$ – продукт полимеризации стирола, твердый, жесткий, прозрачный полимер. Имеет очень хорошие электроизоляционные свойства. Химически стоек, водостоек, хорошо обрабатывается механически, более стоек к воздействию радиации по сравнению с другими термопластами. Его недостатки – низкая теплостойкость (до $+65^\circ\text{C}$), склонность к старению и растрескиванию.

Используется в электротехнической, радиотехнической и химической промышленности.

Органическое стекло – прозрачный термопластичный материал на основе полиакриловой смолы. Отличается высокой оптической прозрачностью, пропускает ультрафиолетовые лучи, имеет высокий коэффициент преломления, в 2 раза легче минеральных стекол, обладает химической стойкостью в среде разбавленных растворов кислот и щелочей, углеводородных топлив и смазок. Недостатки – низкая твердость. Выпускается в виде листов толщиной до 25 мм. Используется для остекления в автомобиле- и самолетостроении, для прозрачных деталей в приборостроении.

Поликарбонат – термопластический полимер на основе дифенилолопропана и фостена. Характеризуется низкой водопоглощаемостью и газопроницаемостью, высокой жесткостью, тепло- и химической стойкостью, физиологически безвреден, бесцветен, прозрачен, хорошо окрашивается. Стоек к световому старению. Это один из наиболее ударопрочных термопластов, что позволяет использовать его в качестве конструкционного материала, заменяющего металл. Из поликарбоната изготавливают шестерни, подшипники, корпуса и др. В современном автомобилестроении из поликарбоната изготавливают окна и крыши автомобилей.

Фторопласты – производные этилена, в которых все атомы водорода заменены галогенами. Они имеют наибольшую термическую и химическую стойкость из всех термопластичных полимеров. Фтороплас -4 $(-CF_2-CF_2-)_n$, называемый также тетрафторэтилен (тефлон), имеет высокую плотность ($2,2 \text{ г/см}^3$), водостоек, не горит, не растворяется в обычных растворителях, обладает электроизоляционными и антифрикционными свойствами. По химической стойкости превосходит все известные материалы. Выдерживает температуру от -269 до $+260$ °С. Недостаток – трудность переработки в изделия. Применяется для изготовления изделий, работающих в агрессивных средах, при высокой температуре, для антифрикционных покрытий на металлах, прокладок, электроизоляции и др.

Полиуретаны — высокомолекулярные соединения, содержащие уретановую группу $-NH-COO-$. По свойствам они близки к полиамамидам, но обладают более высокой стойкостью к действию воды и окислителей, а так же превосходят их по диэлектрическим свойствам. Они характеризуются эластичностью, морозостойкостью до -70 °С. Они применяются для изготовления пленок, волокон, изоляции, полиуретановых каучуков.

Эпоксидные смолы представляют собой вязкие низкомолекулярные жидкости, молекулы которых содержат эпоксидную группу. При добавке отвердителей происходит полимеризация эпоксидных смол, они затвердевают и приобретают пространственное сетчатое строение. Отвержденные эпоксидные смолы весьма прочны, усадка при отверждении достаточно мала – около 1 %. Эпоксидные смолы проявляют высокую адгезию как к наполнителям, так и к различным конструкционным материалам (металлам, стеклу, керамике), что позволяет использовать их в качестве клеев.



Рис.5.7. Стекловолокно часто используется в качестве наполнителя в композиционных материалах

Стекловолокниты имеют в качестве наполнителя стекловолокно. Неориентированные стекловолокниты имеют в качестве наполнителя короткое стекловолокно (рис. 5.7), что позволяет изготавливать детали сложной формы с металлической арматурой. Ориентированные стекловолокниты (стеклопластики) имеют в качестве наполнителя длинные стеклянные волокна, уложенные закономерно отдельными прядями, что придает стеклопластику более высокую прочность. Они не горючи, обладают химической

стойкостью, выдерживают температуру до +250 °С. Применяются для изготовления деталей, обладающих повышенной прочностью, а также для изготовления деталей высокой точности.

Газонаполненные пластмассы представляют собой материалы на основе синтетических смол, содержащие газовые включения. В *пенопластах* (пенополистирол, пенополивинилхлорид) поры, заполненные газом, не соединяются друг с другом и образуют замкнутые объемы. Они представляют собой жесткие материалы, отличающиеся малой плотностью (0,02-0,2 г/см³), высокими тепло-, звуко- и электроизоляционными свойствами, очень хорошей плавучестью, водостойкостью. Недостаток пенопластов – низкая прочность. Используются для теплоизоляции и звукоизоляции, изготовления непотопляемых плавучих средств, в качестве легкого заполнителя различных конструкций. Мягкие виды пенопластов используются для изготовления мебели, амортизаторов и т.п.

Поропласты (губчатые материалы) — это газонаполненные пластмассы, поры которых сообщаются между собой. Их плотность

составляет 0,02-0,5 г/см³. Они представляют собой мягкие эластичные материалы, обладающие водопоглощением. Получают пенопласты путем введения в состав композиций веществ, которые вымываются водой или вскипают при нагреве.

Интегральные пенопласты

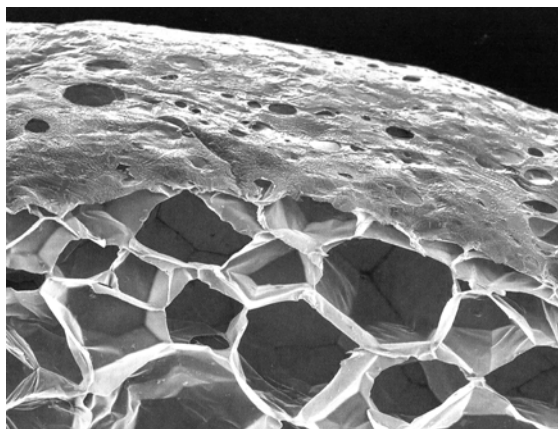


Рис. 5.8. РЭМ изображение излома интегрального пенопласта (×1000)

состоят из легкой пористой микроячеистой (0,02-2 мм) сердцевины – пенопласта, постепенно переходящей в монолитную поверхностную корку (рис. 5.8). Интегральные пенопласты обладают высокими механическими свойствами, т.к. поверхностная корка придает изделиям стойкость к механическим нагрузкам, а пористая сердцевина – легкость. По удельной ударной механической прочности и удельной жесткости при изгибе могут превосходить монолитные

аналоги, ряд металлов и древесину. Благодаря своим упругим свойствам эти материалы применяются для производства энергопоглощающих, амортизирующих и уплотнительных изделий.

5.2. Керамические материалы

Под *керамикой* понимаются поликристаллические материалы, получаемые спеканием неметаллических порошков природного или искусственного происхождения. Керамика относится к основным материалам, оказывающим определяющее влияние на уровень и конкурентоспособность промышленной продукции. В данное время керамика является третьим промышленным материалом после металлов и пластмасс, и первый конкурент металлических сплавов для использования при высоких температурах.

Керамические материалы выгодно отличаются от металлических и полимерных следующими свойствами: многофункциональностью, доступностью сырья, низкой энергоемкостью производства, высокой коррозионной стойкостью и устойчивостью к радиационному воздействию, биологической совместимостью, низкой плотностью.

Однако керамике присущ и ряд существенных недостатков: чувствительность к термоударам (особенно переохлаждению), хрупкость, низкое временное сопротивление, сложность механической обработки.

Эти материалы перспективны для инструментов, деталей двигателей внутреннего сгорания, фильтров, мембран с различной пропускной способностью, элементов искусственных органов, износостойких покрытий, нагревательных элементов и др.

По структуре керамика может быть *аморфная и кристаллическая*. *Кристаллическая фаза* – основа керамики. *Аморфная фаза* представляет собой прослойку стекловидных веществ, которая облегчает процесс изготовления материала и изделий и служит связкой для частиц кристаллической фазы. Количество аморфной фазы может составлять

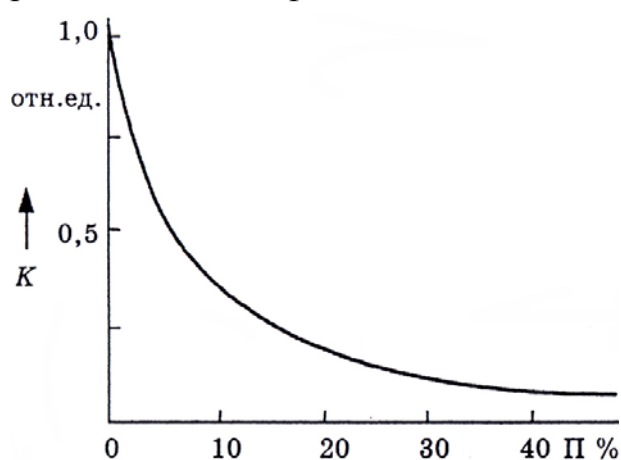


Рис. 5.9. Влияние пористости керамики (П) на ее прочность (K, в относительных единицах).

до 40 %. В некоторых видах керамики, полученных из чистых веществ, эта фаза может отсутствовать.

При отжиге в керамике образуется газовая фаза. В зависимости от формы пор и количества газовой фазы, керамику подразделяют на *плотную, без открытых пор* и *пористую*. Наличие пор обуславливает снижение прочности керамики (рис. 5.9). Поэтому для конструкционной керамики

пористость в основном нежелательна.

По составу керамику можно подразделить на *кислородную*, состоящую из оксидов металлов и неметаллических элементов (бериллия, магния, алюминия, кремния, титана, циркония) и *бескислородную* – нитридную, карбидную, боридную и др.

Корундовая керамика на основе Al_2O_3 получила наибольшее распространение. Характеризуется температурой плавления $2050\text{ }^{\circ}C$, плотностью $3,97\text{ г/см}^3$, высокой прочностью, теплостойкостью, химической стойкостью, износостойкостью, диэлектрическими свойствами. Сырьем для получения чистого оксида алюминия являются бокситы, содержащие от 50 до 100 % Al_2O_3 . Эта керамика широко применяется для изготовления инструмента, деталей двигателей внутреннего сгорания, высокотемпературных печей, керамических

подшипников, тиглей для плавки металлов, сопел, в приборостроении и электротехнике.

Керамика из оксида циркония ZrO_2 , характеризуется низкой теплопроводностью, высокой прочностью, высокой температурой плавления $2677\text{ }^\circ\text{C}$, плотностью $5,56\text{ г/см}^3$. Поэтому она используется для работы при высоких температурах до $2200\text{ }^\circ\text{C}$. Из нее изготавливают тигли для плавки металлов, тепловою изоляцию печей и реакторов, теплозащитные покрытия на металлах, детали двигателей внутреннего сгорания. Недостатками этой керамики является низкая стойкость к резкой смене температур и высокая стоимость.

Керамика из оксида магния MgO имеет высокую температуру плавления $2800\text{ }^\circ\text{C}$, плотность $3,58\text{ г/см}^3$, обладает стойкостью к действию основных шлаков различных металлов. Поэтому применяется для изготовления тиглей и футеровки печей. Недостаток оксида магния – летучесть при высоких температурах, низкая термическая стойкость.

Керамика из оксида бериллия BeO характеризуется высокой теплопроводностью и термостойкостью, температурой плавления $2580\text{ }^\circ\text{C}$, плотностью $3,03\text{ г/см}^3$, низкой прочностью, хорошо рассеивает ионизирующее излучение и замедляет тепловые нейтроны. Поэтому используется в конструкции ядерных реакторов и для изготовления тиглей для плавки металлов. Недостатками этой керамики является высокая стоимость и токсичность.

Карбид кремния SiC обладает высокой твердостью, прочностью, химической стойкостью, жаростойкостью до $1800\text{ }^\circ\text{C}$, температурой плавления $2600\text{ }^\circ\text{C}$, плотностью $3,2\text{ г/см}^3$. Применяется в качестве абразивного материала, защитного покрытия графита, деталей двигателей внутреннего сгорания, нагревательных стержней (рис. 5.10).

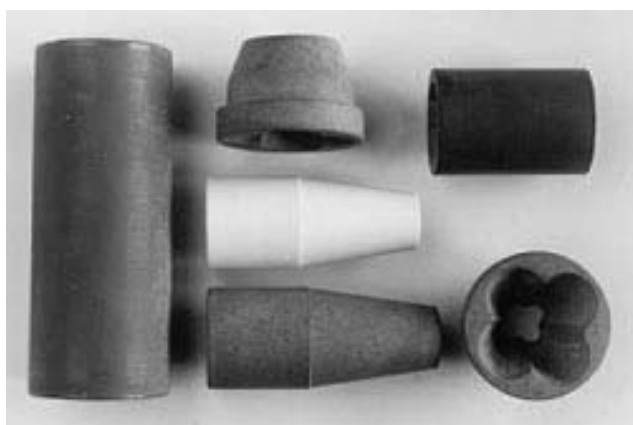


Рис. 5.10. Сопла для газосварочных аппаратов из керамики на основе карбида

Нитрид кремния Si_3N_4 характеризуется высокой прочностью, жаропрочностью, износостойкостью, жаростойкостью до $1800\text{ }^\circ\text{C}$,

плотностью $3,2 \text{ г/см}^3$. Применяется для деталей двигателей внутреннего сгорания.

Бориды тугоплавких металлов (TiB_2 , ZrB_2) характеризуются высокой твердостью, износостойкостью, обладают металлическими свойствами, очень высокой температурой плавления. Их используют в качестве износостойких и защитных покрытий. ZrB_2 используют для изготовления термопар, работающих в среде расплавленных металлов.

Одним из основных недостатков керамики является ее хрупкость, так как для распространения трещины в керамическом материале расходуется энергии в тысячу раз меньше, чем в металлах. Снижения хрупкости добиваются путем введением в состав диоксида циркония, армирования керамики волокнами из хрома, никеля, ниобия, вольфрама. Применяется также специальная технология формирования в структуре микротрещин (рис. 5.11).

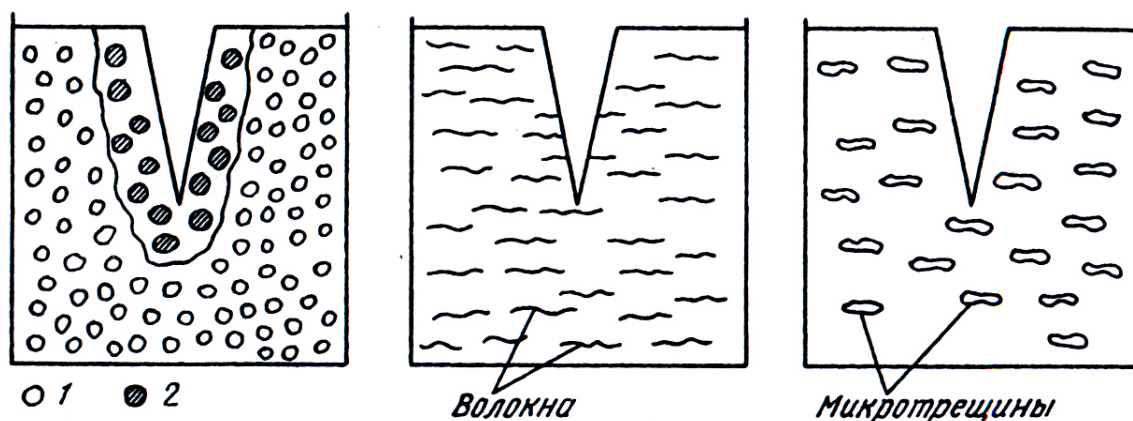


Рис. 5.11. Схема упрочнения конструкционной керамики включениями ZrO_2 (а), волокнами (б) и мелкими трещинами (в): 1 – тетрагональный ZrO_2 ; 2 – моноклинный ZrO_2

Первый способ основан на том, что в диоксиде циркония ZrO_2 под давлением происходит полиморфное превращение тетрагональной кристаллической структуры в моноклинную, имеющую на 3-5% больший объем. Расширяясь, зерна ZrO_2 сжимают трещину, и она теряет способность к распространению. Второй способ состоит в создании композиционного материала. Введенные в керамику волокна встречают распространяющуюся трещину и останавливают ее рост. Третий способ состоит в том, что с помощью специальных технологий весь керамический материал пронизывают микротрещинами. При встрече основной трещины с микротрещиной угол в острие трещины возрастает, происходит затупление трещины, и она дальше не распространяется.

Керамика в двигателях. Конструкционная керамика допускает применение более высоких температур по сравнению с металлом и поэтому является перспективным материалом для двигателей внутреннего сгорания и газотурбинных двигателей. Помимо более высокого КПД двигателей за счет повышения рабочей температуры преимуществом керамики является низкая плотность и теплопроводность, повышенная термо- и износостойкость. Кроме того, при ее использовании снижаются или отпадают расходы на систему охлаждения.

Вместе с тем следует отметить, что в технологии изготовления керамических двигателей остается ряд нерешенных проблем. К ним, прежде всего, относятся проблемы обеспечения надежности, стойкости к термическим ударам, разработки методов соединения керамических деталей с металлическими и пластмассовыми.

Наиболее эффективно применение керамики для изготовления дизельных адиабатных поршневых двигателей, имеющих керамическую изоляцию, и высокотемпературных газотурбинных двигателей. Компания «Cummin Engine» (США) освоила производство



Рис. 5.12. Детали двигателя на основе оксидной керамики

двигателя грузовика с плазменными покрытиями из ZrO_2 , нанесенными на днище поршня, внутреннюю поверхность цилиндра, впускные и выпускные каналы. Экономия топлива на 100 км пути составила более 30 %. Фирма «Isuzu» (Япония) сообщила об успешной разработке керамического двигателя, работающего на бензине и дизельном топливе (рис. 5.12).

Двигатель развивает скорость до 150 км/ч, коэффициент полноты сгорания топлива на 30-50 % выше, чем у обычных двигателей, а масса на 30 % меньше.

Режущий керамический инструмент. Режущая керамика характеризуется высокой твердостью, в том числе при нагреве, износостойкостью, химической инертностью к большинству металлов в процессе резания. По комплексу этих свойств керамика существенно превосходит традиционные режущие материалы – быстрорежущие стали и твердые сплавы.

Для изготовления режущего инструмента применяют керамику на основе оксида циркония, карбидов и нитридов титана, а также нитрида бора и нитрида кремния.

Режущие керамические пластины используются для оснащения различных фрез, токарных резцов, специальных инструментов.

5.3. Композиционные материалы

Основным классом материалов, удовлетворяющим таким жестким, часто противоречащим друг другу требованиям, как обеспечение минимальной массы конструкции, максимальной прочности, жесткости, надежности и долговечности при работе в тяжелых условиях нагружения, в том числе при высоких температурах и в агрессивных средах, являются *композиционные материалы (композиты)*.

Композиты эффективно конкурируют с такими конструкционными материалами, как алюминий, титан, сталь. К отраслям, активно использующим композиционные материалы и являющимся заказчиками для разработки и производства новых материалов и изделий из них, относятся авиация, космонавтика, наземный транспорт, химическое машиностроение, медицина. Композиты используются для производства автомобилей, объектов железнодорожного транспорта, самолетов, ракет, судов, подводных лодок, трубопроводов, стволов артиллерийских орудий. Материалы, разработка которых первоначально осуществлялась по заказам военных ведомств, внедрены во многих отраслях гражданской промышленности.

Как правило, стоимость композиционных материалов очень высока, что связано со сложностью технологических процессов их производства, высокой ценой используемых компонентов. Однако следует подчеркнуть возможность экономии при производстве сложных конструкций за счет уменьшения количества технологических разъемов, уменьшения количества деталей, сокращения числа сборочных операций. Трудоемкость производства изделий из композиционных материалов можно снизить в 1,5-2 раза по сравнению с металлическими аналогами.

Композиты представляют собой гетерофазные системы, состоящие из двух и более разнородных компонентов, имеющих границы раздела между ними. Компонент, непрерывный по всему объему материала, обеспечивающий его монолитность, называется *матрицей* или связующим. Компоненты, распределенные в матрице, называются *наполнителями*.

По типу матрицы различают композиционные материалы на полимерной, металлической и керамической основе. Матричный материал более вязкий и обеспечивает перераспределение действующей нагрузки по объему, защиту наполнителя от воздействия внешней окружающей среды, определяет электрические и теплофизические свойства, стойкость к старению и технологические свойства композита. Наполнители в композиционные материалы вводят с целью улучшения механических, теплофизических, электрических, магнитных и других свойств. В качестве наполнителей используют твердые, жидкие и газообразные вещества органического и неорганического происхождения.

В зависимости от характера взаимодействия с материалом матрицы наполнители подразделяют на инертные и активные упрочняющие. Механизм взаимодействия матрицы с наполнителем определяется химической природой этих материалов и состоянием поверхности наполнителя. Наибольший эффект усиления достигается при возникновении между наполнителем и материалом матрицы химических связей или значительного адгезионного взаимодействия. Наполнители, способные к такому взаимодействию с матрицей, называются активными. Инертными называются наполнители, не способные к этому взаимодействию. Последние применяют для облегчения переработки или снижения стоимости изделий.

По виду и структуре наполнителя композиты делятся на *дисперсно-упрочненные, упрочненные волокнами, слоистые и объемно-армированные* (рис. 5.13).

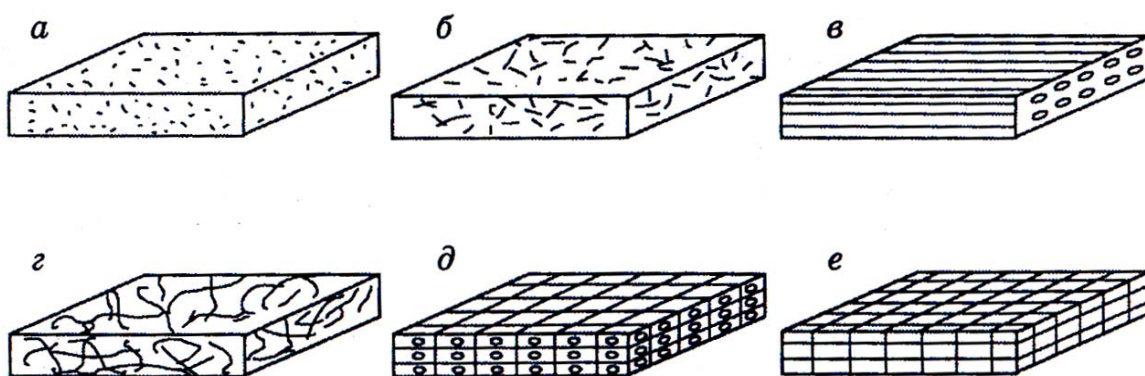


Рис. 5.13. Схема упрочнения композитов: а – дисперсными наполнителями; б – дискретными волокнами; в – однонаправленными волокнами; г – хаотически распределенными волокнами; д – слоистыми наполнителями; е – объемно-армированными волокнами

В качестве *дисперсных наполнителей* широкое применение получили: сульфатная целлюлоза, графит, диоксид кремния, силикаты алюминия, кальция, магния, порошки металлов и сплавов. Некоторые металлические наполнители придают композитам специфические свойства. Например, железо и его сплавы – ферромагнитные; чешуйки алюминия, никеля, серебра – низкую газо- и паропроницаемость; свинца, кадмия, вольфрама – защитную способность при воздействии излучений высоких энергий. Дисперсно-упрочненные композиционные материалы с равномерно распределенным в объеме материала наполнителем обладают изотропностью свойств, т.е. одинаковыми свойствами во всех направлениях.

В композиционных материалах *волокнистыми наполнителями* служат углеродные, борные, синтетические, стеклянные и др. волокна, нитевидные кристаллы тугоплавких соединений (карбида кремния, оксида алюминия и др.) или металлическая проволока (стальная, вольфрамовая и др.). Упрочненные волокнами материалы анизотропны, кроме случая хаотического расположения волокон. Упрочняющий эффект при наполнении волокнами диаметром 3...12 мкм сказывается уже при их длине, равной 2...4 мм, благодаря взаимному переплетению и снижению напряжений в связующем. С увеличением длины волокон увеличиваются прочность и ударная вязкость. Свойства материала зависят от состава компонентов, количественного соотношения и прочности связи между ними. Для металлических композиционных материалов прочная связь между волокном и матрицей достигается благодаря их взаимодействию. Связь между компонентами в композиционных материалах на неметаллической основе осуществляется с помощью адгезии.

Из *слоистых наполнителей* применяются: бумага (для получения гетинакса); стеклоткань, углеграфитная ткань (в различного рода текстолитах). Встречаются композиты, в которых слоистым наполнителем являются алюминиевые, титановые, медные, никелевые и кобальтовые листы и фольги, а слоями, определяющими специальные свойства и применение, – керамика, интерметаллидные соединения или другие металлы. Слоистые материалы отличаются анизотропией свойств – имеют высокую прочность при растяжении вдоль слоев армирующего наполнителя и низкую в перпендикулярном направлении. Этот недостаток отсутствует у объемно-армированных материалов.

Объемно-армированные материалы имеют сложное строение с различным расположением наполнителей. Наполнителями служат те же материалы, что и в волокнистых композитах.

Существуют полиматричные и полиармированные композиционные материалы. *Полиматричные* материалы имеют комбинированные матрицы, состоящие из чередующихся слоев матриц с различным химическим составом. *Полиармированные* материалы имеют одновременно упрочнители различной формы или одной формы, но разного химического состава. Например, полимерная матрица с дисперсным и волокнистым упрочнителем или полимерная матрица, упрочненная одновременно двумя видами волокон.

Различные сочетания матричного материала и наполнителя позволяют получать гибридные композиты с широким диапазоном характеристик, чего невозможно достичь на металлах и сплавах. Композиты выгодно отличаются от металлических сплавов своими удельными характеристиками: удельной прочностью σ_v/ρ и удельным модулем упругости E/ρ (рис. 5.14).

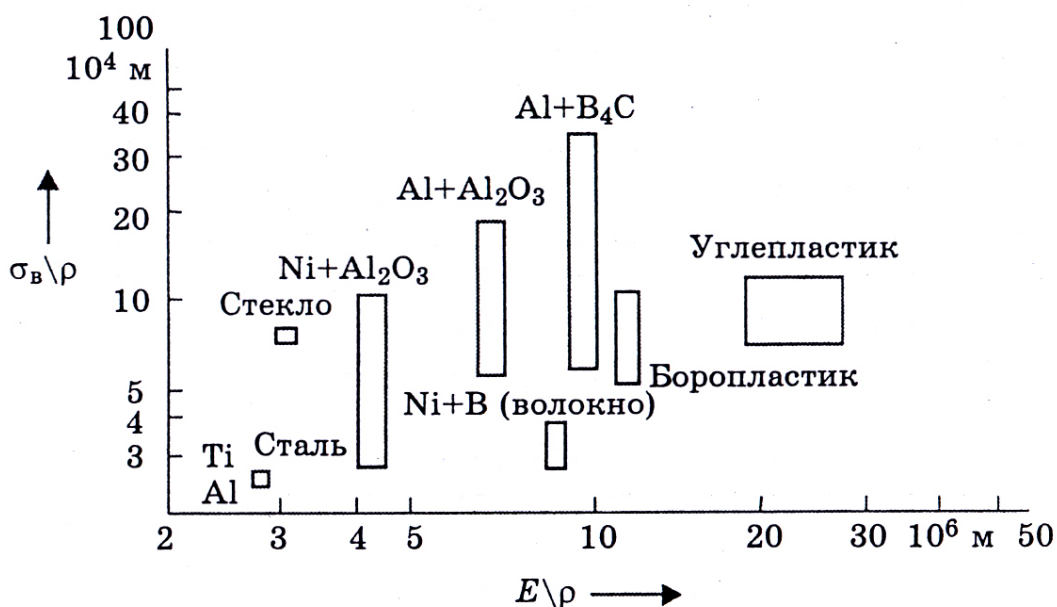


Рис. 5.14. Удельные характеристики композитов (ρ – плотность материала)

Композиты на основе полимерной матрицы обеспечивают работоспособность изделий при температурах до 200 °С, металлокомпозиты на основе алюминия и магния, армированные углеродными, борными и другими волокнами – до 400...500 °С. Более высокие допустимые температуры имеют композиты на основе титана и никеля. Керамические композиты на основе карбидов или нитридов кремния могут работать при температурах до 2000 °С.

Особенностью композитов является удачное сочетание высокой прочности с низкой плотностью и высокой химической стойкостью.

Кроме того, в композитах зачастую в 10... 100 раз ниже скорость распространения усталостных трещин, что обеспечивает большую долговечность изделий.

Рассмотрим лишь некоторые композиты применяемые в промышленности.

Спеченная алюминиевая пудра (САП) является характерным представителем дисперсноупрочненных композиционных материалов. САП состоит из алюминиевой матрицы, упрочненной дисперсными частицами оксида алюминия. Алюминиевый порошок получают распылением расплавленного металла с последующим измельчением в шаровых мельницах до размера около 1 мкм в присутствии кислорода. С увеличением длительности помола пудра становится мельче, и в ней повышается содержание оксида алюминия. Дальнейшая технология производства изделий и полуфабрикатов из САП включает холодное прессование, предварительное спекание, горячее прессование, прокатку или выдавливание спеченной алюминиевой заготовки в форме готовых изделий, которые можно подвергать дополнительной термической обработке.

Сплавы типа САП удовлетворительно деформируются в горячем состоянии, а сплавы с 6-9 % Al_2O_3 – и при комнатной температуре. Из них холодным волочением можно получить фольгу толщиной до 0,03 мм. Эти материалы хорошо обрабатываются резанием и обладают высокой коррозионной стойкостью. Марки САП, применяемые в России, содержат 6—23 % Al_2O_3 . Различают САП-1 с содержанием 6-9 %, САП-2 с 9-13 % и САП-3 с 13-18 % Al_2O_3 . С увеличением содержания Al_2O_3 повышаются прочность, твердость, жаропрочность САП, но уменьшается пластичность. Высокая прочность САП обусловлена большой дисперсностью оксидной фазы, малым расстоянием между ее частицами – механизм упрочнения дисперсными частицами. Нерастворимость в алюминии и отсутствие склонности к коагуляции мелкодисперсных частиц Al_2O_3 обеспечивает стабильность и высокую прочность при температурах до 500 °С. Даже при температуре 500 °С они имеют σ_b не менее 60-110 МПа.

Сплавы типа САП применяют в авиационной технике для изготовления деталей с высокой удельной прочностью и коррозионной стойкостью, работающих при температурах до 300-500 °С. Из них изготавливают штоки поршней, лопатки компрессоров, оболочки тепловыделяющих элементов и трубы теплообменников.

Твердые сплавы. Металлокерамическими твердыми сплавами называют смесь порошков тугоплавких соединений (керамическая составляющая) и металла (металлическая составляющая),

спрессованную в изделие необходимой формы и спеченную при высоких температурах. Металл играет роль связки между частицами керамики, обеспечивающей некоторую пластичность материала. В качестве связки используется кобальт. Основная составляющая – карбиды вольфрама, титана и тантала.

В зависимости от состава карбидной основы, твердые сплавы подразделяют на вольфрамовые (например, ВК6, ВК8), титанвольфрамовые материалы (например, Т15К6), титантанталвольфрамовые (например, ТТ7К12). Благодаря высокой твердости, износостойкости и теплостойкости они применяются для изготовления режущего и штампового инструмента, инструмента для бурения скважин.

Недостатком твердых сплавов является повышенная дефицитность исходного вольфрамового сырья – основного компонента, определяющего их повышенные физико-механические характеристики. Поэтому перспективно использование безвольфрамовых твердых сплавов. Это материалы на основе карбида титана или карбонитрида титана с никель-молибденовой связкой (например, КТС-2). Безвольфрамовые твердые сплавы хорошо работают в условиях абразивного износа, особенно в окислительных средах, но они более хрупкие, чем другие твердые сплавы, и имеют меньшую прочность при изгибе.

Углепластики – композиционные полимерные материалы, армированные наполнителями из углеродных волокон. Матрицей в углепластике могут быть терморезактивные синтетические смолы (эпоксидные, фенольные, полиэфирные, полиимидные) или термопласты (полиамиды, поликарбонаты, полисульфоны, полиэфирсы). Наполнители – углеродные нити, жгуты, ленты, ткани, маты, короткие рубленые волокна.



Наибольшее значение имеют углепластики на основе непрерывных высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон (УП-ВП, УП-ВМ). Они характеризуются низкой плотностью, высокой прочностью, высоким модулем упругости, вибропрочностью, повышенной химической и радиационной стойкостью, теплопроводностью, практически нулевым коэффициентом

Рис. 5.15. Узел работы конвейерной линии, собранный из деталей УП-ВП

линейного расширения и содержат до 60 об. % углеродных волокон.

Углепластики используются как конструкционные материалы в авиакосмической технике, автомобилестроении, судостроении, машиностроении, медицинской технике (рис. 5.15). Однако при конструировании изделий из волокнистых углепластиков необходимо обеспечить преимущественную ориентацию армирующих волокон в направлении действия максимальных нагрузок.

Композиционные материалы с никелевой матрицей используются в качестве жаропрочных. При этом главная задача их создания – повышение рабочей температуры до 1000-1200 °С. В качестве наполнителя могут быть использованы как мелкодисперсные порошки, так и волокна. В качестве упрочняющей фазы в дисперсно-упрочненном композиционном материале на основе никеля и его сплавов используются диоксиды тория ThO_2 и диоксиды гафния HfO_2 . Оксид тория ThO_2 в количестве до 2 % наиболее эффективен для упрочнения никеля и нихрома (композит ВДУ-1, ТД-никель, DS-никель, ТД-нихром). Из-за токсичности оксида тория его часто заменяют оксидом гафния HfO_2 в композите ВДУ-2 (98% Ni, 2% HfO_2), что приводит к существенному снижению жаропрочности. Композиты на основе никеля предназначены в основном для работы при температурах выше 1000 °С. Характеристики длительной прочности при этих температурах выше у композитов с матрицей из легированного никеля, однако при



Рис. 5.16. Лопатки газовых турбин из никелевого композита

температурах до 800 °С более высоким временным сопротивлением обладают композиты на основе никелевых сплавов типа ТД-нихром (80% Ni, 20% Cr, упрочненный 2 % ThO_2).

Более широко применяется упрочнение жаропрочных никелевых сплавов металлической проволокой. И одним из лучших металлических упрочнителей, способных обеспечить высокие показатели прочности при высоких температурах, является вольфрамовая проволока. Так, введение в сплав никеля с хромом вольфрамовой проволоки в количестве от 40 до 70 %, позволяет повысить его жаропрочность при

1100 °С в 2 раза и выше (с 75 МПа до 130 – 250 МПа). Возможно также упрочнение молибденовой проволокой. Перспективными упрочнителями для никелевых сплавов являются нитевидные кристаллы оксида алюминия, карбида и нитрида кремния, углеродные волокна.

Композиционные материалы на основе никеля и его сплавов применяются, главным образом, в авиационной и космической технике для изготовления лопаток газовых турбин, камер сгорания, теплозащитных панелей, а также сосудов и трубопроводов, работающих при высоких температурах в агрессивных средах (рис. 5.16).

Композиционные материалы с борными волокнами широко используются в авиации и ракетно-космической технике. Бор мало разупрочняется с повышением температуры, поэтому композиционные

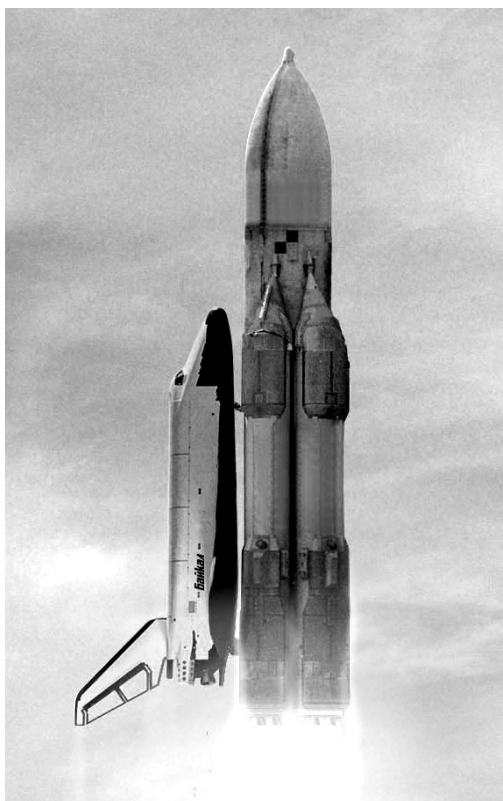


Рис. 5.17. Запуск многоразовой космической системы «Энергия – Буран»

материалы, армированные борными волокнами, сохраняют высокую прочность до 400 – 500 °С. Промышленное применение нашел материал ВКА-1, содержащий 50 об. % непрерывных высокопрочных и высокомодульных волокон бора в матрице алюминия. По модулю упругости и временному сопротивлению в интервале 20 – 500 °С он превосходит все стандартные алюминиевые сплавы, в том числе высокопрочные (В95), и сплавы, специально предназначенные для работы при высоких температурах (АК4-1). Высокая демпфирующая способность материала обеспечивает вибропрочность изготовленных из него конструкций.

Детали из боропластика и бороалюминия, несмотря на высокую стоимость, применяют такие крупные фирмы США, как "Боинг", "Дженерал Дайнемикс".

Из них изготавливают горизонтальные и вертикальные стабилизаторы, рули, элементы хвостового оперения, лонжероны, лопасти винтов, обшивку крыльев и др.

Расчеты показали, что замена сплава В95 на титановый сплав при изготовлении лонжерона крыла самолета с подкрепляющими

элементами из ВКА-1 увеличивает его жесткость на 45 % и дает экономию в массе около 42 %.

Использование композиционных материалов с борными волокнами для изготовления крупных деталей для космических кораблей "Аполлон", "Спейс Шаттл" позволило уменьшить их массу. Так применение композитов в конструкции космического корабля «Спейс Шаттл» позволило снизить его массу на 1402 кг, в том числе за счет боропластика – на 410 кг и боралюминия – на 82 кг. Такая экономия массы позволила уменьшить затраты на вывод корабля на орбиту на несколько миллионов долларов, что заранее окупает затраты на стоимость элементов конструкции из этих материалов.

Детали из композиционных материалов широко использовались при разработке космического аппарата «Буран» в последнем космическом проекте СССР (рис. 5.17).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материаловедение служит для решения задач рационального выбора материала для конкретного изделия, работающего в определенных условиях современного производства. Нередко эти условия являются очень специфичными: низкие или высокие температуры, агрессивные химические среды, знакопеременные циклические нагрузки, особые условия трения и т.д. Часто материалы работают в условиях одновременного воздействия нескольких факторов. Поэтому при выборе материала в первую очередь требуется всесторонне рассмотреть условия его работы с учетом влияния наиболее важных факторов.

Важнейшим этапом выбора материала должен быть процесс определения комплекса необходимых свойств материала, обеспечивающих надежную и долговечную работу конструкций, машин и оборудования в заданных условиях эксплуатации. Так как конструкционные материалы характеризуются механическими, физико-химическими и технологическими свойствами, то рассматривать необходимо всю гамму свойств, особенно если в конструкции должны работать разные материалы.

Выбор материала для конкретного применения должен основываться также на стоимости рассматриваемых материалов с учетом экономической рациональности.

Использование при выборе материалов, ранее хорошо зарекомендовавших себя в подобных конструкциях и изделиях из аналогичного материала, вполне оправдано, но может привести к отказу от совершенствования конструкций и изделий. Для целого ряда изделий новой техники, особенно специального назначения, оказывается необходимым разрабатывать принципиально новые материалы с более высоким комплексом свойств, ранее недоступным у серийных материалов.

Для установления сложной взаимосвязи между химическим составом, технологией получения материала, его структурой и свойствами в настоящее время используются научные исследования и эксперименты с применением моделирования условий эксплуатации изделия, в том числе с помощью компьютерных программ. Оптимизация многофакторных технологий проводится с учетом современных производственных возможностей.

Наука о металлах все ближе подходит к тому состоянию, когда можно будет с помощью компьютерных систем прогнозировать и рассчитывать с достаточной точностью свойства новых уникальных металлических сплавов, пластмасс и в первую очередь, композиционных материалов.